



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC**

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS DE HIERRO CON
LIGANDOS BISIMIDOILPIRIDINA
PARA LA POLIMERIZACIÓN DE
OLEFINAS**

Antonio Marcos Naz Lucena

Sevilla 2016



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC**

**COMPLEJOS DE HIERRO CON
LIGANDOS BISIMIDOILPIRIDINA
PARA LA POLIMERIZACIÓN DE
OLEFINAS**

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor en Química

Fdo.: Antonio Marcos Naz Lucena

Los Directores:

Fdo.: Juan Cámpora Pérez

Fdo: Pilar Palma Ramírez

***A mi esposa, Blanca
A mis hijos Gonzalo y Marco
A mis padres***

Yo siempre le cuento a mi alumnado que una investigación científica es un camino duro, lleno de buenos y malos momentos, que tiene un principio pero uno no sabe cuándo acabará. Les digo que “hacer Ciencia” no es un trabajo, sino una vocación, porque el dinero que se gana, es lo que menos importa. Ellos entonces me preguntan, ¿porqué hay personas que se dedican a investigar?. Yo tardeo en contestar; me miran a los ojos y en ellos ven emoción, emoción y deseo por enfrentarme a retos científicos diseñados o reacciones químicas inesperadas.

Realmente es difícil de explicar, pero sí tengo claro que siempre mereció, merece y merecerá la pena volver a repetir esta experiencia, porque sabes, que como investigador estas aportando un pequeño grano de arena en la mejora de la sociedad y eres realmente historia dentro de esa palabra tan grande que es “Ciencia”. ¿Y si les hablo del tiempo que he tardado?...Einstein dijo que el tiempo es relativo y como he dicho al principio, lo importante es que todo lo que se empieza, tenga un final y sea útil, como lo es el rayo de luz que sale del Sol y tarda unos minutos en llegar a la Tierra para iluminarnos. Ni la luz es instantánea ¿verdad?.

También les digo a mis alumnos, que la Ciencia se construye gracias al trabajo de los que nos preceden. Les encanta escuchar la frase “A hombros de gigantes”. Porque realmente cuando uno acaba una Tesis como ésta, se encuentra en la cúspide de una gran pirámide dividida en varias secciones. En esas secciones he tenido grandes gigantes sobre los que me he apoyado. En la base dicha pirámide están las dos principales personas que me han ayudado a terminar este camino tan largo, el Dr. Juan Cámpora y la Dra Pilar Palma. Y digo personas, porque para mí son más que mentores de investigación. Ellos han sabido comprender mi situación en mis dos etapas y han sabido orientarme. Por eso están en el pie de la pirámide, porque son la auténtica base de este gran trabajo. A continuación están los compañeros y compañeras de batalla que han trabajado conmigo en la época “Repsol”, en especial a Manolo que fue quien me enseñó y que a pesar de la distancia siempre ha estado ayudándonos en nuestros avances, y sin olvidarme de Giuseppe de mi estancia en Milán. El siguiente escalón son los que han trabajado en el día a día conmigo, aquellos que ven como no te sale nada o no tienes ganas de escribir y te da un apoyo emocional impagable para seguir, los que te ofrecen una conversación de horas y horas sobre química que te permite encontrar la solución, o los que te ayudan con el papeleo y la burocracia necesaria. Son tantos y tantas de mi primera etapa y en este último año, que es imposible nombrarlos a todos. Sólo quiero mencionar a Antonio, a Carlos, a Mati y sobre todo a mi gran amigo Miguel, que precede en mi pirámide a mi penúltimo apoyo, el de mi familia: mis tíos, mis sobrinos, mis primas, mis abuelos que siempre han estado tan orgullosos de lo que hacía, mi hermano y mis padres que gracias a ellos soy lo que soy y sobre todo soy como soy. Yo que soy educador de adolescentes, valoro lo difícil que es criar hoy en día auténticas personas como mi hermano y yo. Son “auténticos gigantes” como padres en una sociedad como la actual.

Finalmente, no pongo más escalones por debajo. Conmigo, en la cúspide una auténtica coautora en esta Tesis, la que me ha apoyado día a día, mes a mes y año a año para llegar al final. La que ha sacrificado tanto tiempo de su vida a que yo lograra cumplir este sueño. La que ha soportado mis malos momentos y me ha levantado para seguir; en definitiva la que ha entendido que acabar un trabajo como éste es el mayor y mejor ejemplo para nuestros hijos, y que merece la pena, a pesar de las horas que no hemos disfrutado juntos, mi pareja, Blanca.

GRACIAS A TODOS

INDICE

INDICE

| | |
|--|-----------|
| Abreviaturas empleadas..... | 1 |
| Consideraciones generales..... | 5 |
| INTRODUCCIÓN..... | 9 |
| A) DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS: BREVE RESEÑA HISTÓRICA..... | 11 |
| A.1) Catalizadores heterogéneos de Polimerización..... | 11 |
| A.2) Catalizadores de polimerización homogéneos..... | 14 |
| A.2.1) Catalizadores metalocénicos..... | 14 |
| A.2.2) Catalizadores no metalocénicos..... | 19 |
| B) CATALIZADORES DE HIERRO EN LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS..... | 29 |
| B.1) El elemento hierro en catálisis..... | 29 |
| B.2) Primeros catalizadores de hierro en polimerización de olefinas..... | 31 |
| B.3) Complejos de hierro con ligandos BIP..... | 35 |
| B.3.1) Síntesis de ligandos BIP..... | 35 |
| B.3.2) Complejos con ligandos BIP..... | 39 |
| B.3.3) Polimerización de olefinas catalizada por complejos de hierro con ligandos BIP..... | 42 |
| C) ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN PARAMAGNÉTICOS..... | 47 |
| D) BIBLIOGRAFÍA..... | 65 |

| | |
|--|------------|
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 71 |
| PARTE I: SCREENING DE CATALIZADORES DE HIERRO CON LIGANDOS BIP PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO..... | 73 |
| [I.1.] SÍNTESIS DE LIGANDOS BIP Y DE SUS COMPLEJOS DERIVADOS..... | 73 |
| 1. Síntesis de ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP)..... | 73 |
| 1.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos..... | 74 |
| 1.2. Síntesis de ligandos BIP no simétricos..... | 76 |
| 1.3. Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP..... | 78 |
| 1.4. Modificación del anillo central de los ligandos BIP..... | 81 |
| 2. Síntesis y caracterización de los complejos de hierro y cobalto basados en ligandos BIP..... | 84 |
| 2.1. Síntesis directa de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ desde los correspondientes ligandos..... | 84 |
| 2.2. Caracterización de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$. | |
| a) Aspectos Estructurales..... | 88 |
| b) Propiedades magnéticas, espectros electrónicos y vibracionales..... | 91 |
| c) Espectros de resonancia magnética nuclear..... | 93 |
| 2.3. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ por métodos "plantilla"..... | 100 |
| 2.4. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP..... | 107 |
| 2.5. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ | 112 |
| [I.2.] ESTUDIOS SOBRE LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO. DESARROLLO DE UN SISTEMA CATALÍTICO DUAL $\text{FeCl}_2(\text{BIP})/\text{METALOCENO}$..... | 113 |
| 1. Selección de los catalizadores de hierro..... | 116 |
| a) Influencia de los grupos arilo del ligando BIP..... | 121 |
| b) Efectos de la modificación del anillo de piridina y de las cadenas α -imina..... | 121 |
| c) Otras consideraciones..... | 127 |
| 2. Catalizadores Duales Fe(BIP)-metaloceno para la producción de polímeros bimodales..... | 129 |

| | |
|--|-----|
| PARTE II: ESTUDIO DEL FENÓMENO DE ESTEREOISOMERÍA DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS BIP | 133 |
| [II.1.] INTRODUCCIÓN..... | 133 |
| [II.2.] ISOMERÍA ROTACIONAL EN 2,6-BIS(IMIDOIL)PIRIDINAS (BIP)..... | 137 |
| [II.3.] ATROPOISOMERÍA DE LOS COMPLEJOS DE Fe-BIP: ESTABILIDAD RELATIVA E INTERCONVERSIÓN..... | 145 |
| [II.4.] ASIGNACIÓN DE LA ESTRUCTURA A LOS ISÓMEROS..... | 156 |
| [II.5.] MECANISMO DEL PROCESO DE GIRO..... | 160 |
| [II.6.] MODELOS COMPUTACIONALES DE LA ISOMERÍA <i>syn-anti</i> | 163 |
| [II.7.] POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO..... | 167 |
| [II.8.] BIBLIOGRAFÍA..... | 172 |

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

| | |
|---|-----|
| CONSIDERACIONES GENERALES | 177 |
| [III].1. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS $\text{FeCl}_2\text{THF}_{1,5} / \text{FeCl}_2 \text{DME}$ | 179 |
| [III].2. SÍNTESIS DE LIGANDOS 2,6-BIS(IMIDOIL)PIRIDINA (BIP)..... | 181 |
| 2.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos..... | 181 |
| 2.2. Síntesis de ligandos BIP no simétricos: Método doble condensación..... | 186 |
| 2.3. Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP..... | 191 |
| 2.4. Modificación de los sustituyentes α -imino (tipo silóxido)..... | 194 |
| a) Preparación de ω -siloxihaloalcanos..... | 196 |
| b) Preparación de ligandos BIP..... | 199 |
| c) Desprotección de L32 y L34 para preparar L37 | 202 |
| 2.5. Modificación del anillo central de los ligandos BIP..... | 203 |
| [III].3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y COBALTO BASADOS EN LIGANDOS BIP..... | 209 |
| 3.1. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP simétricamente sustituidos..... | 209 |
| 3.2. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP no simétricos con Ar Ar' *..... | 211 |

| | |
|---|------------|
| 3.3. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino distintos de Me..... | 212 |
| 3.4. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino funcionalizados..... | 213 |
| 3.5. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP modificados en el anillo central de piridina..... | 214 |
| 3.6. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura simétrica por métodos "plantilla"..... | 217 |
| 3.7. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura no simétrica por métodos "plantilla"..... | 220 |
| 3.8. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP: Síntesis de complejos $\text{FeCl}_3(\text{BIP})$ | 224 |
| 3.9. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP y ligandos catecolato..... | 225 |
| 3.10. Reducción de complejo catecolato $\text{Fe}(\text{tetraclorocatecolato})(\text{BIP})$ | 227 |
| 3.11. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ | 228 |
| [III].4. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS CON DIFERENTE PROPORCIÓN DE ISÓMEROS..... | 229 |
| [III].5.-PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO (Parte I de Resultados y Discusión)..... | 229 |
| [III].6. PROCEDIMIENTO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO. (Parte II de Resultados y Discusión)..... | 231 |
| [III].7. ESTUDIOS CINÉTICOS..... | 232 |
| [III].8. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS..... | 232 |
| TABLAS DE DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS..... | 233 |
| TABLAS DE RMN..... | 239 |
| [III].9. BIBLIOGRAFÍA..... | 246 |
| CONCLUSIONES..... | 250 |

ABREVIATURAS

Abreviaturas empleadas

a) Abreviaturas generales

| | |
|-------------------|---|
| | indicador de la hapticidad de un ligando |
| Me | metilo, $-\text{CH}_3$ |
| ⁱ Pr | isopropilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| ⁿ Pr | <i>n</i> -propilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| Ph | fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| ^t Bu | <i>terc</i> -butilo, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
| ⁿ Bu | <i>n</i> -butilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| Et | etilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| Mes | mesitilo, 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_2$ |
| R | alquilo |
| Ar | arilo |
| Cp | Ciclopentadienilo |
| Benc. | Bencilo $-\text{CH}_2\text{Ph}$ |
| Neof. | Neofilo $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{Ph}$ |
| Alilo | $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Py | piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ |
| Tf | Triflato |
| THF | tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ |
| Et ₂ O | éter etílico (dietil-éter), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ |
| DMAP | 4-dimetilaminopiridina $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$ |
| DME (dme) | dimetoxietano |
| LDA | Diisopropilamida de litio |
| MAO | metilaluminoxano |
| MMAO | metilaluminoxano modificado |
| TIBA | triisobutilaluminio |
| LDPE | polietileno de baja densidad |
| HDPE | polietileno de alta densidad |
| ins. | insoluble |
| inact. | inactivo |
| | frecuencia de tensión de un enlace (cm^{-1}) |

Abreviaturas

| | |
|----------|--|
| IR | infrarrojo |
| μ | momento magnético |
| m.B | magnetón de Bohr |
| ORTEP | tipo de representación de datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program) |
| Lig. | Ligando |
| T. reac. | Tiempo de reacción |
| Rto. | Rendimiento |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| TsOH | Ácido <i>p</i> -toluensulfónico |
| h | hora |
| p. ej. | Por ejemplo |

b) Abreviaturas para resonancia magnética nuclear (RMN)

| | |
|---------------|---|
| | desplazamiento químico (en ppm) |
| ppm | partes por millón |
| s | singlete |
| sa | singlete ancho |
| d | doblete |
| t | triplete |
| c | cuartete |
| q | quintete |
| sept | septete |
| m | multiplete |
| ${}^n J_{AB}$ | constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados n enlaces |
| (ar) | señales correspondiente a átomos de los arilos enlazados a la imina |
| (Ph) | señales correspondiente a átomos de los arilos de los grupos neófilo y bencilo. |

CONSIDERACIONES GENERALES

En el pasado, se emplearon términos como "Edad de Piedra, Edad del Fuego, Edad de los Metales..." para describir diferentes etapas de la historia en función de los materiales que los seres humanos han usado para sobrevivir y mejorar sus condiciones de vida. Se podría decir que en la actualidad nos encontramos inmersos en una "edad del plástico", una época marcada por el desarrollo de polímeros artificiales diseñados para poseer propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas y ópticas que nos permitan usarlos en innumerables funciones y destinados a sustituir materiales cuya extracción del medio natural no resulta sostenible. Entre los plásticos, las poliolefinas ocupan un papel central, y el más común de esos polímeros es el polietileno, material que la Industria Química produce en escala de millones de toneladas cada año.¹

Los plásticos poliolefínicos aparecen en la década de 1950, tras el descubrimiento de los catalizadores heterogéneos de polimerización por Karl Ziegler.² Sin embargo, no es hasta treinta años más tarde cuando se introducen en la industria los catalizadores homogéneos de tipo metalocénico, que poseen grandes ventajas para su aplicación práctica.³ El desarrollo de nuevos catalizadores industriales es un proceso complejo, en el cual se podrían distinguir tres fases principales. En la primera de ellas, se aborda el desarrollo a escala de laboratorio de un catalizador que sea capaz de producir

el polímero que se desea. Esta fase incluye una etapa de muestreo o “*screening*” en la que se realizan de manera sistemática modificaciones en la estructura del catalizador y se estudia el efecto que tales modificaciones ejercen sobre su actividad catalítica y la estructura del polímero obtenido. Una vez se determinan las modificaciones necesarias para lograr los parámetros deseados, se pasa a una segunda fase en la cual se desarrollan las características técnicas del proceso para su aplicación a una escala industrial. La tercera abarcaría la resolución de los problemas asociados a la introducción del producto en el comercio.

La presente Tesis surge de la colaboración realizada entre nuestro grupo de investigación y la empresa REPSOL-YPF durante de la década del 2000. El objetivo del proyecto era el desarrollo de un nuevo proceso para la producción de polietileno con un uso específico, la fabricación de conducciones adecuadas para alojar cables eléctricos. Para ello, se concibió un nuevo tipo de catalizador homogéneo dual, es decir, constituido por dos componentes catalíticos, cada uno de los cuales da lugar a un polímero diferente. Uno de los componentes era un catalizador de tipo metalocénico, y el otro era un catalizador de hierro con ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina, del tipo que poco antes habían descrito Brookhart y Gibson de manera independiente.⁴ La combinación de ambos polímeros da lugar a un material poliolefínico compuesto, dotado de las propiedades deseadas. Nuestra contribución al proyecto se centró en el desarrollo del segundo componente, cuyas propiedades (actividad, tipo de polímero generado) se ajustaron de manera precisa para que fuesen la contrapartida exacta de las del catalizador metalocénico. La presente Memoria describe los principales aspectos de los trabajos que condujeron al resultado deseado, los cuales han sido protegidos en una patente internacional.⁵ Se incluyen también los resultados de otras investigaciones conectadas con la anterior, que, sin formar parte del mismo proyecto tecnológico, produjeron resultados científicamente relevantes para el campo de los catalizadores de polimerización de olefinas. Estas investigaciones paralelas abordaron el desarrollo de catalizadores que presentan sustituyentes en el anillo central heterocíclico del ligando, el estudio de la atropoisomería en los catalizadores que presentan motivos de sustitución no simétricos en los grupos arilo de las funciones imina y el impacto de este tipo de isomería en la polimerización estereoselectiva del propileno.

La Tesis está formada por un único capítulo, el cual consta de dos partes diferenciadas. En la primera parte se abordan los aspectos sintéticos de la fase de *screening* de ligandos de tipo BIP y sus complejos derivados. En nuestros laboratorios se ha realizado su síntesis y caracterización a través de distintas rutas y en las plantas piloto de la empresa REPSOL se han realizado las pruebas de polimerización que han ido seleccionando el catalizador obtenido. Una vez determinado cual/es eran los catalizadores adecuados, se abordó el aumento de escala del catalizador. Se describen asimismo algunos de los principales estudios sobre la actividad de los catalizadores. Una gran parte de estos estudios fueron llevados a cabo en la compañía REPSOL, de manera independiente al presente trabajo, pero debido a la estrecha relación de ambas partes del desarrollo tecnológico, aportamos una descripción de las principales conclusiones de este estudio, el cual resulta esencial para proporcionar una visión completa del desarrollo y de la lógica interna del proyecto.

En la segunda parte se presenta un estudio completo del fenómeno de estereoisomería detectado cuando los ligandos BIP poseen sustituyentes diferentes en las posiciones orto de los anillos aromáticos (N-arilos). La necesidad de llevar a cabo este estudio surgió de manera natural durante el estudio sistemático de nuevos catalizadores por RMN. Aunque la aparición de isomería geométrica podría haber sido predicha desde un principio, cuando abordamos el proyecto no existían precedentes al respecto, ya que la naturaleza paramagnética de los catalizadores disuadía a muchos investigadores de estudiar los espectros de este tipo de complejos. El esclarecimiento del comportamiento espectroscópico de los complejos que presentan una sustitución no simétrica absorbió una parte importante de nuestros esfuerzos, y contribuyó de manera significativa al resultado final del proyecto aportándole una nueva dimensión de interés tanto tecnológico como académico.

La Tesis comienza con una Introducción General donde se hace una breve reseña histórica de los catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas, seguida de revisión bibliográfica más detallada sobre los catalizadores de Fe con ligandos BIP, e incluye una descripción de los aspectos esenciales que resultan imprescindibles para abordar el estudio de los espectros de RMN de los complejos paramagnéticos. La última sección de la Tesis es la dedicada a los Materiales y Métodos Experimentales.

Las referencias bibliográficas se han añadido de manera independiente a cada sección, apareciendo a al final de cada una de ellas.

Debido al gran número de compuestos contenidos en la memoria, no hemos considerado oportuno preparar una ficha con la relación completa de fórmulas y códigos, ya que sería poco práctica. En general, hemos procurado que las claves de los compuestos faciliten su identificación (por ejemplo, **Lnn** se refiere al ligando **L**, número **nn**, y **Cnn** denota el correspondiente complejo con FeCl₂). En general para una rápida referencia a las estructuras de los diferentes compuestos, recomendamos consultar las tablas de caracterización en la sección “Materiales y Métodos Experimentales”.

-
- 1 a) Whiteley, K. S., *Polyethylene*, en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online. DOI: 10.1002/14356007.a21_487.pub2 b) Strong, A. B. *Plastics, Materials and Processing*. Pearson-Prentice Hall, 2006.
 - 2 G. Wilke, *Karl Ziegler – The Last Alchemist*, en *Ziegler Catalysis, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*. G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Britzinger, eds. Springer, 1995.
 - 3 *Metallocene-Based Polyolefins, Preparation, Properties and Technology*. J. Scheirs, y W. Kaminsky, eds. Wiley, 1999.
 - 4 a) Small B. L.; Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143. b) Britovsek G. J. P.; Gibson V.; McTavish S. J.; Solan G. A.; White A. J. P.; Williams D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 848.
 - 5 López M.; Martín C.; Prieto O.; Sancho J.; Cámpora J.; Palma P.; Naz A. M.; Pérez C. M. Patente EP2003166, fecha de prioridad 17/12/2008.

INTRODUCCIÓN

A) DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS: BREVE RESEÑA HISTÓRICA.¹

Las poliolefinas son polímeros artificiales basados en monómeros olefínicos sencillos, como el etileno o el propileno, que la industria petroquímica produce en grandes cantidades a partir del petróleo. Para llevar a cabo el encadenamiento de estos monómeros, es necesario el uso de catalizadores desarrollados específicamente con este fin. La evolución de la tecnología de catalizadores de polimerización de olefinas a lo largo de la segunda mitad siglo XX ha permitido el desarrollo de un gran mercado de polímeros poliolefínicos, que son los miembros principales de la gran familia de materiales que de manera coloquial se conocen como "plásticos". En las últimas décadas se ha producido una aceleración muy notable en el desarrollo de dichos catalizadores tanto desde un punto de vista teórico como tecnológico.

A.1) Catalizadores heterogéneos de Polimerización.

La primera variante del polietileno con uso práctico fue el polietileno de baja densidad (LDPE). El LDPE fue descubierto en la compañía británica ICI (Imperial Chemical Industries) hacia 1935, y este descubrimiento fue de gran importancia en los primeros pasos de la electrónica durante los años de la II Guerra Mundial por sus excelentes propiedades como aislante eléctrico. Es un material de aspecto céreo que se produce cuando el etileno se somete a presiones y temperaturas muy elevadas (unos 250 °C y más de 2000 atmósferas). La producción del LDPE precisa instalaciones muy costosas, y sus usos son muy limitados debido a su baja resistencia mecánica. En la década de 1950 se descubrieron los primeros catalizadores de polimerización de olefinas, capaces de polimerizar el etileno, el propileno y otras olefinas bajo condiciones de presión y temperatura moderadas. Cuando estudiaba la reacción de los alquilos de aluminio con etileno, el investigador alemán Karl Ziegler observó de manera fortuita que, en ocasiones, el resultado de la reacción era diferente del habitual, produciéndose una cantidad muy significativa de buteno. Al investigar la causa, descubrió que las pequeñas cantidades de sales de níquel que se formaban en la limpieza de los reactores de acero en los que se llevaba a cabo la reacción, reaccionaban con los alquilos de aluminio produciendo un catalizador muy efectivo el cual dimeriza el etileno para dar buteno,² un

fenómeno que se ha venido a conocer como “efecto níquel”.³ Ziegler estudió diversos sistemas catalíticos basados en la interacción de los derivados organoaluminicos con compuestos de los metales de transición. La combinación del TiCl_4 con un alquilo de aluminio (AlMe_3 , AlEt_3 , AlClMe_2 ...) da lugar a un tipo de catalizador que, en lugar de dimerizar, polimeriza el etileno formando polietileno. A diferencia del LDPE, que está constituido por cadenas ramificadas, este nuevo material contiene cadenas polímeras lineales de elevado peso molecular, y presenta una mayor densidad (polietileno de alta densidad o HDPE) por lo que tiene una resistencia mecánica muy superior, apropiada para muchos y diversos usos. Poco después, el italiano Giulio Natta observó que los catalizadores descubiertos por Ziegler polimerizan también el propileno.⁴ Bajo determinadas condiciones, este monómero se polimeriza de manera estereoselectiva, dando lugar a un polímero dotado de propiedades mecánicas superiores, el polipropileno isotáctico.

Los catalizadores estudiados por Ziegler y Natta son sólidos inorgánicos formados por sales reducidas de Ti, en cuya superficie tiene lugar la polimerización, y son por tanto catalizadores de tipo heterogéneo. Desde 1955 hasta la actualidad, se han desarrollado sucesivos perfeccionamientos, tales como la adición de bases de Lewis, que mejoran la estereoselectividad del proceso de polimerización y la distribución de pesos moleculares, o la introducción de cloruro de magnesio como soporte para el catalizador. Estos avances históricos se presentan de manera resumida en la Figura 1.

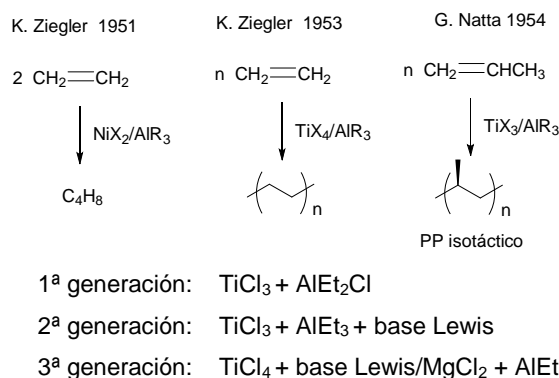
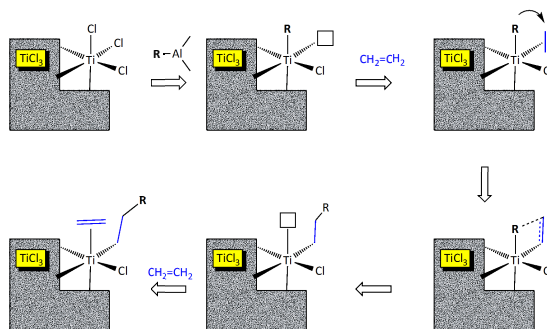


Figura 1. Desarrollo de los catalizadores comerciales de Ziegler-Natta.

Aproximadamente al mismo tiempo que se desarrollaban las aplicaciones comerciales de los catalizadores de Ziegler-Natta, la compañía Phillips desarrollaba otro tipo de catalizador heterogéneo para la polimerización del etileno, basado en este caso en óxido de cromo inmovilizado sobre un soporte compuesto por sílice y alúmina.⁵ Bajo las condiciones del proceso, el cromo se reduce formando una especie activa, cuya naturaleza es aún objeto de debate.⁶

El estudio del mecanismo a través del cual operan los catalizadores de polimerización se ve complicado por el hecho de que en los catalizadores heterogéneos existen múltiples tipos de centros activos, cuya caracterización se encontraba fuera del alcance de las técnicas disponibles en los años centrales del Siglo XX. En 1964, E. J. Arlman and P. Cossee propusieron el mecanismo que se muestra en el Esquema 1, el cual permite explicar los principales hechos observados hasta aquel momento.⁷ Estos autores postularon la formación de cadenas orgánicas directamente enlazadas a los átomos metálicos de la superficie del catalizador sólido. Además de la cadena orgánica, es necesario que en los centros activos exista una vacante de coordinación a la cual pueda acceder la molécula de olefina mediante una interacción π . La migración del grupo alquilo sobre la olefina coordinada al metal tiene como resultado la inserción de esta última en el enlace M—C, con el consiguiente aumento de longitud de la cadena en dos unidades de carbono. Al mismo tiempo, el proceso de inserción genera una nueva vacante de coordinación, lo cual permite que el proceso se repita un número indefinido de veces y se formen moléculas polímeras de alto peso molecular.



Esquema 1. Mecanismo de Cossee-Arlman para la polimerización del etileno

A.2) Catalizadores homogéneos de Polimerización.

Como hemos mencionado en la sección anterior, las técnicas disponibles hacia la mitad del Siglo XX no permitían el estudio directo de los mecanismos de reacción que operan en los sistemas heterogéneos, como los de Ziegler-Natta, o el catalizador de Phillips. Por esta razón, algunos investigadores volvieron su atención hacia los compuestos organometálicos, cuya química se comenzaba a desarrollar por aquella época, como un modelo más adecuado para estudiar los procesos de polimerización de olefinas. El propio Natta, en Italia, y D. S. Breslow, en el centro de investigación de la compañía británica Hercules, centraron su trabajo en los sistemas de tipo metalocénico (Figura 2), cuya estructura y propiedades habían sido revelados recientemente por los estudios de Wilkinson, Cotton y Fischer.⁸

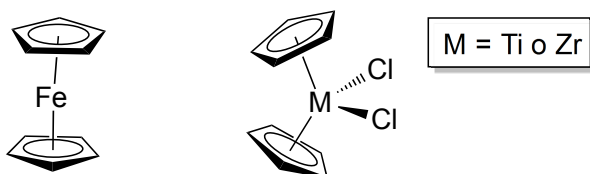


Figura 2. Metalocenos: Izquierda, ferroceno (investigado por Wilkinson, Cotton y Fischer); Derecha, metalocenos de elementos grupo 4 (cloruro de titanoceno, cloruro de circonoceno). Las propiedades del cloruro de titanoceno como catalizador de polimerización fueron investigadas por Natta y Breslow.

A.2.1) Catalizadores metalocénicos.

Los estudios de Natta⁹ y de Breslow¹⁰ se centraron en el cloruro de titanoceno. Estos investigadores observaron que dicho complejo reacciona con alquilos de aluminio como el AlEt_3 o el AlClEt_2 , originando sistemas catalíticos solubles capaces de polimerizar el etileno, si bien con actividades muy inferiores a las de los sistemas heterogéneos. Estos sistemas no eran capaces de polimerizar el propileno.

Hacia 1973, Reichert y Meyer descubrieron que la actividad catalítica de estos sistemas se incrementa de manera muy notable en presencia de pequeñas cantidades de agua.¹¹ Breslow y Long estudiaron en detalle el efecto del agua (el apelativo "*water effect*" con el que en su momento se conoció el fenómeno seguía la tradición del "*nickel effect*" de Ziegler), y lo atribuyeron a los productos de la hidrólisis del alquilo de aluminio, los alumoxanos.¹² En 1983, Kaminsky y Sinn introdujeron el uso del metilalumoxano (MAO).¹³ El MAO es un agente activante muy poderoso que, en combinación con los catalizadores metalocénicos, en particular los de circonio (cloruro de circonoceno y sus derivados), da lugar a catalizadores muy activos, los cuales superan incluso los mejores catalizadores heterogéneos comerciales.

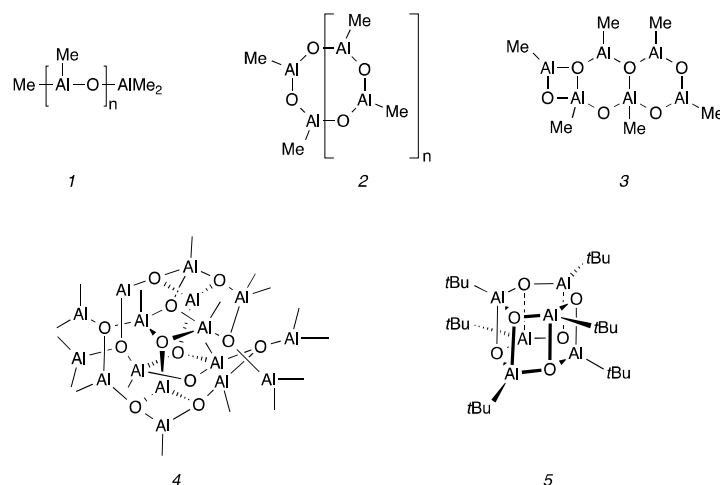


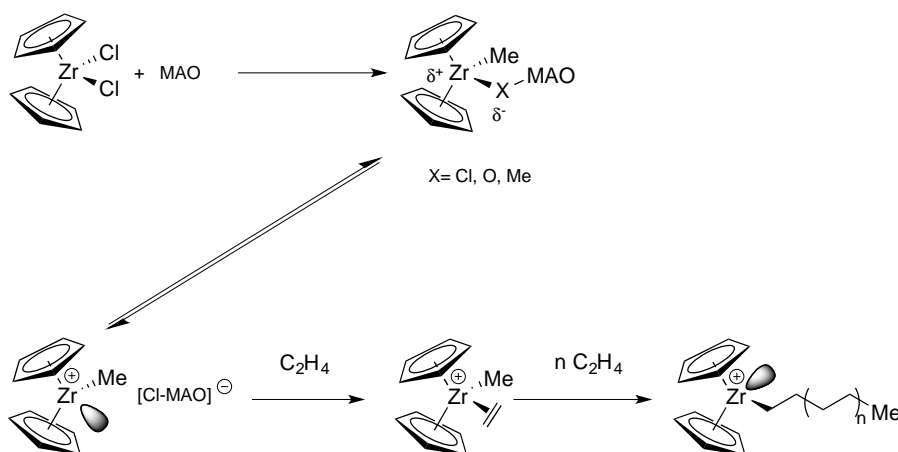
Figura 3. Posibles estructuras del MAO y otros aluminoxanos.

Los aluminoxanos son compuestos orgánicos que contienen subunidades $[-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-]$ (Figura 3).¹⁴ En concreto, el MAO es una sustancia polímera u oligómera de composición $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$. Los valores típicos de n en el que se obtiene por la hidrólisis controlada del AlMe_3 se encuentran entre 5 y 20. Aunque el MAO ha sido objeto de numerosas investigaciones, su estructura continua siendo mal conocida. Se han propuesto varias posibilidades, entre las cuales se encuentran estructuras lineales (1), cíclicas (2) o bidimensionales (3). Por otro lado, se ha logrado determinar la estructura de algunos aluminoxanos que contienen grupos R voluminosos,¹⁵ las cuales poseen una estructura semejante a una jaula (5). Inspirado en este último resultado, Sinn¹⁶ ha

sugerido que el MAO posee la estructura tridimensional 4, cuya fórmula, $[Al_4O_3(CH_3)_6]_4$, está de acuerdo con la composición asignada a esta sustancia por investigadores de la compañía Abermarle sobre la base de estudios de RMN.¹⁷

El MAO tiene algunos inconvenientes: es poco soluble en disolventes hidrocarbonados alifáticos, y sus disoluciones se deterioran con el tiempo. Se conocen otros aluminoxanos más solubles que se obtienen por la hidrólisis del trietilaluminio o el tri(isobutil)aluminio, pero estos compuestos no son agentes activantes tan eficaces como el MAO. La compañía Akzo-Nobel ha desarrollado una variante del MAO (MAO modificado, MMAO) que se obtiene por la hidrólisis de una mezcla de trimetil y triisobutilaluminio, la cual es más soluble que el MAO convencional y presenta una estabilidad térmica mejorada, al tiempo que mantiene su capacidad como agente activador.

Se piensa que, en líneas generales, la función del MAO como agente activador es cualitativamente similar a la de otros alquilos de aluminio. Como se muestra en el Esquema 2, ésta implica diferentes acciones: 1) como agente alquilante, intercambia los ligandos haluro presentes en el precursor catalítico por CH_3 , generando enlaces metal-carbono reactivos y 2) actúa también como un ácido de Lewis, arrancando un ligando aniónico del metal, generando así la vacante necesaria para que el monómero pueda acceder al centro metálico. Se piensa que una de las razones por las cuales el MAO es particularmente eficaz es que el tamaño del anión que resulta del proceso de abstracción del ligando es muy voluminoso, lo cual dificulta que dicho anión pueda interaccionar con el complejo catiónico, en competición con el monómero. Dicho de otro modo, la causa principal por la cual los alquilos de aluminio convencionales no activan de manera eficaz los metallocenos se encuentra en la formación de pares iónicos de contacto, que se comportan como "especies durmientes" o temporalmente inactivas.^{18,19} Además, el MAO y otros agentes activadores actúan eliminando las trazas de aguas y otras impurezas que son perjudiciales para el proceso de polimerización.

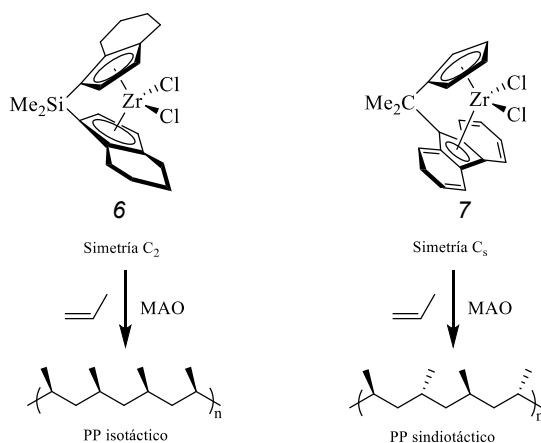


Esquema 2. Sistema metaloceno/MAO

Una diferencia fundamental entre los catalizadores heterogéneos y los de tipo molecular es que la actividad catalítica de estos últimos suele ser desempeñada por una única especie química, cuyo centro activo se encuentra perfectamente definido. Eso permite controlar mejor las propiedades del catalizador y, a través de éste, la estructura y propiedades del producto. La estructura de los catalizadores puede ser diseñada de antemano y, al menos en teoría, este diseño se puede adaptar de manera racional para producir polímeros cuya estructura y propiedades se ajusten a los requerimientos de la aplicación práctica. Por ejemplo, sabemos que el peso molecular de los polímeros se incrementa al aumentar el tamaño de los sustituyentes presentes en los ligandos ciclopentadienilo de los metalocenos, ya que el mayor impedimento estérico dificulta el proceso de terminación de la cadena a través de reacciones de eliminación de hidrógenos β . Sin duda, uno de los hitos más relevantes, no solo en el campo de los catalizadores de polimerización de olefinas, sino en el de la catálisis homogénea en general, fue la síntesis racional de catalizadores de polimerización estereoselectivos. Como mencionamos anteriormente, Natta descubrió que los catalizadores de polimerización heterogéneos son capaces de polimerizar el propileno con un cierto grado de estereoselectividad, originando polímeros con carácter isotáctico predominante. En los catalizadores heterogéneos, la propia cadena polímera enlazada al metal es responsable del estereocontrol de la polimerización, ya que el centro asimétrico que se genera en cada inserción migratoria de propileno dirige la estereoquímica de la inserción en la siguiente (*chain end control*). Sin embargo, la síntesis de catalizadores moleculares

permite diseñar el centro activo de tal manera que la geometría de los ligandos que rodean al metal sea el principal factor en el control de la estereoselectividad de la inserción del monómero (*enantiomorphic site control*).

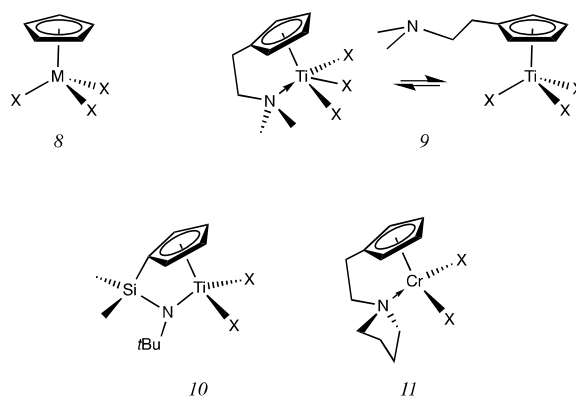
A mediados de la década de 1980, J. A. Ewen²⁰ y H. H. Britzinger²¹ diseñaron nuevos derivados metalocénicos en los que un puente enlaza ambas unidades de ciclopentadienilo (*ansa-metalocenos*), de tal manera que se genera un entorno de geometría rígida alrededor del centro metálico, el cual dirige la estereoselectividad de la inserción del monómero (Esquema 3). Cuando el metaloceno presenta simetría C_2 (6), la influencia estérica de los ligandos determina que dichas inserciones favorezcan siempre la generación de una misma configuración en los centros quirales de la cadena polímera, de tal modo que el polímero que resulta es isotáctico. La potencia del concepto de estereocontrol a través de la configuración del centro activo se sustancia en la posibilidad de diseñar catalizadores capaces de imponer otras configuraciones a la cadena polímera, las cuales no son accesibles a través del mecanismo de control por final de cadena que opera en los catalizadores heterogéneos. Así, Ewen demostró que el catalizador 7, en el que el puente *ansa* conecta un ligando Cp y otro de tipo fluorenilo produce un polipropileno predominantemente sindiotáctico.²² El diseño de nuevas arquitecturas moleculares ha permitido acceder a otros tipos de polipropilenos con estereoquímicas bien definidas, como polipropileno hemi-isotáctico o los polímeros iso/sindiotácticos en estereobloque.²³



Esquema 3

A.2.2) Catalizadores de polimerización no metallocénicos.

Durante la década de 1990, el foco de atención se desplazó hacia nuevos tipos de catalizadores de polimerización con estructuras diferentes de las de los metallocenos. En parte, este interés se debía a la necesidad de eludir problemas de propiedad intelectual, ya que un gran número de metallocenos del grupo 4 se habían protegido con patentes. No obstante, existía también una clara percepción de que otros posibles diseños, y sobre todo, otros metales diferentes de los del grupo 4 podrían aportar contribuciones muy sustanciales al campo.²⁴ Entre los desarrollos más destacables en este campo, merece la pena citar los complejos monociclopentadienílicos de los elementos del Grupo 4 con geometría de tipo “taburete de piano” (8, Esquema 4). Este tipo de complejos son poco activos, pero cuando se modifica el grupo Cp conectándolo a un segundo grupo donador a través de un fragmento espaciador, se obtienen complejos que dan lugar a catalizadores mucho más activos. En estos compuestos, el grupo donador puede interactuar con el metal, aunque sea de forma reversible, como ocurre en el caso del complejo 9, en el que dicha función es un grupo donador relativamente bueno, el NMe₂.²⁵ La mejora en la actividad catalítica se atribuye a la capacidad coordinativa del fragmento donador, el cual parece mejorar la estabilidad térmica y química de la especie activa. Cuando se sustituye el grupo nitrogenado por una función éter, menos donadora, la actividad de los catalizadores se reduce de manera considerable.²⁶ La inclusión de un fragmento donador de tipo aniónico en la cadena lateral como, por ejemplo, una unidad amido $-N(R)^-$ hace que la coordinación de dicho fragmento al átomo central tenga carácter permanente, incluso cuando se introduce un cierto grado de tensión estructural, como ocurre en el complejo 10. Los catalizadores de titanio o circonio que contienen este tipo de ligandos Cp modificados con un grupo donador adicional se conocen como *catalizadores de geometría constreñida*, o CGC. Este tipo de catalizadores, y en particular los que presentan la estructura de tipo 10 han atraído un interés considerable debido a que son objeto de explotación industrial.²⁷ La estructura relativamente poco congestionada del centro activo les confiere elevada reactividad y la capacidad de incorporar olefinas de mayor tamaño que el etileno. Cuando el complejo 10 se activa con MAO, se genera un catalizador muy eficaz para la copolimerización del etileno y 1-hexeno.²⁸



Esquema 4. Catalizadores no metalocénicos basados en elementos de los grupos 4 y 6.

Del mismo modo que el estudio de los catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta condujo al desarrollo de los catalizadores homogéneos basados en los elementos del grupo 4, la investigación de los catalizadores Phillips o el desarrollado por Union Carbide (similar al de Phillips, salvo que en este caso la fuente de Cr que se soporta sobre SiO_2 no es CrO_3 sino cromoceno, CrCp_2) apunta a los elementos del grupo 6, en particular el Cr, como base para un nuevo grupo de catalizadores moleculares. Sin embargo, la mayor dificultad que presenta la síntesis y caracterización de los complejos organometálicos de Cr, con frecuencia paramagnéticos, demoró el desarrollo de los catalizadores homogéneos de Cr hasta bien entrada la década de 1980.²⁹ Como en el caso de los derivados del grupo 4, los primeros catalizadores homogéneos bien definidos basados en Cr contenían ligandos ciclopentadienilo. Por ejemplo, Jolly describió el complejo *11*, el cual cataliza la polimerización del etileno con elevada actividad.³⁰ Se han desarrollado numerosos catalizadores de polimerización basados en Cr, tanto en los estados de oxidación III como II. En general, además del ligando Cp es necesaria la presencia de un grupo donador adicional, cuya ausencia conduce a actividades muy bajas. Aunque en general se piensa que en los catalizadores heterogéneos industriales el Cr se reduce hasta el estado divalente, los estudios en fase homogénea favorecen el estado trivalente, que da lugar a los catalizadores con mayores actividades en la polimerización del etileno.³¹

Uno de los objetivos principales en polimerización de olefinas es lograr que el catalizador produzca polímeros de alto peso molecular. Para ello, es necesario que la barrera de energía del proceso de inserción de monómero, que permite el crecimiento de

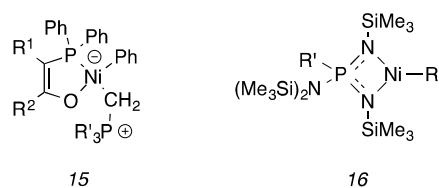
la cadena, sea pequeña en comparación con la de la etapa de eliminación de hidrógeno en β , que es la responsable de la terminación de la misma. Cuando la barrera de energía para la terminación de cadena se encuentra a menos de 3 Kcal/mol por encima de la correspondiente a la inserción del monómero, el catalizador producirá productos de bajo peso molecular u oligómeros.³² Esto precisamente es lo que ocurre cuando nos desplazamos desde los metales del grupo 4 hacia los últimos grupos de las series de transición, ya que el proceso de eliminación de hidrógeno en β se hace progresivamente más fácil.³³ Esto permite explicar que el *efecto níquel* produzca los productos más ligeros (butenos, o dímeros de etileno) y no polímeros. Con objeto de investigar las posibilidades de la oligomerización catalítica de olefinas, Wilke generó nuevos catalizadores de níquel haciendo interaccionar diferentes sales y complejos sencillos de níquel con alquilos de aluminio, y estudió su interacción con diversas olefinas, como el *n*-buteno o el propileno.³⁴ En este último caso se obtienen mezclas de dímeros isómeros (hexenos, 2-metilpentenos y 2,3-dimetilbutenos). Wilke encontró que la proporción en la que se obtienen estos productos se puede controlar modificando el catalizador con fosfinas terciarias. Este descubrimiento constituye el fundamento de la tecnología Dimersol, desarrollada en el Instituto Francés del Petróleo, por medio de la cual se producen alquenos C_6 que son muy importantes para aumentar el octanaje de las gasolinas o como aditivos plastificantes para polímeros.

Inspirado en estos conceptos, Keim desarrolló durante la década de 1970 un nuevo tipo de catalizadores de níquel (12, Esquema 5) estabilizados por medio de ligandos quelatantes híbridos P,O, los cuales convierten el etileno en una mezcla de oligómeros de mayor peso molecular con una gran selectividad hacia las olefinas lineales con el doble enlace olefínico situado en el extremo de la cadena (α -olefinas). La elevadísima selectividad de estos catalizadores (>99 % de cadenas lineales, de las cuales el 98 % son α -olefinas) y sus actividades relativamente elevadas (hasta 6000 moles de etileno convertido por mol de Ni) permitieron su uso como base del proceso SHOP (Shell Higher Olefin Process). En este proceso, el etileno se convierte en α -olefinas, las cuales se transforman después en diversos productos que contienen cadenas alquílicas, tales como lubricantes o tensioactivos (jabones y detergentes). El proceso SHOP constituye una de las aplicaciones más importantes de la Catálisis Homogénea en la industria química.

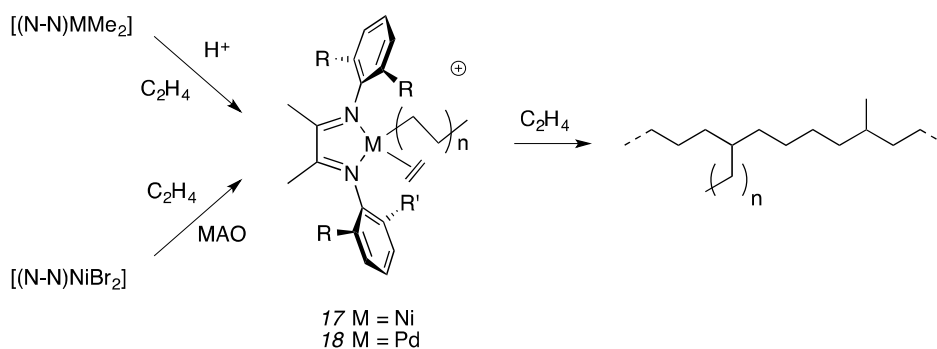
Aunque el ligando monodentado no forma parte de las especies de tipo 13, y por tanto no puede participar de forma activa en la regulación del peso molecular de los oligómeros, se observa que también ejerce una influencia importante, pues los complejos que contienen ligandos fosfina monodentados más voluminosos y menos básicos (p. ej., PPh_3) son más activos y dan lugar a productos de mayor peso molecular que los que presentan ligandos más pequeños y básicos, como la PMe_3 . El origen de esta influencia se encuentra en la diferente capacidad de dichos ligandos para abandonar la esfera de coordinación. Cuanto más fuertemente se coordina dicho ligando, menor será la concentración de las especies activas de tipo 13, haciendo que disminuya la velocidad de crecimiento de las cadenas y, con ello, la actividad del catalizador. Las especies 13 están en equilibrio con las que contienen el ligando fosfina (en el Esquema 5, las especies de tipo 14), que no poseen vacantes de coordinación y no pueden incorporar al monómero. Sin embargo, como se indica en la zona marcada como un recuadro, las especies 14 son susceptibles de experimentar la terminación de cadena por eliminación β .³⁵ En definitiva, el efecto del ligando monodentado es dificultar el crecimiento de la cadena mientras permite su terminación, reduciendo así el peso molecular de los productos y, en su conjunto, la actividad del sistema. Este efecto es tanto más marcado cuanto mayor es la capacidad de coordinación, y también aumenta si se aumenta la concentración del ligando monodentado añadiéndolo de manera deliberada al sistema.

Como cabría esperar, la eliminación del ligando monodentado del medio de reacción tiene el efecto contrario, aumentando la concentración de las especies activas (13) y con ello aumentando tanto la actividad del catalizador como el peso molecular de los productos. En la década de 1980, Klabunde observó que al reducir la concentración del ligando PR_3 por adición de un reactivo secuestrador, como el $\text{Ni}(\text{cod})_2$, los catalizadores de tipo SHOP llegan a producir polietileno de bajo peso molecular.³⁶ La sustitución de la fosfina monodentada por ligandos más lábiles, como la piridina, elimina la necesidad de añadir $\text{Ni}(\text{cod})_2$ o ácidos de Lewis. En estos mismos años, Ostoj-Starzewsky desarrolló un tipo de catalizadores en los que el ligando monodentado se sustituye por un iluro de fósforo (15).³⁷ Los complejos estabilizados por iluro son más activos que los catalizadores SHOP ($\text{TON} = 5 \times 10^4$), y a través de la modificación del ligando quelato pueden dar lugar a polietilenos con una amplia variedad de pesos moleculares y estructuras, aunque el mecanismo a través del cuál actúan y el papel del

iluro no llegaron a ser bien comprendidos. Merece también la pena citar los complejos de Ni 16, descritos también por Keim hacia la misma época.³⁸ Estos complejos actúan como catalizadores de un solo componente, y dan lugar a polietilenos altamente ramificados.³⁹



La última década del pasado siglo trajo consigo varios descubrimientos que marcaron profundamente el desarrollo del campo desde entonces hasta la actualidad. En 1995, Brookhart informa por primera vez acerca de los catalizadores de níquel y paladio estabilizados con ligandos de tipo α -diimina (Esquema 6).

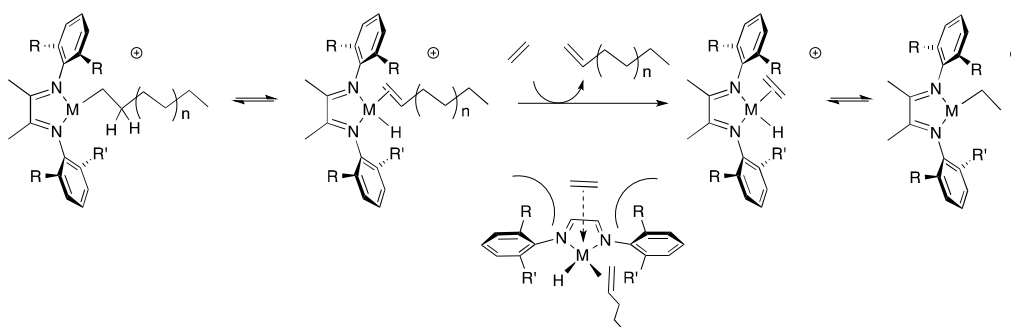


Esquema 6. Catalizadores α -diimina de Ni y Pd para la polimerización del etileno.

Como se puede ver, a diferencia de los catalizadores de níquel conocidos hasta ese momento, las especies responsables de la actividad en el sistema de Brookhart no contienen átomos donadores "blandos", y son catiónicas. La activación de los halocomplejos de α -diimina y níquel con MAO u otros polialumoxanos dan lugar a sistemas catalíticos que polimerizan el etileno con actividades que rivalizan con los derivados metalocénicos más activos, dando lugar a polietilenos ramificados de alto peso molecular. Las distribuciones de pesos moleculares son relativamente estrechas, como cabe esperar para catalizadores bien definidos de un solo centro activo. Los catalizadores α -diimina son muy versátiles. A través de cambios en la estructura del

ligando bidentado y de las condiciones experimentales de presión de etileno y temperatura, no solo es posible modificar de manera predecible el peso molecular del polímero, sino también el número y la topología de las ramas del polímero, de manera que a través de estos catalizadores es posible acceder a una amplísima gama de productos que van desde los oligómeros hasta polímeros de alto peso molecular, con estructuras que varían entre la casi estrictamente lineal hasta las moléculas hiperramificadas.⁴⁰

Una de las características más relevantes de los catalizadores α -diimina de Ni y Pd es la presencia de sustituyentes arilo voluminosos en los átomos de nitrógeno donadores del ligando diimina. Cuanto mayor es el tamaño de estos sustituyentes, mayor es el peso molecular del polímero producido por el catalizador. El control del peso molecular se debe a que los sustituyentes más voluminosos retardan el proceso de terminación de la cadena polímera, permitiéndole alcanzar mayor tamaño. Los detallados estudios realizados por Brookhart indican que la terminación de la cadena es en realidad un proceso bimolecular que implica tanto a la molécula catalítica activa como al monómero. Esta observación permite deducir que el proceso de terminación consiste en el *desplazamiento* de la cadena en crecimiento por una unidad de monómero, iniciando el crecimiento de una nueva cadena desde el principio. Este proceso se suele denominar *transferencia de la cadena al monómero*. Como se muestra en el Esquema 7, los sustituyentes situados en las posiciones *orto* de los grupos arilo se proyectan sobre las posiciones axiales del complejo plano-cuadrado, y dificultan el acceso de la molécula de etileno al centro metálico a lo largo de la trayectoria exigida para que tenga lugar el desplazamiento de la cadena.



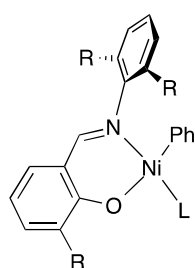
Esquema 7. Mecanismo del control del peso molecular con los catalizadores α -diimina.

Los catalizadores Ziegler-Natta, como la mayor parte de los catalizadores basados en complejos metálicos, producen polietilenos en esencia lineales, a menos que se copolimerice el etileno con olefinas más pesadas. La presencia de ramificaciones en la molécula es importante en los polietilenos comerciales, ya que reducen la cristalinidad del polímero y facilitan su procesado en las extrusoras mecánicas. Sin embargo, los catalizadores de polimerización de Ni y Pd producen de manera espontánea polietilenos ramificados, sin necesidad de introducir comonómeros. Esta es una característica potencialmente valiosa, ya que los comonómeros como el 1-hexeno son más costosos que el etileno y encarecen el producto. Como se puede ver en el Esquema 7, la aparición espontánea de ramificaciones se debe a que la eliminación de hidrógeno β es un proceso reversible. La reversa de la eliminación corresponde a la inserción migratoria del doble enlace en el enlace M-H, la cual puede ocurrir con igual regioselectividad (1,2), pero también a la inversa (2,1). Cuando ocurre de este último modo, el resultado es que el átomo metálico se mueve desde el átomo de carbono terminal (1) a su vecino (2). Si el proceso se repite un número n de veces, el metal se desplaza otros tantos átomos de carbono, y si en su nueva posición se produce la inserción de una nueva unidad de monómero, aparece una ramificación de tamaño C_n en la cadena. Este proceso, llamado "*chain running*" es más probable cuando los sustituyentes R presentan mayor volumen, ya que al ser de naturaleza puramente intramolecular, compite mejor con los procesos de crecimiento y transferencia de la cadena, que son intermoleculares. También es más acusado en los catalizadores de paladio que en los de níquel, debido a que la barrera de energía para la eliminación de hidrógeno β es algo mayor en este último caso.

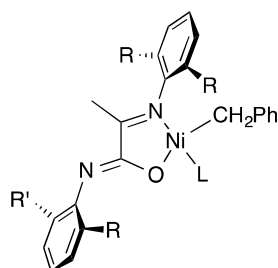
Una de las características más valiosas de los catalizadores basados en elementos de los últimos grupos de transición en comparación con los catalizadores clásicos de Ziegler-Natta o los metalocénicos es su mayor tolerancia a las sustancias polares. Por ejemplo, los catalizadores SHOP operan disueltos en un alcohol, lo que permite separar fácilmente las olefinas que se producen del medio de reacción.³⁴ Esta tolerancia se extiende a moléculas orgánicas que portan grupos funcionales polares, lo cual puede permitir llevar a cabo reacciones de polimerización de monómeros funcionalizados, o su copolimerización con monómeros importantes, como el etileno. Este último objetivo es particularmente difícil de alcanzar ya que, en general, los grupos funcionales polares interfieren con la polimerización, incluso cuando el centro metálico es poco oxofílico.⁴¹ Los trabajos de Klabunde en la década de 1980 pusieron ya de

manifiesto que los catalizadores SHOP no son capaces de copolimerizar el etileno con monómeros de importancia técnica, como los acrilatos, aunque sí incorporan monómeros polares "especiales", en los que la función polar se encuentra separada del doble enlace.³⁶ En 1996, Brookhart anunció que los catalizadores α -diimina de paladio copolimerizan el etileno con monómeros tales como el acrilato de metilo o la metilvinilcetona.⁴² Este descubrimiento alentó la búsqueda de nuevos tipos de catalizadores basados en los elementos del grupo 10, que mostrasen capacidades similares a las α -diiminas. La exposición de estos avances resultaría demasiado prolija para esta introducción,⁴³ por lo que solo mencionaremos algunos ejemplos relevantes. Entre ellos, se pueden destacar los catalizadores neutros de tipo salicilaldiminato, diseñado por Grubbs (19)⁴⁴ o los iminocarboxamidatos de Bazan (20).⁴⁵ Como los catalizadores SHOP, estos catalizadores neutros basados en Ni solo han tenido un éxito parcial en la copolimerización del etileno con monómeros polares, pero supusieron un avance indiscutible sobre los de tipo SHOP tanto por su mayor actividad catalítica como por su mayor control sobre el peso molecular del polietileno, que puede alcanzar valores muy altos. Hacia 2002, Pugh describió por primera vez un nuevo tipo de catalizador neutro, 21, basado esta vez en paladio, el cual contiene ligandos híbridos de tipo fosfinosulfonato. Estos catalizadores se han revelado como la opción más exitosa hasta el momento en lo que se refiere a la copolimerización de etileno con monómeros polares, logrando incorporar no solo acrilatos o éteres de enol (p. ej., acetato de vinilo, etc), sino otros más difíciles como el acrilonitrilo, o acrilamidas.⁴⁶

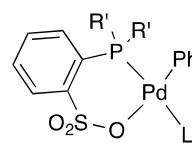
Resulta interesante observar que el diseño de los complejos 21 supone un regreso al diseño original de los catalizadores SHOP, ya que los fosfinosulfonatos, como los fosfinoenolatos, son ligandos híbridos de tipo P,O.



19

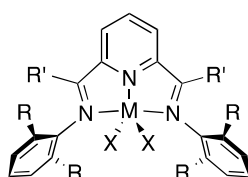


20



21

Los rápidos avances en el diseño de catalizadores de polimerización y oligomerización basados en Ni y Pd, y muy en particular las ideas de Brookhart sobre el uso de grupos donadores imino con sustituyentes voluminosos inspiraron el desarrollo de nuevos catalizadores basados en diferentes metales. El fragmento *N*-aril imino fue incorporado en una amplísima variedad de diseños de ligandos, que pueden funcionar con numerosos elementos de transición para formar catalizadores para la polimerización de olefinas.⁴⁷ Uno de los principales avances en este sentido, fue la incorporación de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP) en combinación con diferentes elementos de transición. En 1998, y de manera prácticamente simultánea, Brookhart y Gibson mostraron que cuando se activan con MAO los halocomplejos de hierro o cobalto que contienen ligandos BIP con sustituyentes arílicos voluminosos en los nitrógenos imínicos (22 y 23, respectivamente), se obtienen catalizadores de polimerización de olefinas muy activos. Desde un punto de vista estructural y formal, estos catalizadores constituyen una evolución natural desde el sistema α -diimina de Ni, ya que en ambos casos se emplean ligandos donadores imina con grupos arilo voluminosos. El paso de un ligando bidentado a tridentado se justifica en la necesidad de completar la configuración electrónica del centro metálico, a medida que pasamos desde el níquel, con 8 electrones en la capa *d*, al hierro, que solo tiene 6. Sin embargo, poco después se comprobó que los ligandos BIP dan lugar a catalizadores activos en combinación con otros metales, como el vanadio o el cromo. No obstante, son los derivados de hierro los que alcanzan actividades más elevadas y presentan un mayor potencial de activación. Los nuevos catalizadores de hierro abrían un amplio panorama para la investigación y el desarrollo de aplicaciones. Es en este contexto en el que se desarrolla el trabajo de esta Tesis Doctoral, por lo cual los antecedentes de los catalizadores de polimerización de hierro con ligandos BIP serán objeto de un desarrollo más detallado en la sección siguiente.



M = Fe (22) o Co (23)

B) CATALIZADORES DE HIERRO CON LIGANDOS BIP PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.

B.1) El elemento hierro en catálisis.

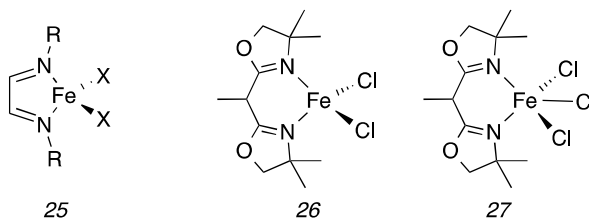
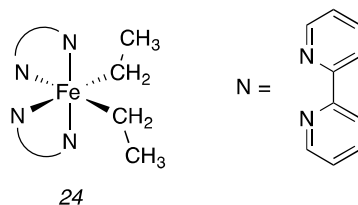
Vivimos en una época de crisis, marcada por la necesidad de superar los modelos económicos basados en la explotación directa de los recursos naturales. Si queremos evitar que el impacto de las actividades humanas en el medio ambiente traiga consigo el agotamiento de dichos recursos y cambios a gran escala en el clima del planeta, con consecuencias muy negativas, cuya magnitud resulta hoy difícil predecir, será necesario construir una nueva economía basada en la sostenibilidad, que al mismo tiempo garantice un nivel de vida digno y respetable para todos y perturbe lo menos posible los procesos naturales. Este cambio supone un desafío global, como la Humanidad no ha afrontado en ningún momento de su historia pasada. Para superar tal desafío, será necesario hacer acopio de todo nuestro ingenio y capacidad de innovación, y en ese esfuerzo la Química ocupa un lugar central, aportando herramientas que, como la Catálisis, permiten mejorar la eficacia y la selectividad de los procesos industriales.⁴⁸ Hoy día, la mayor parte de los procesos de la Industria Química se benefician ya de la catálisis de una forma u otra. Por tanto, la mejora y optimización de los catalizadores se encuentran en la línea de las investigaciones que son necesarias para afrontar el futuro con confianza.

Durante los últimos cincuenta años, la Catálisis ha progresado de una manera espectacular, revolucionando el modo de entender la Síntesis Química. También desempeña un papel esencial en el tratamiento de los subproductos, como ocurre con los catalizadores de tres vías que reducen o eliminan los componentes nocivos de las emisiones de los automóviles. Desafortunadamente, muchos catalizadores, entre ellos estos últimos, se basan en el uso de metales preciosos, cuya extracción implica actividades mineras con un fuerte impacto ambiental. De algunos de estos metales, como el platino, el paladio y el rodio, hoy día insustituibles para la industria, existen reservas limitadas, y el ritmo de extracción actual no se podrá sostener de manera indefinida. Por tanto, resulta fundamental encontrar el modo de sustituir estos metales por otros más baratos y abundantes.

Sería pues necesario desarrollar catalizadores alternativos, basados en elementos metálicos abundantes, baratos y no tóxicos. Entre los metales de transición, el hierro es sin duda el candidato ideal. Este elemento es el cuarto en abundancia en la corteza terrestre (4.7 %), y es el segundo metal más abundante después del aluminio.⁴⁹ Para los seres vivos, el hierro es un elemento esencial cuyo metabolismo se encuentra altamente regulado, por lo que no presenta problemas de toxicidad. El ejemplo más importante del uso del hierro en la formulación de catalizadores lo encontramos en el proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco, desarrollado en los primeros años del Siglo XX, pero apenas ha recibido otros usos importantes desde entonces. Durante el período de entreguerras, Walter Reppe desarrolló en la compañía BASF diversas aplicaciones de los carbonilos de hierro para la síntesis de numerosas moléculas orgánicas a partir del acetileno.⁵⁰ Es conveniente recordar también que el hierro fue uno de los primeros metales empleados para llevar a cabo reacciones de acoplamiento C-C con reactivos organometálicos, aunque la eficacia de los metales preciosos como el Pd hizo que dichas aplicaciones cayesen en el olvido durante más de dos décadas. Sin embargo, durante los últimos diez años el interés en los compuestos de hierro como catalizadores ha tomado un nuevo impulso.⁵¹ La mayor parte de estas aplicaciones se centran en reacciones de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces C-C o C-heteroátomo.⁵² No obstante, el descubrimiento de los catalizadores de polimerización de hierro con ligandos bis(imino)piridina ha relanzado los complejos de hierro estabilizados por ligandos donadores nitrogenados en una amplia variedad de procesos catalíticos, tales como hidrogenaciones o hidrosililaciones.⁵³

B.2) Catalizadores de hierro sin ligandos BIP en polimerización de olefinas.

Son muy escasos los antecedentes de los complejos de hierro en catálisis de polimerización de olefinas anteriores al descubrimiento de los catalizadores basados en ligandos BIP. En la década de 1960, Yamamoto encontró que el complejo $\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2$ (24, bipy = 2,2'-bipiridilo) cataliza la polimerización del acrilato de metilo, acrilonitrilo y de otras olefinas deficientes en electrones.⁵⁴ El estudio cinético de estas reacciones llevó a este investigador a sugerir que el catalizador experimenta la disociación parcial de uno de los ligandos biperidilo, posiblemente para dejar una vacante de coordinación disponible para la olefina.⁵⁵ Aunque estos resultados sugirieron en su momento que el mecanismo de dichas reacciones de polimerización podría ser similar al de los catalizadores tipo Ziegler-Natta,⁵⁶ investigaciones más recientes parecen descartarlo, ya que ni complejo $\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2$ ni las especies catiónicas $[\text{FeEt}(\text{bipy})_2]^+$ generadas al tratarlo con diversos ácidos de Lewis (Ph_3C^+ , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), catalizan la polimerización del etileno.⁵⁷ Jordan analizó la estructura del polímero de acrilonitrilo, y sobre esta base propuso un mecanismo de tipo aniónico, el cual sería iniciado por el hidruro $\text{Fe}(\text{H})(\text{Et})(\text{bipy})$, resultante de la descomposición del complejo precursor.⁵⁸

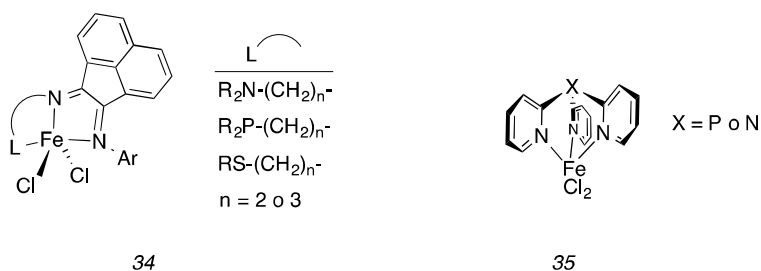


R = Cy, *t*-Bu, Mes, DiPP

Poco antes del descubrimiento de los catalizadores de hierro y cobalto con ligandos BIP, Matyjaszewski mostró que diversos halocomplejos de hierro que contienen ligandos bidentados o monodentados (bipiridilos, aminas, fosfinas etc) catalizan la polimerización del estireno y del metacrilato de metilo por el mecanismo ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*).⁵⁹ Sin embargo, los complejos $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$, 22, que, como veremos en el siguiente apartado, proporcionan excelentes catalizadores para la polimerización del etileno, no son eficaces en este tipo de reacciones radicalarias, posiblemente a causa de la saturación coordinativa del hierro pentacoordinado.⁶⁰ Con posterioridad, Gibson y sus colaboradores han preparado complejos de hierro con ligandos α -diimina, 25, los cuales son catalizadores ATRP eficaces para la polimerización del metacrilato de metilo.⁶¹ Otro tipo de complejos de hierro empleados en la polimerización ATRP del estireno son los derivados de Fe(II) o Fe(III) con ligandos bisoxazolina, 26-27, que contienen dos átomos donadores de nitrógeno fuertemente básicos. El tamaño del ligando favorece la geometría pseudotetraédrica del centro metálico, y con ello la polimerización ATRP de dicho monómero.⁶²

Desde el descubrimiento de los catalizadores de polimerización basados en ligandos BIP, se han llevado a cabo numerosos intentos de generar catalizadores de hierro efectivos para la polimerización de etileno y otras olefinas introduciendo variaciones sobre el motivo 2,6-bis(imidoil)piridina.⁶³ Más allá de la modificación de los sustituyentes arílicos o de las posiciones α -imino, se han realizado modificaciones más sustanciales que afectan a los fragmentos donadores del ligando tridentado, de manera que los nuevos ligandos no se pueden considerar ya derivados de tipo BIP. La mayor parte de estos diseños son claramente inferiores en términos de actividad catalítica, cuando no prácticamente inactivos, lo que indica que el ligando BIP es un elemento esencial para que el hierro catalice la polimerización de etileno. Por ejemplo, la sustitución de las funciones imino por iminofosforanilo, 28, conduce a sistemas casi inactivos,⁶⁴ mientras que el complejo 29, en el cual el anillo central de piridina ha sido sustituido por pirimidina, es algo menos activo que los sistemas BIP análogos.⁶⁵ No obstante, se han realizado algunos avances significativos. La sustitución de una de las funciones imina del ligando BIP por heterociclos, como por ejemplo los derivados 30⁶⁶ y 31,⁶⁷ proporciona catalizadores muy activos, si bien el menor impedimento estérico conduce a la formación de oligómeros, más que de polímeros.

Algunos de los catalizadores que se han descrito durante los últimos años se apartan aún más del modelo BIP. Entre ellos, destacan los complejos que describe la estructura general 34, preparados por Small y sus colaboradores. En este caso, el ligando deriva de una α -diimina con esqueleto rígido de tipo acenafteno, que tiene excelentes resultados en la formulación de catalizadores de polimerización de Ni y Pd. Una de las unidades imina se ha funcionalizado con un fragmento espaciador rematado en un donador adicional, con lo cual se logra que el ligando sea tridentado. Entre otros, se han ensayado grupos donadores amino, tioéter y fosfina, con fragmentos espaciadores dimetilénicos y trimetilénicos.⁷⁰ En general, estos complejos producen oligómeros (α -olefinas) con excelente selectividad y en algunos casos con actividades muy elevadas (en concreto, cuando el donador adicional es PR_2 o SR). Los complejos de tipo 35 son catalizadores de polimerización de etileno con actividad moderada, sin que la identidad del átomo apical X influya de manera acusada.⁷¹ Estos catalizadores son notables porque representan la mayor desviación del diseño original, empleándose aquí un ligando tridentado de tipo tripoide (facial) y no pinza (ecuatorial).

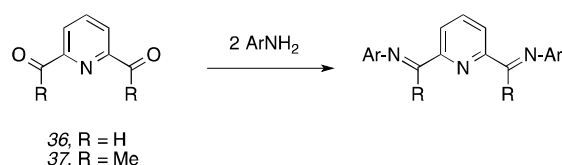


B.3) Complejos de hierro con ligandos BIP.

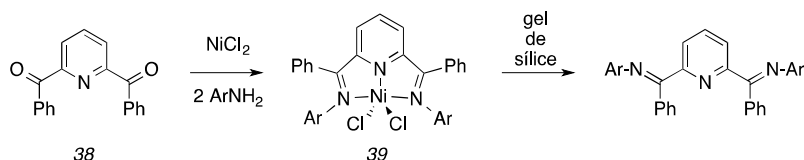
Los ligandos BIP reaccionan con diversas sales y complejos sencillos de hierro formando complejos que, por tratamiento con MAO u otros agentes activantes, producen catalizadores sumamente activos para la polimerización del etileno, y en menor grado de otras olefinas. En esta sección se pasa revista de manera breve a los principales métodos para la síntesis de los ligandos BIP y de los correspondientes complejos.

B.3.1) Síntesis de ligandos BIP.

Aunque el desarrollo de la química de los ligandos BIP ha sido impulsado en gran medida por sus aplicaciones en polimerización de olefinas, eran ya conocidos con anterioridad al descubrimiento de los catalizadores de Fe y Co. El primer ligando de esta clase fue un derivado de tipo piridina-2,6-bis(hidrazona), descrito por Busch y Stoufer en 1956.⁷² Poco después Lions y Martin,⁷³ por un lado, y Figgins y Busch⁷⁴ por otro, prepararon y caracterizaron una serie de ligandos BIP con sustituyentes alquílicos en los donadores imino. Los primeros ligandos BIP con sustituyentes alquílicos fueron preparados por Alyea y Merrel condensando la piridina 2,6-dicarbaldéhidó (36) o la 2,6-diacetilpiridina (37) con diferentes aminas, como se indica en el Esquema 8.⁷⁵ Ambos precursores, 36 y 37, son productos comerciales, por lo que han sido profusamente empleados como productos de partida en la síntesis de ligandos BIP, con preferencia sobre otros derivados carbonílicos análogos. Las reacciones de condensación se pueden llevar a cabo bajo diferentes condiciones, tanto en disolventes polares (metanol, etanol) como apolares (tolueno o benceno). En general, la formación de los ligandos de tipo aldimina a partir de 36 procede más fácilmente que la de los ligandos cetimina desde 37. Para obtener estos últimos, suele ser necesario el empleo de catalizadores ácidos (p. ej. acético, fórmico o *p*-toluensulfónico) y elevadas temperaturas. Se pueden mejorar las conversiones eliminando el agua formada en la reacción por medio de agentes deshidratantes (sulfato de sodio o tamices moleculares), o por destilación azeotrópica en un aparato Dean-Stark.



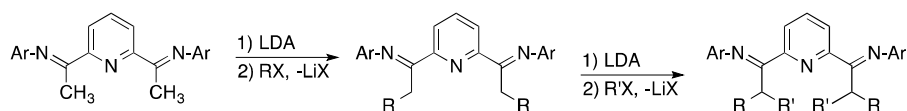
Esquema 8



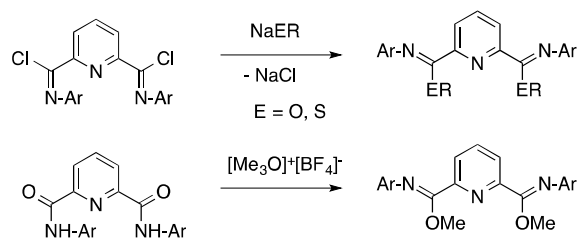
Esquema 9

La 2,6-dibenzoilpiridina (38) es mucho menos reactiva que las diacilpiridinas alifáticas y solo reacciona con dificultad con las anilinas.⁷⁶ Sin embargo, los correspondientes ligandos BIP se pueden obtener de manera conveniente a través de un método de síntesis de tipo plantilla (Esquema 9). Este método implica llevar a cabo la condensación en la esfera de coordinación de un metal, níquel en este caso. El complejo inicial se forma haciendo reaccionar la dibenzoilpiridina con cloruro de níquel anhidro, y a continuación se condensa con la correspondiente anilina. El producto es el correspondiente derivado BIP de níquel, 39, el cual se desmetalata por tratamiento con gel de sílice en diclorometano para dar el correspondiente ligando con rendimiento moderado.⁷⁷

También es posible preparar ligandos BIP con diferentes sustituyentes a través de reacciones de alquilación de ligandos derivados de la diacetilpiridina, como se indica en el Esquema 10. Para ello, se desprotonan las posiciones metílicas de los ligandos precursores con LDA u otras bases. En el Esquema 11 se muestra la síntesis de ligandos análogos a los BIP con funciones iminoéter o iminotioéter, las cuales se llevan a cabo partiendo de los correspondientes cloruros de imidoílo.⁷⁸ Un método alternativo para la síntesis de los iminoéteres implica la O-alkilación de las amidas.⁷⁶

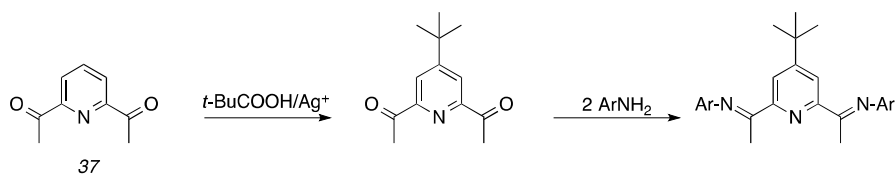


Esquema 10



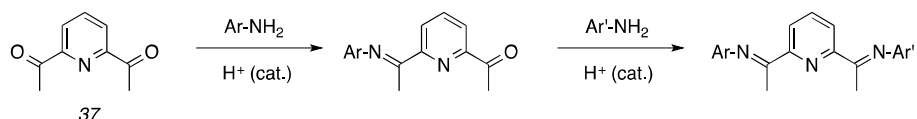
Esquema 11

La modificación del anillo central de piridina del ligando BIP supone por lo general un mayor reto sintético. Por ejemplo, Burger ha descrito un método sencillo para sintetizar ligandos que presentan un sustituyente *t*-Bu en la posición 4 (Esquema 12),⁷⁹ el cual ha sido el único método de alquilación del anillo hasta la publicación de los resultados que se presentan en esta Memoria.⁸⁰ Este método es de aplicación muy limitada. Más recientemente, Chirik ha descrito métodos multi-etapa (hasta seis pasos) para la síntesis de ligandos BIP que contienen sustituyentes CF_3 o NMe_2 en la posición 4 del anillo de piridina, partiendo del ácido quelidámico (4-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico).⁸¹



Esquema 12

La síntesis de ligandos BIP no simétricos que presentan dos sustituyentes arílicos diferentes ha atraído un interés considerable. Estos ligandos se han obtenido a partir de la diacetil piridina por medio de reacciones de condensación sucesivas con dos anilinas diferentes, como se muestra en el Esquema 13. Se han descrito alrededor de una treintena de ligandos con este tipo de estructura, algunos de los cuales se recogen en la Tabla I. En general, ambas etapas de condensación son poco selectivas, lo cual limita el rendimiento del producto final que en ocasiones cae por debajo del 20 % aunque se optimicen las condiciones de manera cuidadosa.



Esquema 13

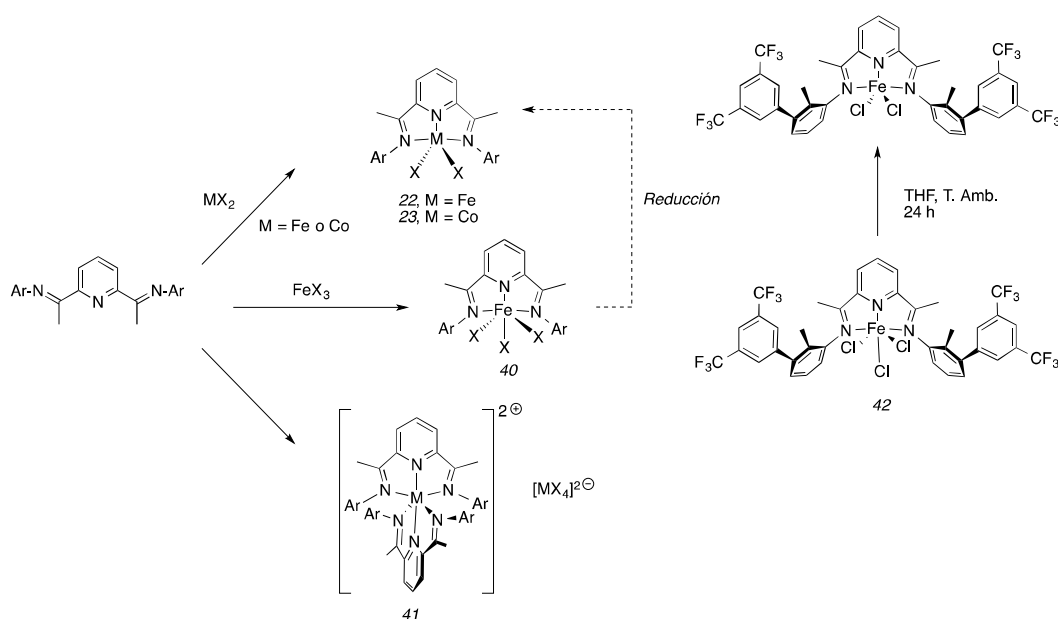
Tabla 1. Preparación de ligandos BIP no simétricos.

| Ar | Ar' | Rto (%) | ref | Ar | Ar' | Rto (%) | ref |
|----|-----|---------|-----|----|-----|-----------------|-----|
| | | 78 | 82 | | | 20 | 85 |
| | | 72 | 82 | | | 43 | 83 |
| | | 69 | 82 | | | -- ^a | 83 |
| | | 61 | 77 | | | 62 | 84 |
| | | 20 | 85 | | | 57 | 84 |

(a) No se da el rendimiento.

B.3.2) Complejos con ligandos BIP.

Estos complejos se obtienen de manera general haciendo reaccionar los ligandos BIP con los correspondientes haluros metálicos, en forma anhidra o solvatada, es decir, sales hidratadas o los complejos con éteres como el THF o el dimetoxietano, dme. En la preparación de la mayor parte de los complejos de Fe(II) (22) o Co(II) (23) se usan sales hidratadas en un disolvente orgánico polar, como el THF o el butanol, como se muestra en el Esquema 14. Del mismo modo, los ligandos reaccionan con FeCl_3 dando lugar a los correspondientes derivados de Fe(III) (40). Estos últimos son más reactivos y en algunos casos pueden ser reducidos por el disolvente al correspondiente complejo de Fe(II). Por ejemplo, el complejo 42 se reduce para dar el correspondiente derivado de Fe(II) tras agitarlo durante 24 h a la temperatura ambiente.⁸⁶ Cuando se emplean disolventes muy polares, o si los ligandos BIP presentan un escaso impedimento estérico, estas reacciones pueden conducir a la formación de productos iónicos de tipo 41 como resultado del desplazamiento de los ligandos haluro.^{86,87}



Esquema 14

Los complejos $[MX_2(BIP)]$, 22 y 23, son sólidos intensamente coloreados. Los de Fe(II) suelen ser de color azul intenso y los de Co(II), verdes. Ambos son ligeramente solubles en hidrocarburos aromáticos y más solubles en disolventes polares, como el diclorometano o THF. Ambos tipos de complejos presentan configuraciones electrónicas de alto espín, con momentos magnéticos efectivos comprendidos entre 5.2 y 5.8 m. B. los de hierro, y 4.2 y 4.9 m. B. los de cobalto. Las estructuras cristalinas de los complejos de $[FeX_2(BIP)]$ y $[CoX_2(BIP)]$ son muy similares, y presentan geometrías que dependen sobre todo del tamaño de los sustituyentes *orto* de los grupos arilo. Los complejos que presentan sustituyentes *orto* más pequeños favorecen el entorno de coordinación de tipo bipyramidal trigonal, pero en los complejos en los que dichos sustituyentes son más voluminosos resulta más favorable una geometría de tipo pirámide cuadrada, con uno de ligandos haluro ocupando el vértice, probablemente porque así se reducen las interacciones estéricas desfavorables (Figura 4).⁸⁸

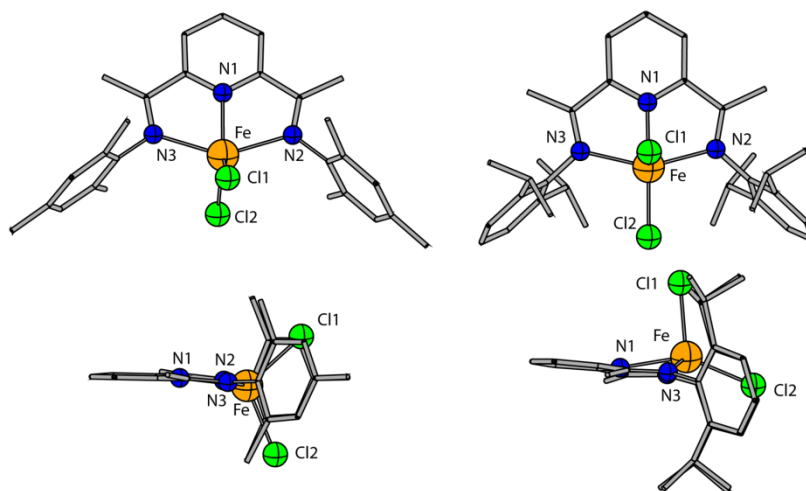


Figura 4. Estructuras cristalinas de dos complejos $[FeCl_2BIP]$ con sustituyentes mesitilo (izquierda) y 2,6-diisopropilfenilo (DiPP) (Derecha). Parte superior, vista frontal. Parte inferior, vista lateral. Datos tomados de la Referencia 88.

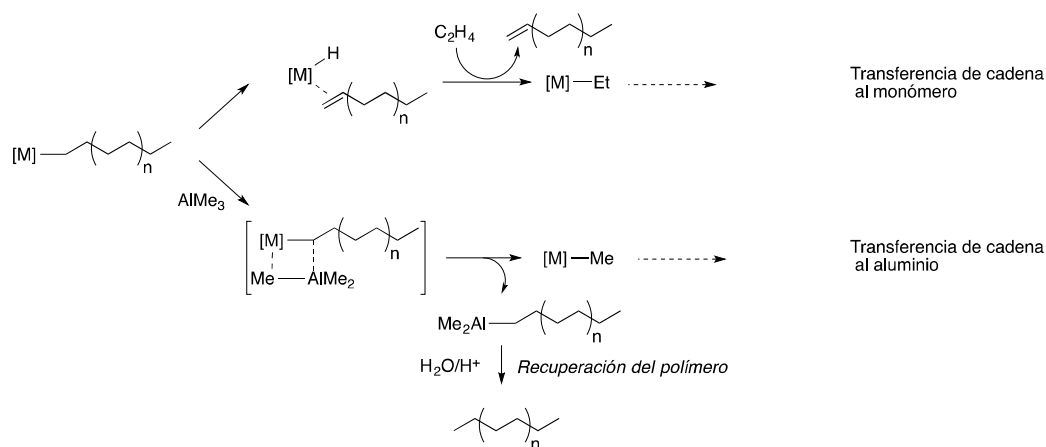
Los espectros IR de ambos tipos de complejos presentan bandas de absorción características a $1580 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C=N del ligando BIP. Estas frecuencias son unos $50 - 60 \text{ cm}^{-1}$ más bajas que las de los correspondientes ligandos. El color de estos complejos es debido a una banda de absorción situada en la región roja del espectro visible ($600 - 700 \text{ nm}$). Trabajos realizados en nuestro grupo de investigación han permitido recientemente asignar esta banda a una banda transición de transferencia de carga del ligando al metal (LMCT).⁸⁹ A pesar de su carácter paramagnético, tanto los complejos de Fe(II) como los de Co(II) originan espectros de RMN útiles, que permiten obtener información acerca de su estructura y conformación en disolución. En la sección Resultados y Discusión se discuten en detalle los espectros de RMN de ^1H de los complejos relevantes para el presente trabajo, por lo que no nos extenderemos aquí sobre este particular. No obstante, esta introducción concluye con un apartado destinado a introducir algunas nociones elementales sobre la espectroscopia de RMN de los complejos paramagnéticos.

B.3.3) Polimerización de olefinas catalizada por complejos de hierro con ligandos BIP.⁹⁰

Una vez activados con MAO u otros compuestos organoalumínicos, los complejos de hierro [FeX₂(BIP)] (22) catalizan la polimerización u oligomerización del etileno. Otros elementos de transición, como el Cr, el V y en especial el Co se comportan del mismo modo, pero los de hierro son con diferencia los más eficaces ya que alcanzan actividades del orden de 10⁵ Kg PE / mol Fe · h, correspondientes a frecuencias de ciclo (TOF) de 10⁷ h⁻¹, que son uno o dos órdenes de magnitud mayores que las de sus análogos de Co. Uno de los mayores problemas de los catalizadores de hierro o cobalto con ligandos BIP es su sensibilidad a la temperatura, ya que por encima de 80 – 90 °C se desactivan de manera irreversible. Esto implica que cualquier aplicación práctica requeriría un control muy riguroso de los flujos de calor para evitar la desactivación del catalizador. Este control sería también necesario para evitar variaciones en el peso molecular del polímero, ya que estas características dependen de la temperatura a la que se lleve a cabo la reacción. Como ocurre con los complejos de níquel y paladio con ligandos α-diimina, el tamaño de los sustituyentes arílicos ejerce una marcada influencia tanto en la actividad de los catalizadores como en el peso molecular del polímero. Los catalizadores que presentan sustituyentes arílicos voluminosos, como 2,6-diisopropilfenilo, producen polietileno de alto peso molecular, mientras que los grupos menos voluminosos, por ejemplo el o-tolilo, generan oligómeros ligeros. Estos se obtienen como mezclas que contienen casi exclusivamente α-olefinas lineales cuya distribución de pesos moleculares es la más probable estadísticamente (distribución de Flory-Schulz).

La actividad de los catalizadores de Fe y Co aumenta de manera prácticamente lineal con la presión de etileno,⁸⁸ lo cual indica que el proceso de inserción de unidades de monómero debe ser de primer orden cinético con respecto a la concentración del monómero. Sin embargo, los pesos moleculares de los productos son prácticamente independientes de la presión. Esto implica que la concentración del monómero influye del mismo modo sobre las velocidades de crecimiento y de terminación de la cadena. Por tanto, si la primera es de primer orden cinético respecto a la concentración del monómero, la segunda también debe serlo.

Como se ha indicado, los catalizadores de Fe y Co son muy sensibles al efecto de la temperatura. Por encima de 35 – 40 °C se observa un considerable descenso del peso molecular, lo cual indica que la velocidad de los procesos de transferencia de cadena aumenta más deprisa con la temperatura que el crecimiento de la misma. La influencia de la presión y la temperatura es similar en los catalizadores de los elementos del grupo 10. Sin embargo, los catalizadores de hierro y cobalto difieren de los de níquel y paladio en otros aspectos. Uno de ellos es en la formación espontánea de ramificaciones, que no se observa en los de Fe y Co. Otra diferencia es que los catalizadores de hierro y cobalto producen polietilenos con distribuciones de pesos moleculares más anchas, que en el caso del hierro pueden llegar a ser claramente bimodales, con dos máximos bien diferenciados (Figura 5). La aparición de dos poblaciones de pesos moleculares ha sido asociada a la presencia de AlMe_3 en el MAO comercial. Esta sustancia favorece un mecanismo alternativo de terminación de cadena por transferencia de cadena al aluminio (Esquema 15), el cual compete con el mecanismo normal de transferencia de la cadena al monómero, que es análogo al que se muestra en el Esquema 7 para los derivados de Ni y Pd (apartado A.2.2).



Esquema 15

Tras fraccionar los polímeros obtenidos con catalizadores de hierro por su solubilidad en diferentes disolventes, el análisis por RMN de la fracción más ligera indica que está formada por alcanos, que no presentan grupos vinilo terminales. Estos alcanos tienen su origen en la hidrólisis de alquilos de aluminio de alto peso molecular, que se forman cuando la cadena polímera unida al hierro se intercambia por un grupo metilo procedente del AlMe_3 .⁸⁸ La velocidad de este proceso depende de la concentración de AlMe_3 , y por tanto la bimodalidad del polímero se hace más acusada cuando se usan dosis elevadas de MAO para generar el catalizador. Por otra parte, a medida que la reacción progresa, la concentración de AlMe_3 va disminuyendo, por lo que la proporción de la fracción ligera disminuye cuando se emplean tiempos de polimerización más largos (Figura 5).

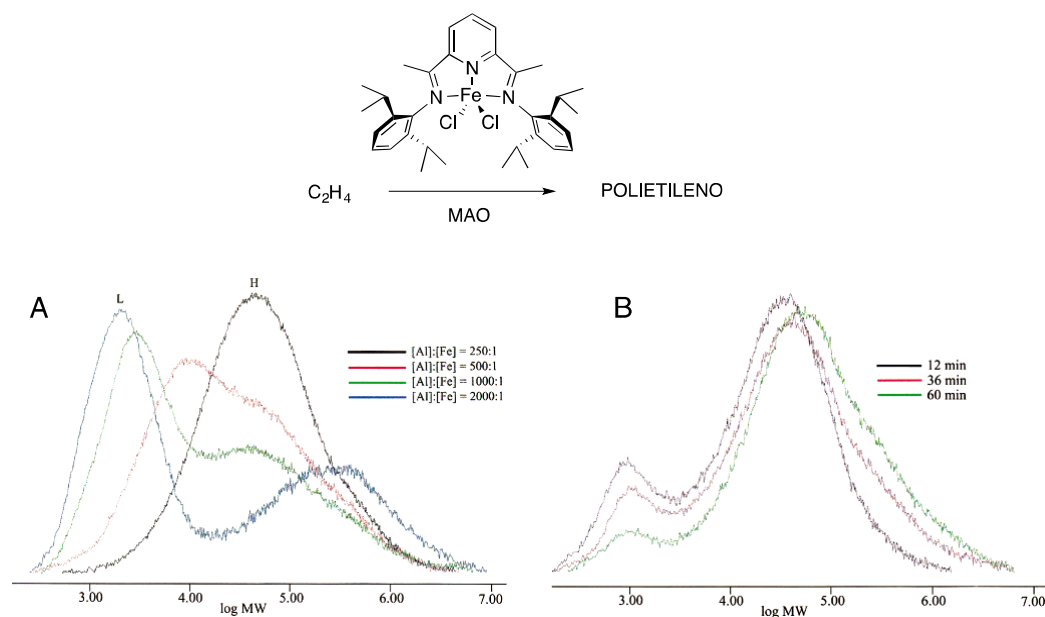


Figura 5. Efecto de la proporción Fe/Al y del tiempo de polimerización sobre la distribución de pesos moleculares del polietileno generado con catalizadores de Fe (tomado de la Referencia 88).

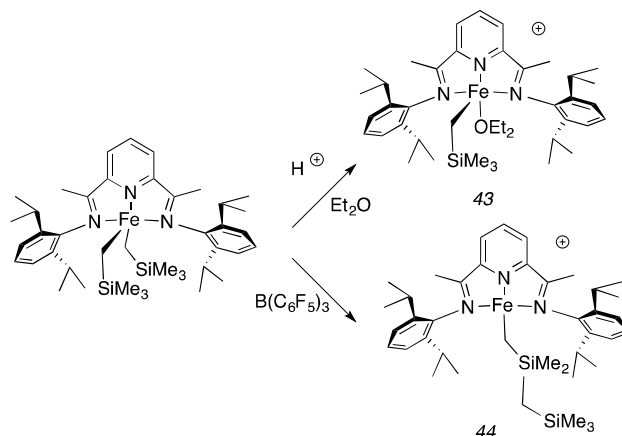
Las semejanzas entre los catalizadores de Fe y Co y los sistemas de Ni y Pd indican que los aspectos principales de los mecanismos de reacción son similares en ambos sistemas. En particular, la influencia del tamaño de los sustituyentes arílicos del ligando indica que el mecanismo de control del peso molecular es el mismo en ambos casos, es decir, requiere el desplazamiento asociativo (bimolecular) de la cadena por el monómero (Sección A.2.2, Esquema 7). La principal diferencia entre ambos sistemas es

que los catalizadores de Fe y Co no introducen ramificaciones en la cadena, lo que indica la ausencia de *chain walking*. Esto sugiere que, a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores de Ni o Pd, la reversibilidad de la eliminación de hidrógeno β implica que la re-inserción de la olefina tiene lugar con una sola regioquímica.

Como hemos mencionado con anterioridad, los polietilenos que generan los catalizadores de Fe y Co se caracterizan por dispersiones de pesos moleculares que son mucho más amplias que las que se obtienen con los catalizadores de Ni y Pd, sobre todo los de Fe. Con independencia de la presencia de una fracción ligera debida a la transferencia de cadena al aluminio, las polidispersidades observadas son significativamente mayores de lo que cabría esperar para catalizadores de un solo centro activo. Se ha especulado que la polidispersidad de estos polímeros podría ser el resultado de la existencia de múltiples especies catalíticas.⁹¹

Desde el descubrimiento de los catalizadores de hierro y cobalto se ha dedicado un intenso esfuerzo a establecer la identidad de las especies activas implicadas en estos sistemas.⁹² Sin embargo, la situación en los sistemas catalíticos estabilizados por ligandos BIP parece ser más compleja que en otros catalizadores homogéneos de polimerización, como los que forman los elementos de los grupos 4 o 10. La causa de ello se encuentra en la reactividad característica de los ligandos BIP,⁹³ que introduce una complejidad inusual en la etapa de activación de los precursores catalíticos con agentes activantes como el MAO. Esto se pone de manifiesto cuando se trata de preparar complejos alquílicos por medio de reacciones de transmetalación usando diferentes reactivos organometálicos de grupo principal. Así, la reacción de los complejos de $[\text{CoCl}_2(\text{BIP})]$ con reactivos organolíticos u organomagnesianos cursa con reducción del complejo y la formación de especies monoalquílicas $[\text{Co}(\text{R})(\text{BIP})]$, lo cual llevó a proponer que en este sistema el cobalto se encuentra en el estado de oxidación monovalente.⁹⁴ En el caso del hierro, el estudio de los sistemas activos por espectroscopia Mössbauer sugiere que tras la activación con MAO podría producirse una oxidación a Fe(III),⁹⁵ y algunos estudios teóricos parecen confirmar esta idea.⁹⁶ A pesar de ello, en la bibliografía se ha seguido asumiendo que las especies activas, o al menos las principales especies implicadas serían alquilos catiónicos de Fe(II) del tipo $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]^+$, análogos a las especies alquílicas coordinativamente insaturadas que se dan en otros sistemas de polimerización. Esta idea recibió un apoyo muy importante en

2005, cuando Chirik logró preparar alquilos catiónicos de hierro de este tipo (compuestos 43 y 44, Esquema 16), demostrando que estos compuestos son muy activos en la polimerización de etileno sin necesidad de agentes activadores.⁹⁷



Esquema 16

No obstante, los estudios de RMN llevados a cabo por Bryliakov y Talsi indican que cuando los precursores $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$ se tratan con MAO que contiene AlMe_3 se forman dos tipos de especies bimetalicas Fe/Al, catiónicas y neutras. Estas últimas son formalmente derivados de Fe(I) que proceden de la reducción del complejo precursor por el AlMe_3 .⁹⁸ Estos autores han sugerido que tanto unas como otras podrían contribuir a la actividad total. La detección de al menos dos tipos diferentes parece compatible con las elevadas polidispersidades que generan estos sistemas. Nuestro grupo ha contribuido también a dilucidar el papel de las especies monoalquílicas de hierro en la polimerización/oligomerización catalítica del etileno. De manera paralela a la realización de esta Tesis Doctoral, su autor desarrolló un método que permite preparar de manera generalizada complejos alquílicos de hierro de composición $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})]$.⁹⁹ Estos complejos dialquílicos sirvieron de base a otros estudios que establecieron el mecanismo de la reducción de los dialquílicos de hierro con AlMe_3 para dar especies monoalquílicas, $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]$.¹⁰⁰ La evidencia disponible sugiere que existe algún mecanismo a través del cual los complejos reducidos regeneran el catalizador de polimerización cuando se encuentran en presencia de AlMe_3 y etileno. En la actualidad, el peso de la evidencia se inclina por las especies catiónicas de Fe(II) como responsables de la actividad catalítica, si bien los alquilos de aluminio desempeñan un papel muy activo que sigue sin ser comprendido por completo.

C) ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN PARAMAGNÉTICOS.^{101,102}

Con frecuencia, se suele considerar que el paramagnetismo dificulta la obtención de espectros de RMN, cuando no lo imposibilita por completo. Esta apreciación se cumple en algunos casos concretos, como por ejemplo los radicales libres o determinados complejos metálicos, cuyos espectros de RMN son inobservables. Sin embargo, con los equipos disponibles en la actualidad resulta posible detectar y medir los espectros de numerosos complejos que contienen iones metálicos paramagnéticos. Las características de estos espectros difieren de los que originan las moléculas diamagnéticas en varios aspectos importantes. En primer lugar, los desplazamientos químicos de sus señales presentan dispersiones mucho mayores que las que se observan en moléculas diamagnéticas. No es raro observar desplazamientos químicos de ± 100 ppm, o incluso mayores en espectros de ^1H de complejos paramagnéticos. Las reglas empíricas que resultan útiles para calcular la estimación de los desplazamientos en moléculas diamagnéticas no tienen utilidad alguna para predecir los desplazamientos químicos en las paramagnéticas. Por otra parte, las señales de los espectros de los complejos paramagnéticos son considerablemente más anchas que las que se observan en los complejos diamagnéticos. Entre otras consecuencias, la anchura de las señales incide en la sensibilidad de la RMN, ya que la intensidad con la que se observa una señal disminuye a medida que se extiende en anchura. Esta característica suele limitar la adquisición de espectros de RMN de rutina a los de ^1H , ya la sensibilidad disminuye drásticamente para otros núcleos como el de ^{13}C . Ambas características, dispersión de los espectros y anchura de las señales hacen que, en la práctica, la observación de los espectros de RMN de los complejos paramagnéticos requiera modificar algunos de los parámetros que se suelen usar con los compuestos diamagnéticos. Sin tener esto en cuenta, no es raro que el intento de registrar tales espectros no produzca resultados satisfactorios.

A continuación se exponen los principales factores que intervienen en la generación de espectros de RMN de compuestos paramagnéticos, comenzando por la influencia del paramagnetismo en los desplazamientos químicos.^{101b}

El desplazamiento químico (δ) mide la frecuencia a la que resuena un núcleo, en relación a una señal de referencia elegida de manera convencional (en ^1H , el tetrametilsilano). En ausencia de perturbaciones, la frecuencia de la resonancia nuclear depende tan solo de las características del núcleo, y de la intensidad del campo magnético que impone el instrumento. Sin embargo, un núcleo situado en una molécula "siente" un campo magnético ligeramente diferente, debido a las perturbaciones que originan los electrones presentes en la molécula. Estas perturbaciones pueden ser de tipo diamagnético o paramagnético, y por tanto, el desplazamiento químico observado tiene dos componentes, como expresa la Ec. 1.

$$\delta_{\text{observado}} = \delta_{\text{diamagnético}} + \delta_{\text{paramagnético}} \quad (1)$$

La componente diamagnética del desplazamiento químico es debida al movimiento de los electrones en las proximidades del núcleo que se observa. Estos movimientos pueden ser vistos como pequeñas corrientes eléctricas, las cuales inducirán un cierto campo magnético en dicho núcleo. Normalmente, los campos generados por los movimientos electrónicos se cancelan mutuamente, pero la situación cambia al aplicar un campo magnético externo. En este caso, los electrones comienzan a circular en un sentido tal que su campo magnético inducido se opone al campo magnético externo. Por tanto, el núcleo percibe un campo magnético menor que el que se aplica desde el equipo. Este efecto es el principal responsable de los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H de las moléculas diamagnéticas, en las que todos los orbitales se encuentran doblemente ocupados o vacíos en su estado fundamental. Sin embargo, cuando existen electrones desapareados, es necesario tener en cuenta que éstos poseen un momento magnético propio, debido al giro o espín, que no queda cancelado por la existencia de una pareja con el espín contrario. La componente paramagnética del desplazamiento químico es debida a este efecto. Naturalmente, esta componente es dominante en los espectros de las moléculas que en su estado fundamental contienen electrones desapareados. Sin embargo, conviene mencionar que los desplazamientos químicos que se observan en los espectros de las moléculas diamagnéticas también tienen una contribución paramagnética, debida a la existencia de estados excitados en los que no todos los orbitales están doblemente ocupados o vacíos.

Esta contribución paramagnética es más importante en los espectros de los núcleos más pesados que el ^1H , por ejemplo en ^{13}C . Sin embargo, en lo que sigue nos centraremos en los espectros de RMN de ^1H de los complejos en los que el metal posee electrones desapareados y, por tanto, al referirnos en general a los núcleos observados, nos referimos casi siempre a los núcleos de ^1H .

A la componente paramagnética que se origina en la interacción del núcleo con los espines individuales de los electrones se la suele denominar *desplazamiento isotrópico* o *hiperfino*. Para evaluar de manera rigurosa los desplazamientos isotrópicos, habría que restar la componente diamagnética a los desplazamientos químicos que se observan en el espectro (Ec. 2):

$$\delta_{\text{isotrópico}} = \delta_{\text{paramagnético}} = \delta_{\text{observado}} - \delta_{\text{diamagnético}} \quad (2)$$

La manera más directa de estimar los desplazamientos diamagnéticos sería observar los desplazamientos químicos en el espectro de un complejo diamagnético cuya estructura fuese lo más similar posible a la del complejo paramagnético. En nuestro caso, se podrían comparar los espectros de los complejos de Fe o Co con los de sus análogos de Zn(II). No obstante, la mayor parte de las señales de los complejos de Fe(II)-BIP presentan desplazamientos isotrópicos de decenas o incluso cientos de ppm, y por tanto los efectos diamagnéticos suponen solo una pequeña fracción del desplazamiento químico total. Por tanto, los desplazamientos químicos de dichas señales son en esencia de origen paramagnético y su componente diamagnética apenas tiene importancia, sobre todo si nos limitamos al examen cualitativo de los espectros.

A su vez, la influencia de los electrones desapareados sobre el núcleo observado se puede descomponer en la suma de dos contribuciones, llamadas dipolar y de contacto (Ec. 3).

$$\delta_{\text{isotrópico}} = \delta_{\text{dipolar}} + \delta_{\text{contacto}} \quad (3)$$

La contribución dipolar es causada por interacción entre los dipolos del núcleo y del electrón o electrones desapareados, y se ejerce a través del espacio. La Ecuación 4 proporciona una descripción simplificada de esta interacción, en cuya deducción se asume que el momento magnético electrónico total emana de una fuente puntual, y que los dipolos nucleares son puntos centrados en los respectivos núcleos atómicos. En el caso de los complejos metálicos, esto implica que los electrones desapareados están confinados en una región pequeña centrada en el átomo metálico. La Ecuación 5 describe la segunda componente del desplazamiento químico, la cual es debida a que existe una cierta probabilidad de encontrar el electrón desapareado en el núcleo observado mismo. Si visualizamos el electrón como un fluido disperso por la molécula, y el espín electrónico como una propiedad asociada a dicho fluido, podemos imaginar que existe una cierta "densidad de espín electrónico" radicada en el núcleo que se observa. Se suele denominar a este efecto "contacto de Fermi", y por tanto, dicha contribución suele conocerse como desplazamiento "de contacto" (*contact shift*). La componente de contacto suele ser más importante que la dipolar en los espectros de RMN registrados en disolución.

$$\delta_{dipolar}^i = \frac{\beta^2 S(S+1)}{9kT} [g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2] \frac{\{1-3\cos^2\theta^i\}}{r_i^3} \quad (4)$$

$$\delta_{contacto}^i = \{A_{contacto}\}^i \frac{\bar{g}\beta S(S+1)}{3\gamma_I \hbar kT} \quad (5)$$

Las Ecuaciones 4 y 5 parecen complicadas porque en ellas aparecen numerosas constantes, pero de hecho reflejan relaciones de proporcionalidad sencillas entre los desplazamientos químicos y parámetros que reflejan las propiedades del electrón y el núcleo, tales como el espín electrónico total, S ; la constante giromagnética efectiva del electrón o factor de Landé, g (los subíndices \parallel y \perp se refieren a las componentes anisotrópicas en el plano xy y en el eje perpendicular z , y la barra superior a su valor promedio o isotrópico), y la constante giromagnética del núcleo (γ_I). Otras constantes que aparecen en dichas ecuaciones son las constantes de Planck reducida ($\hbar = h/2\pi$) y de Boltzmann (k), el magnetón de Bohr, β (constante cuyo valor es $eh/2m_e c$; e y m_e = carga y masa del electrón; c , velocidad de la luz) y la temperatura absoluta (T).

Consideraremos en primer lugar la ecuación 5, correspondiente al desplazamiento de contacto. Esta ecuación nos indica que existe una relación de proporcionalidad directa entre la componente de contacto del desplazamiento químico y el término fraccionario, el cual contiene magnitudes características del electrón y el núcleo. La constante de proporcionalidad es la constante A_{contacto} , llamada constante de acoplamiento hiperfino, la cual tiene un sentido análogo al de la constante de acoplamiento núcleo-núcleo, J , que nos es más familiar en RMN, aunque en este caso referida al acoplamiento entre el núcleo y el espín electrónico. Los superíndices i indican que la constante de acoplamiento hiperfino es diferente para cada núcleo. Esto es debido a que la interacción núcleo-electrón surge de la densidad de espín electrónico que se localiza en cada núcleo. Como se ha indicado ya, esta densidad de espín equivale a la probabilidad de encontrar al electrón en ese núcleo, la cual obtenemos como el cuadrado de la función de onda electrónica en ese punto. De manera más exacta, el valor de la constante de acoplamiento de contacto depende de la función de onda electrónica, como se indica en la Ecuación 6. Por tanto, el desplazamiento químico de contacto constituye una medida directa de una propiedad directamente relacionada con la estructura electrónica de la molécula. Desafortunadamente, no siempre es posible separar la contribución de contacto de las contribuciones diamagnéticas y dipolar del desplazamiento químico experimental.

$$\{A_{\text{contacto}}\}^i = (8\pi/3)g\beta\gamma_i\beta_n|\psi^i(0)|^2 \quad (6)$$

Un aspecto importante a considerar para comprender el mecanismo de contacto, es el modo en el que la densidad de espín procedente de electrones desapareados del metal alcanza los núcleos de los átomos que componen los ligandos. En el ión metálico paramagnético, los electrones desapareados se encuentran en orbitales d semillenos. Si la interacción primaria del metal con los ligandos es de tipo dativo, es decir, el metal se limita a aceptar densidad electrónica de los ligandos en sus orbitales vacíos (s , p o d), ¿cómo llegan los electrones desapareados a los átomos de los ligandos?.

Cuando los ligandos poseen capacidad aceptora π , como ocurre con los BIP, la retrodonación metal \rightarrow ligando proporciona un mecanismo directo para deslocalizar parte de la densidad de espín electrónico en los orbitales moleculares π^* de dichos ligandos. Sin embargo, la retrodonación π no está presente en todos los complejos, como por ejemplo en un sencillo ión *aquo*. A despecho de este razonamiento, los efectos del paramagnetismo son evidentes en los espectros de RMN de tales iones.

Además, es necesario tener en cuenta que solo los electrones que ocupan orbitales de tipo *s* tienen cierta probabilidad de residir en el núcleo. Todos los demás tipos de orbitales (*p*, *d*, *f*...) poseen planos nodales en los que la probabilidad de encontrar el electrón se anula, planos que pasan por la región central en la que se encuentra el núcleo. Dado que los orbitales antienlazantes π^* de los ligandos se obtienen por combinación de orbitales p_z de sus átomos de carbono, nitrógeno, etc., el mecanismo de retrodonación metal-ligando no puede explicar de qué modo alcanza la densidad de espín los núcleos de los átomos de los ligandos. Para explicar la transmisión del acoplamiento hiperfino desde el metal a todos los núcleos que observamos, es necesario tener en cuenta el fenómeno conocido como *polarización de espín* (Figura 6). Un electrón desapareado presente en un cierto orbital perturba al resto de electrones que se encuentran en otros orbitales, aunque éstos se encuentren apareados: en cada orbital doblemente ocupado, el electrón cuyo espín se alinea con el del electrón desapareado tendrá una ligera preferencia a ocupar una región del espacio próxima a aquella en la que se encuentra este último. Por el contrario, el electrón desapareado y el otro electrón de la pareja, cuyos espines son antiparalelos, se alejarán en el espacio. La afinidad entre electrones que tienen espines paralelos y la repulsión de los antiparalelos es una manifestación de la regla de Hund (esta regla nos resulta familiar porque la usamos para predecir el modo en que se ocupan orbitales atómicos). De esta manera, los electrones desapareados que se encuentran en orbitales *p* o *d* pueden también inducir cierta densidad de espín en el núcleo, si bien este espín es de signo opuesto al del propio electrón.

Como se puede ver en la parte de la derecha de la Figura 6, este fenómeno no solo afecta al átomo que porta electrones desapareados, p. ej., el átomo metálico, sino que permite transmitir la influencia del electrón desapareado a los átomos vecinos a través de los enlaces químicos. Si consideramos un complejo de hierro con ligandos BIP, una parte de la densidad de espín del metal se deslocalizará sobre los orbitales π^* de dicho ligando, como indicamos anteriormente, pero la transmisión de esta influencia desde los orbitales π^* a los átomos de hidrógeno tiene lugar, en último término, a través del fenómeno de la polarización de espín.

Como la polarización de espín implica una inversión en el signo del espín que transmite, la densidad de espín que se localiza en los distintos núcleos puede tener, y de hecho tiene, signos diferentes, lo cual es la razón por la cual los desplazamientos isotrópicos pueden ser tanto positivos como negativos. Se puede observar que la transmisión del espín a través de varios enlaces σ consecutivos, por ejemplo en una cadena hidrocarbonada, da lugar a la alternancia de los signos de los desplazamientos isotrópicos, según dicha transmisión implique un número par o impar de enlaces químicos. En cualquier caso, la fracción de espín transmitida de este modo decrece rápidamente con el número de enlaces, de modo que apenas alcanza a los núcleos de los átomos que se encuentran separados del centro paramagnético por varios enlaces químicos, sin pertenecer a un sistema electrónico deslocalizado. En estos casos, los desplazamientos de contacto serán pequeños y las señales de RMN se acercarán a los de la zona normal de los espectros de compuestos diamagnéticos.

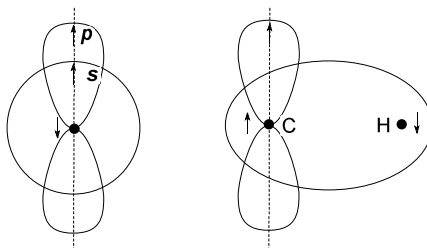


Figura 6. Polarización de espín: izquierda, en un átomo aislado; derecha, a través de un enlace químico (C-H).

Como se ha mencionado con anterioridad, la influencia del centro paramagnético se transmite también a través del espacio, debido a la interacción magnética entre los dipolos electrónico y nuclear. La descripción de esta interacción se complica porque no solo hay que tener en cuenta la distancia del núcleo al centro paramagnético, sino también su orientación. Para entender por qué esto es así, podemos imaginar que el centro paramagnético es un imán y tratamos de observar la señal de RMN de átomos de hidrógeno situados en sus proximidades. Como podemos ver en la Figura 7, el campo magnético del imán no es homogéneo en el espacio (es *anisótropo*), de tal modo que el campo magnético total que experimentan los átomos de hidrógeno serán diferentes dependiendo del ángulo θ que forma el eje del imán con el vector que une el centro del mismo con el átomo de hidrógeno. Si el átomo se encuentra alineado con el imán ($\theta = 0^\circ$), el campo del imán se suma al campo externo, pero ambos campos se restan cuando $\theta = 90^\circ$.

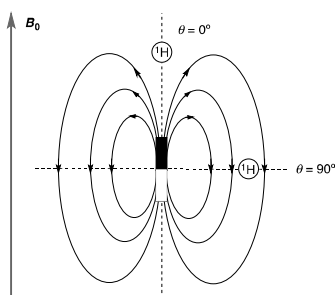


Figura 7. Efecto de la anisotropía magnética sobre el desplazamiento químico.

La Ecuación 4 describe el desplazamiento dipolar de un cierto núcleo i de la molécula como el producto de tres factores. Los dos primeros se refieren a las características del centro paramagnético y del núcleo i . Estos términos incluyen el momento de espín electrónico total, S , y la constante giromagnética efectiva del electrón, g , y por tanto guardan una cierta analogía con el desplazamiento isotrópico o de contacto. Por esta razón, al desplazamiento dipolar se le llama también de *pseudocontacto*. El último término, $\{1 - 3\cos^2\theta^i\}/r_i^3$, es el llamado factor espacial, que describe la direccionalidad de la interacción dipolar que se representa en la Figura 8.

Imaginemos que el campo magnético de la molécula lo genera un diminuto imán de tamaño puntual, cuyo eje (eje z) correspondería al eje principal de cuantización, o eje de simetría de mayor orden en la molécula. Consideremos un átomo de hidrógeno i situado en la periferia de la molécula, a una distancia r_i de su centro, en una dirección que forma un ángulo θ^i con el eje z. El factor espacial disminuye con el cubo de la distancia, r_i , por lo que la intensidad de la interacción dipolar decrece muy rápidamente a medida que aumenta dicha distancia. Por otra parte, el factor $\{1 - 3\cos^2\theta^i\}$ se anula cuando el ángulo θ^i vale 54.7° , el llamado "ángulo mágico". Esto quiere decir que los núcleos que se encuentran en la superficie de un cono imaginario cuya abertura es la del ángulo mágico no experimentan desplazamiento dipolar. Además, el signo del desplazamiento dipolar es opuesto para átomos que se sitúan en el interior o en el exterior de dicho cono. Conviene recordar que en esta discusión se ha asumido que el centro paramagnético tiene dimensiones puntuales, pero esta hipótesis puede no resultar válida cuando los electrones desapareados se deslocalizan en un sistema extenso de orbitales moleculares.

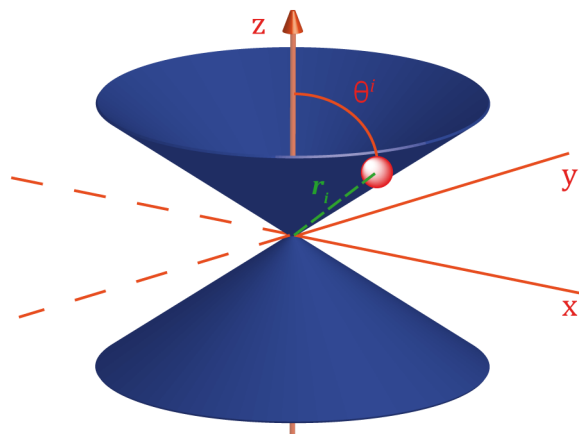


Figura 8. Parámetros espaciales r_i y θ^i que determinan el desplazamiento dipolar o de pseudocontacto del núcleo de hidrógeno i (esfera roja). El bicono azul describe la zona en la que $\theta^i = 54.74^\circ$ (ángulo mágico).

La descripción de la anisotropía magnética del centro paramagnético se formaliza describiendo la constante giromagnética del electrón, g , como un *tensor*, es decir, como una matriz que contiene las tres componentes espaciales, g_{xx} , g_{yy} y g_{zz} .

El tratamiento se simplifica en el caso especial, pero muy frecuente, de que la molécula tiene simetría axial, es decir, cuando las componentes espaciales de g en las dos direcciones del plano xy sean las mismas. El factor $g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2$ que aparece en la Ecuación 4 alude a esta simplificación. El que este factor contenga una diferencia indica que el acoplamiento dipolar se anula cuando g_{\parallel} y g son iguales (g isotrópica), y es tanto mayor cuanto mayor es la anisotropía magnética en el centro paramagnético. Esta diferencia también determina al signo que toma el desplazamiento dipolar a ambos lados del cono que determina el ángulo mágico.

En resumidas cuentas, la forma de la Ecuación 4 indica que el desplazamiento dipolar depende de la anisotropía del centro magnético, y de los parámetros geométricos r_i y θ^i . Es de destacar que tanto esta expresión, como la Ecuación 5 que describe el desplazamiento de contacto contienen el espín del sistema, S , por lo que cabe esperar que, a igualdad de otros factores, la magnitud de los desplazamientos isotrópicos (y por tanto la dispersión de las señales en el espectro) aumente al aumentar el número de electrones desapareados. Asimismo, es interesante mencionar que ambas ecuaciones presentan una dependencia inversa de la temperatura absoluta. Esta dependencia es previsible ya que, según la ley de Curie, la susceptibilidad magnética (magnitud macroscópica que se relaciona con el momento magnético de las moléculas) varía con la inversa de la temperatura absoluta. Así pues, la representación de los desplazamientos isotrópicos de las diferentes señales de RMN de la molécula frente a $1/T$ debería dar líneas rectas que convergen en el origen. Como en general es difícil conocer los valores exactos de las componentes diamagnéticas y paramagnéticas de δ , se suelen representar directamente los desplazamientos químicos de las señales. Como la contribución diamagnética al desplazamiento químico es pequeña en comparación con la paramagnética, las líneas del gráfico tienden a converger para $1/T = 0$ en un reducido segmento del eje de ordenadas, donde se encontrarían los desplazamientos químicos "diamagnéticos". La observación de líneas curvas en estos gráficos puede ser debida a que la molécula no obedece la Ley de Curie, por ejemplo, en los complejos polinucleares, debido a la existencia de interacciones ferro- o antiferromagnéticas entre diferentes centros paramagnéticos. Asimismo, la no-linealidad de las representaciones de los δ_i frente a $1/T$ puede poner de manifiesto la existencia de algún proceso fluxional.

Como se indica al comienzo de esta sección, la segunda de las propiedades que caracteriza a los espectros de RMN de los complejos paramagnéticos es la anchura de sus señales.^{101b} Como ocurre con cualquier técnica espectroscópica, la señales de RMN tienen una cierta anchura mínima, la cual está ligada al tiempo t que tardan en producirse los procesos excitación-desexcitación que se observan (en este caso, la transición del espín nuclear entre sus valores $+1/2$ y $-1/2$). El tiempo y la energía se encuentran ligadas a través de una de las relaciones de incertidumbre de Heisenberg (Ec. 6).

$$\Delta E \cdot \Delta t \quad (= h/2\pi) \quad (6)$$

Según esta relación, no podemos conocer con infinita precisión la energía (E) de una cierta transición espectroscópica que implica un cierto período de tiempo t . Como $E = h\nu$, esta relación de incertidumbre afecta también a la frecuencia a la que ocurre la transición. Sustituyendo en la Ecuación 6, resulta que $\Delta \nu \Delta t = 1/2\pi$, o $\Delta \nu = 1/2\pi \Delta t$, donde la $\Delta \nu$ representa la incertidumbre en la frecuencia a la que se observa la transición. Esta incertidumbre se refleja en la anchura de las señales que observamos: Cuanto menor es el tiempo asociado a la transición (Δt), mayor es la incertidumbre en la frecuencia de la señal, $\Delta \nu$ y, por tanto, su anchura. En RMN, se denomina el *tiempo de relajación*, T_1 , al tiempo que tarda el sistema en regresar a su estado fundamental.* De las consideraciones anteriores se deduce que la anchura media de una señal de RMN debida a un núcleo I, $\Delta_{1/2}$ (es decir, la anchura medida a la mitad de su altura), es:

$$\Delta_{1/2} = \frac{1}{\pi T_1} \quad (7)$$

Por tanto, para comprender el efecto del paramagnetismo sobre las anchuras de las líneas, tenemos que entender el modo en el que la presencia del espín electrónico afecta a los tiempos de relajación nucleares.

* En términos rigurosos sería necesario distinguir dos tipos de tiempo de relajación, el longitudinal (T_1) y el transversal (T_2), pero en esta discusión cualitativa ignoraremos dicha distinción y trataremos ambos tiempos de relajación como uno solo (T_1). Los efectos de ensanchamiento debidos al paramagnetismo se inducen esencialmente a través del tiempo de relajación longitudinal T_1 .

Otro factor a tener en cuenta es que la probabilidad de que un sistema excitado regrese a su estado fundamental depende de manera inversa de la energía que implica la transición: es decir, cuanto mayor sea la escala de energía implicada en la espectroscopia que estamos estudiando, menores serán los tiempos de relajación, y, por tanto, más anchas serán las bandas observadas. Esta es la razón, por ejemplo, de que las bandas observadas en espectroscopia UV-VIS sean más anchas que en IR, y éstas a su vez sean más anchas que las de RMN.

La principal diferencia entre los núcleos y los electrones se encuentra en que el momento magnético del electrón es mucho mayor que el nuclear (658 veces en el caso del núcleo de hidrógeno). Esta diferencia en la magnitud de los dipolos magnéticos implica que al imponer un determinado campo magnético, la diferencia de energía entre los estados de espín $\pm 1/2$ es mucho mayor para el electrón que para los núcleos. Y dado que los tiempos de relajación dependen de manera inversa de la energía de las transiciones, el electrón se relaja también mucho más rápidamente que el núcleo que observamos en RMN. A pesar de la diferente magnitud de la energía de excitación electrónica y nuclear, en ambos casos estamos hablando de energías relativamente pequeñas, menores que la energía térmica que poseen átomos y moléculas a la temperatura ambiente. Para la discusión que sigue, es importante tener presente que tanto para los núcleos como para los electrones, las transiciones de espín que ocurren en el seno del campo magnético del espectrómetro son térmicamente accesibles, es decir que la energía térmica ambiental es suficiente para inducir sus transiciones. A la temperatura del laboratorio, tanto los núcleos como los electrones de la molécula paramagnética transitan con facilidad entre los estados fundamental y excitado y las poblaciones de ambos estados se encuentran en equilibrio termodinámico. Así pues, cuando realizamos el experimento de RMN, los núcleos que excitamos con radiofrecuencia “notan” el espín electrónico que se origina en los electrones desapareados que hay en la molécula, el cual oscila entre sus estados cuánticos $s = -1/2$ y $+1/2$ con mayor rapidez que el nuclear, ya que el tiempo de relajación electrónico es mucho más corto. La interacción de los espines nucleares con el espín electrónico proporciona a los primeros un mecanismo de relajación mucho más eficaz que los que existen normalmente en las moléculas diamagnéticas.

En pocas palabras: la interacción núcleo-electrón acorta de manera extraordinaria el tiempo de relajación nuclear, haciendo que las señales de RMN presenten anchuras que son decenas o cientos de veces mayores que las que se observen en los espectros diamagnéticos.

Para dar una idea más intuitiva, de la influencia de los tiempos de relajación electrónicos en el espectro de RMN, Swift ha usado el ejemplo que se presenta de manera muy resumida en la Figura 9.¹⁰³ Consideramos un sistema muy sencillo formado por un protón y un electrón desapareado; ambos se acoplarán formando un sistema de espín AX, por lo cual cabría esperar que la señal de RMN del protón fuese un doblete (para registrar la señal del electrón, necesitaríamos otro tipo de instrumento, el espectrómetro de *Resonancia Paramagnética de Electrón*, RPE). En la figura, los picos del doblete de ^1H no tienen la misma intensidad debido a que la diferencia de energía entre los estados electrónicos $S = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ es relativamente grande, y por tanto la probabilidad de encontrar al electrón en uno u otro estado no es la misma (ambos estados tendrían diferentes poblaciones de Boltzmann). La separación de los dos picos viene dada por la constante de acoplamiento hiperfino, A (o A' , si queremos expresarla en Hz). En la práctica este doblete no podría ser resuelto en un espectrómetro de RMN convencional, debido a que el electrón se relaja con demasiada rapidez. Una forma de visualizar la situación es tratar el problema como si fuese un sistema en intercambio fluxional, en el que uno de los componentes, el electrón, se intercambia entre dos situaciones (los estados de espín $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$), y deducir el efecto del tiempo de relajación electrónico T_e (o más exactamente, su inversa, T_e^{-1}) sobre la forma de la señal. Si la relajación del electrón fuese muy lenta (Fig 9, A), de manera que T_e^{-1} fuese mucho menor que la constante de acoplamiento (A'), sería posible resolver el doblete, pero como hemos dicho, esta situación no se observa nunca en la realidad. Si acortamos gradualmente el tiempo de relajación observaríamos que la señal comienza a ensancharse, y cuando T_e^{-1} alcanzase un valor comparable con A' , los dos picos coalescerían en una señal muy ancha (Fig 9, B). Como A' suele ser realmente grande, del orden de 10^6 Hz, la resonancia se extendería a lo largo de una zona de un millón de Hz o más, estaría perdida en la línea base del espectro y por lo tanto no sería observable. A medida que reducimos aún más el tiempo de relajación del electrón (Fig 9, C y D), la señal se iría haciendo más aguda, y se observaría la de un solo pico, más o menos ancho. El núcleo está percibiendo el espín del electrón como un promedio entre

sus dos valores $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$. Debido a que, como comentamos con anterioridad, estos estados electrónicos no tienen la misma probabilidad, la señal aparece desplazada respecto al punto medio del doblete. Este corrimiento corresponde al desplazamiento hiperfino de las señales de RMN de los compuestos paramagnéticos, que describimos al comienzo de esta sección, lo cual nos proporciona una forma alternativa de entender el origen de dichos desplazamientos.

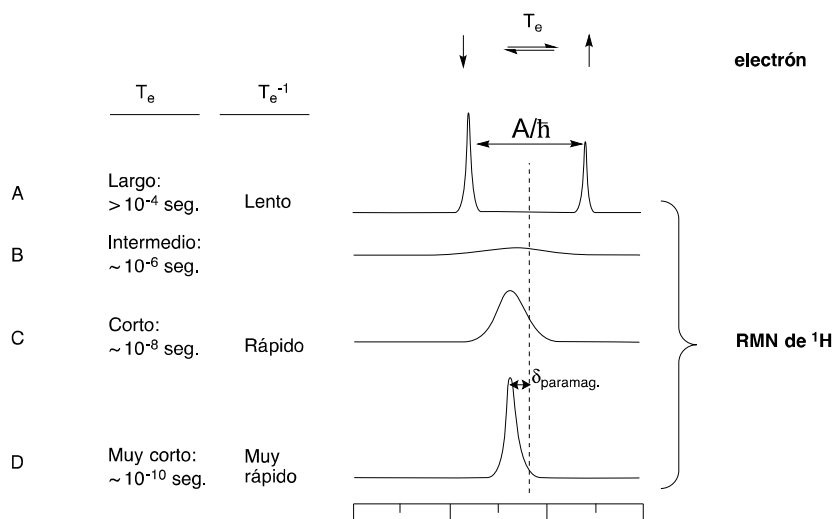


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H de un sistema compuesto por un electrón y un núcleo de hidrógeno en función del tiempo de relajación del electrón (T_e).

Según se desprende del tratamiento anterior, la anchura de las señales paramagnéticas de RMN depende de dos factores: la relajación electrónica, y de la constante de acoplamiento hiperfino, A . La relajación electrónica afecta a todas las señales del espectro, pero la anchura de las diferentes señales es modulada por la magnitud de la constante de acoplamiento hiperfino A , o lo que es lo mismo, por la magnitud interacción núcleo-electrón. Cuanto mayor sea A , mayor es la separación de los picos del doblete, y tanto más rápido deberá relajarse el electrón para que la señal de RMN adquiera una anchura suficientemente pequeña que permita su observación. Las señales de aquellos núcleos que de manera específica presentan una constante A muy elevada pueden resultar demasiado anchas para resultar observables, incluso en compuestos que originan espectros de RMN razonablemente bien resueltos. Es el caso, por ejemplo, de los átomos que se encuentran directamente enlazados al centro paramagnético, o que se encuentran en su vecindad más inmediata.

El tratamiento más preciso de los tiempos de relajación nucleares requiere tener en cuenta que, como hemos discutido con anterioridad, la interacción del núcleo con el electrón se produce a través de dos mecanismos diferentes, el contacto de Fermi y la interacción dipolar. Las ecuaciones de Solomon-Bloembergen describen la influencia de ambos mecanismos sobre los tiempos de relajación nuclear. La Ecuación 8 representa una versión muy simplificada de estas ecuaciones, que, entre otras restricciones, se aplica solo en el caso de moléculas muy pequeñas que se mueven rápidamente en un medio no viscoso.

$$T_1^{-1} = \frac{20}{15} \left[\frac{S(S+1)\gamma_I^2 g^2 \beta^2}{r^6} \right] T_e + \left[\frac{2S(S+1)A_{\text{contacto}}^2}{3h^2} \right] T_e \quad (8)$$

Lo que nos dice esta ecuación es que el tiempo de relajación del núcleo (del átomo de hidrógeno en el caso de la RMN de ^1H) es la suma de dos términos, uno de ellos de origen dipolar (primer corchete), y el segundo debido al acoplamiento de contacto. Teniendo en cuenta la Ec. 7, tenemos que la anchura de las señales depende de modo directo del tiempo de relajación electrónico (Ec. 9), confirmando la conclusión principal que obtuvimos con el tratamiento anterior. Las constantes K_1 y K_2 representan los factores correspondientes a las interacciones dipolar y de contacto (corchetes primero y segundo de la Ec. 8), respectivamente.

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{\pi T_1} = \frac{1}{\pi} (K_1 + K_2) T_e \quad (9)$$

Antes de hacer unas últimas consideraciones sobre las anchuras de las señales en los espectros de RMN de compuestos paramagnéticos, resulta conveniente resaltar dos importantes aspectos acerca de la contribución dipolar a los tiempos de relajación nucleares, T_1 , que se desprenden de la forma del primer término de la Ecuación 8. En primer lugar, y a diferencia de lo que ocurre con los desplazamientos químicos, el término dipolar de relajación no incluye factores de anisotropía espacial, por lo que la influencia del centro paramagnético sobre las anchuras de las señales se propaga por igual en todas las direcciones del espacio. En segundo lugar, dicho término decrece muy deprisa con la distancia del núcleo al centro paramagnético (es proporcional a r^{-6}), por lo que solo los átomos situados en las proximidades del metal ($\sim 5 \text{ \AA}$ como máximo) acortarán su tiempo de relajación de manera significativa a través del mecanismo dipolar. Una

consecuencia interesante es que la anchura de las señales de RMN puede facilitar la asignación de los átomos que se no se encuentran conectados directamente al centro paramagnético, pero se encuentran próximos en el espacio. Si, además, el átomo observado se encuentra cerca de la superficie cónica definida por el "ángulo mágico" $\theta = 54.74^\circ$, su señal puede estar ensanchada por efecto dipolar, sin que al mismo tiempo presente un desplazamiento isotrópico importante, ya que en dicha superficie el acoplamiento dipolar o de pseudocontacto se anula y solo se observa el desplazamiento de contacto.

Como se ha indicado al comienzo de esta sección, no todos los compuestos paramagnéticos se prestan del mismo modo a medir espectros de RMN. Determinados complejos metálicos proporcionan espectros útiles, en los cuales se pueden asignar la mayor parte de las señales esperadas, pero en otros casos la anchura media de las señales es tal que el espectro de RMN apenas presenta utilidad práctica, o en casos extremos, no se detecta espectro alguno. En términos generales, el factor que determina la posibilidad de observar un espectro de RMN es el tiempo de relajación electrónico. Como se ha indicado, éste es en general corto, pero varía entre límites muy amplios: de 10^{-8} a 10^{-12} seg., dependiendo de la naturaleza del centro paramagnético. Entre los factores que influyen sobre la magnitud del tiempo de relajación electrónico, se encuentran la existencia de términos electrónicos que causan la escisión de los estados de espín en ausencia de campo magnético (*zero-field splitting* o ZFS), o la existencia de acoplamiento espín-órbita significativo. Estos efectos rompen la degeneración electrónica en el estado fundamental y producen estados excitados accesibles que facilitan la relajación del electrón, transmitiendo el exceso de energía al medio circundante en forma de calor (relajación espín-retículo). En ausencia de estos efectos, la relajación del electrón tiende a ser excesivamente lenta, y los espectros de RMN no resultan observables. Es lo que sucede, por ejemplo, en el caso de los radicales orgánicos, y también de un cierto número de iones de transición, como el Mn^{2+} , cuyos términos fundamentales S no poseen ZFS ni acoplamiento espín-órbita. Por el contrario, los complejos que contienen el ión Fe(II) de bajo espín, cuyo estado fundamental presenta degeneración orbital y posee estados excitados de baja energía, producen espectros de RMN cuyas líneas son suficientemente estrechas para ser observadas en casi todos los casos.

Resulta interesante indicar que la situación es justamente la opuesta en la Resonancia Paramagnética de Electrón. En RPE conviene que el tiempo de relajación del electrón (T_e) sea largo, para que se observen líneas espectrales agudas y bien resueltas. Por esta razón las técnicas de RMN y RPE son complementarias, pues cuando un compuesto origine señales bien resueltas en RMN, sus señales serán anchas en RPE. Podemos afirmar que los complejos que no originan espectros medibles de RMN serán ideales para su estudio por RPE, y viceversa. La Tabla 1 proporciona una guía para elegir la técnica adecuada (RMN o RPE) de diferentes iones de transición.

Tabla 1: Iones metálicos aplicables en RMN y RPE (se indican el espín electrónico S y T_e entre paréntesis).

Iones que producen espectros de RMN útiles:

| | |
|---------------------------------------|--|
| V^{3+} (1, 10^{-11}) | Fe^{3+} bajo espín (1/2, $10^{-11} - 10^{-13}$) |
| Mn^{3+} (2, $10^{-10} - 10^{-11}$) | Co^{2+} alto espín (3/2, 10^{-13}) |
| Cr^{2+} (2, $10^{-11} - 10^{-12}$) | Ni^{2+} (1, 10^{-10}) |
| Fe^{2+} (2, $10^{-12} - 10^{-13}$) | Ru^{3+} (1/2, $10^{-11} - 10^{-12}$) |

Iones que producen espectros de RMN muy anchos o inobservables (adecuados para RPE):

| | |
|---|---|
| Ti^{3+} (1/2, $10^{-10} - 10^{-11}$) | Mn^{2+} (5/2, 10^{-8}) |
| V^{2+} (3/2, 10^{-9}) | Fe^{3+} alto espín (5/2, $10^{-9} - 10^{-11}$) |
| Cr^{3+} (3/2, $10^{-9} - 10^{-10}$) | Co^{2+} bajo espín (1/2, $10^{-9} - 10^{-10}$) |

Para concluir esta sección, es conveniente mencionar que los efectos dipolares no solo se transmiten dentro de una molécula, sino también a través del espacio a otras moléculas presentes en la disolución. Debido a que en disolución las moléculas se encuentran en permanente movimiento, los espines electrónicos promedian su dirección y hay que hablar del espín total macroscópico, propiedad de la cual emerge la susceptibilidad magnética total de la muestra. La susceptibilidad magnética macroscópica también influye sobre los tiempos de relajación nucleares, lo cual se

conoce como *efecto de espín de Curie*. El efecto de espín de Curie tiende a ensanchar las líneas espectrales de RMN en proporción al momento magnético y la concentración de la muestra disuelta, por lo que a la hora de medir los espectros de RMN no resulta conveniente emplear muestras concentradas, a pesar de que, como advertimos al principio, la anchura de las señales paramagnéticas hace disminuir la sensibilidad de la técnica. Este efecto se incrementa con el cuadrado del campo magnético del equipo, por lo que tiende a compensar la mejora de la resolución lograda con el aumento del campo. La consecuencia es que el uso de equipos de RMN de mayor campo no tiene por qué mejorar de manera sustancial la resolución de los espectros de los complejos paramagnéticos. Esta afirmación es particularmente cierta cuando las moléculas adquieren mayor tamaño, por ejemplo en la RMN de metaloproteínas, ya que en este caso el efecto de espín de Curie sobrepuja la ganancia de resolución que se logra al incrementar el campo.

La susceptibilidad magnética macroscópica de la muestra influye también sobre el campo magnético neto que perciben los átomos, y por tanto sobre su frecuencia de resonancia. No obstante, como todos los átomos sienten este efecto por igual, su efecto sobre los desplazamientos químicos se cancela al usar una referencia interna. Sin embargo, el efecto es perceptible si se emplea una referencia *externa*. Experimentalmente, este es el fundamento de la técnica conocida como *método de Evans*, el cual permite medir la susceptibilidad magnética de una muestra en disolución, y, conocida la concentración, establecer el momento magnético efectivo de dicha muestra. La contribución de la susceptibilidad magnética al desplazamiento químico absoluto viene dada por la Ecuación 10:

$$\delta_x = m \left(\frac{1}{3} - \alpha \right) \left[\chi^{paramag} + \chi^{diamag} - \chi^{disolv} \left(1 + \frac{\rho_{disolv} - \rho_{disoluc}}{m} \right) \right] \quad (10)$$

En esta ecuación, m es la masa del soluto paramagnético por unidad de volumen, $\chi^{paramag}$ y χ^{diamag} son las contribuciones paramagnética y diamagnética a la susceptibilidad másica del soluto, χ^{disolv} es la susceptibilidad magnética másica del disolvente y ρ_{disolv} y $\rho_{disoluc}$ son las densidades del disolvente puro y de la disolución. El parámetro α es el llamado factor de desmagnetización, el cual depende de la geometría del sistema. Para una muestra esférica, $\alpha = 1/3$ y, en este caso, el efecto desaparecería.

Para las habituales muestras cilíndricas, $\alpha = 1/2$ si su eje es perpendicular al campo, y 0 si es paralelo. El dispositivo utilizado normalmente para la medida es un tubo de RMN convencional en cuyo interior se sitúa un tubo de vidrio más pequeño en el cual se pone una disolución que contiene una sustancia diamagnética de referencia, por lo cual el valor de α se toma como 0. El tubo de RMN se carga con una disolución de concentración conocida de la sustancia paramagnética, a la cual se añade también la referencia. Al registrar el espectro, se observan dos señales para la referencia, ya que la presencia de la sustancia paramagnética en la disolución exterior modifica su desplazamiento químico respecto a la de la disolución del tubo interior. La diferencia entre los dos desplazamientos químicos viene dada por la Ecuación 11, en la que se supone que las densidades de las dos disoluciones son aproximadamente la misma. Teniendo en cuenta que los desplazamientos químicos se expresan en ppm, e introduciendo unidades de concentración para convertir la susceptibilidad másica en molar ($\chi_M^{paramag}$), tenemos la Ecuación 12, en la que M es la concentración en M/L. Con ayuda de la Ecuación 13 permite calcular los momentos magnéticos efectivos de manera rutinaria (T es la temperatura de la muestra en K).

$$\delta = m \frac{1}{3} \chi^{paramag} \quad (11)$$

$$\chi_M^{paramag} = 10^9 \frac{3\Delta\delta}{M} \quad (12)$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_M^{paramag} T} \quad (13)$$

D) BIBLIOGRAFÍA

- 1 Elschenbroich, C. *Organometallics, Third, completely revised and extended edition*. Wiley-VCH, 2006. pp 695 -716.
- 2 Wilke, G.; *Karl Ziegler – The Last Alchemist*, en *Ziegler Catalysis, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*. G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Britzinger, eds. Springer, 1995.
- 3 Fischer, K.; Jonas, K.; Misbach, P.; Stabba, R.; Wilke, G. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1973**, *12*, 943.
- 4 Natta, G. *Angewandte Chemie*, **1964**, *73*, 553.
- 5 Clark, A.; Hogan, J. P.; Banks, R. L.; Lanning, W. C. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 1152.
- 6 Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 115.
- 7 Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89.
- 8 Carmona, E. *Los metallocenos, arquetipo de familia química*. Real Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Madrid, 2007. http://www.rac.es/ficheros/Discursos/DR_20080825_153.pdf
- 9 Natta, G.; Pino, P.; Mazzantini, G.; Gianini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- 10 Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- 11 Reichert, K. H.; Meyer, K. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- 12 Long, W. P.; Breslow, D. S. *Justus Liebig Ann. Chem.* **1975**, 463.
- 13 Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
- 14 Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- 15 Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- 16 a) Sinn, H. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27. b) Sinn, H.; Schimmel, L.; Ott, M.; von Thienen, N.; Harder, V.; Hagedorf, W.; Heltmann, B.; Haupt, E. en *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*. Kaminsky W. Ed. Springer-Verlag, **1999**. pp 105 – 122.
- 17 Imhoff, D. W.; Stemmler, L. S.; Sangokoya, S. S.; Peel, J. H. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1941.
- 18 a) Mynott, R.; Fink, G.; Fenzl, W. *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *154*, 1. b) Fink, G.; Rottler, R. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 125. c) Fink, G.; Rottler, R.; Krelter, C. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *96*, 1.
- 19 a) Eisch, J. J.; Pombrik, S. I.; Zheng, G. X. *Organometallics*, **1993**, *12*, 3856. b) Eisch, J. J. Pombrik, S. I. Zheng, G. X. *Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 109.
- 20 Ewen, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355
- 21 Kaminsky, W.; Külper, K.; Britzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- 22 Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6256.
- 23 Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- 24 Gibson, V. C.; Spitzmesser, S, K, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- 25 a) Blais, M. S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3775. b) Chien, J. C. W.; Yu, Z. T.; Marques, M. M. Flores, J. C.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 319.
- 26 a) Foster, P.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 71. b) van der Zeijden, A. A. H.; Mattheis, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 274.
- 27 McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.

- 28 Soga, K.; Uozomi, T.; Nakamura, S.; Toneri, T.; Teranishi, T.; Santo, T.; Arano, T.; Shiono, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4293.
- 29 a) Thopold, K. H. *Eur J. Inorg. Chem.* **1998**, *15*. b) Thopold, K. H. *ChemTech* **1997**, *27*, 26.
- 30 Dohring, A.; Gohre, J.; Jolly, P. W.; Kryger, B.; Rust, J.; Verhovnik, G. P. *J. Organometallics*, **2000**, *19*, 388.
- 31 Thomas, B. S.; Noh, G. K.; Schulte, G. K.; Sendlinger, S. C.; Thoppold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893.
- 32 Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534.
- 33 Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 4th Ed.* John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2005. pp. 58 – 59.
- 34 Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235.
- 35 Heyndrycx, W.; Occhipinti, G.; Minenkov, Y.; Jensen, V. R. *Chem. Eur J.* **2011**, *17*, 14628.
- 36 a) Klabunde, U.; Ittel, S. D. *J. Mol. Catal.*, **1987**, *41*, 123. b) Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitz, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D. *J. Polym. Sci., Ser. A.* **1987**, *25*, 1989.
- 37 a) Ostoja-Starzewski, K. A. Witte, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 599. b) Ostoja-Starzewski, K. A. Witte, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 63. c) Ostoja-Starzewski, K. A. en *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*. Rieger, B.; Saunders-Baugh, L.; Kacker, S.; Striegler, S. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 38 Keim, W.; Appel, R.; Storeck, A.; Kruger, K.; Storeck, A.; Krüger, C.; Goddard R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 116.
- 39 a) Mohering, V. M.; Fink, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1001. b) Schubbe, R.; Angermund, K.; Fink, G.; Goddard, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 467.
- 40 Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- 41 Cámpora, J.; Brasse, M. en *Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-based Metal Complexes, II*. Cámpora, J. Giambastiani, G. Springer, Dordrecht, 2011.
- 42 Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- 43 Nakamura, A.; Itto, S.; Nozaki, K.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215.
- 44 Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. L.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science*, **2000**, *287*, 480.
- 45 Boardman, B. M.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1597.
- 46 Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Cleverie, J. Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1438.
- 47 *Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-based Metal Complexes*, vols. I y II. Cámpora, J. Giambastiani, G. Springer, Dordrecht, 2011.
- 48 *Catalysis for the Renewables*, G. Centi, R. van Santen, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 49 a) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. John Wiley & Sons, New York, 1999. b) *Hollemann-Wiberg Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, 2001.
- 50 Mullen, A. *Carbonylations Catalyzed by Metal Carbonyls – Reppe Reactions*, en *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Falbe, J. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- 51 Bauer, I.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170.

- 52 a) Correa, A.; García Mancheño, O.; Bohm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108. b) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem Rev.* **2011**, *111*, 1417. c) Czaplik, W. M.; Mayer, M.; Cvengró, J.; von Wangelin A. J., *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 396.
- 53 Chirik, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *6*, 1687.
- 54 Yamamoto, A.; Morifuji, K.; Ikeda, S.; Saito, T.; Uchida, Y.; Uchida, Y.; Misono, A. **1968**, *90*, 1882.
- 55 Yamamoto, T.; Yamamoto A.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, *45*, 1104.
- 56 Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications* John Wiley & Sons, New York, 1986. pp 221 – 222.
- 57 Yang, P.; Chan, B. C. K.; Baird, M. C. *Organometallics*, **2004**, *23*, 2752,
- 58 Schaper, F.; Foley, S.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2114.
- 59 Matyjaezewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8161.
- 60 Göbelt, B.; Matyjaezewski, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1619.
- 61 a) Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; William, D. J. *Chem. Commun.* **2002**, 1850. b) Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; William, D. J. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2591.
- 62 Ferro, R.; Millone, S.; Bertolasi, V.; Capacchione, C.; Grassi, A. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8544.
- 63 Zhang, W.; Sun, W. H.; Redshaw, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8988.
- 64 Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D.; Maddox, P. J.; Bres, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247.
- 65 a) Beaufort, L.; Benvenuti, F.; Noels, A. F. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 210. b) Beaufort, L.; Benvenuti, F.; Noels, A. F. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 206, 215
- 66 Sun, W.-H.; Hao, P.; Li, G.; Zhang, W.; Yi, J.; Asman, M.; Tang, N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4506.
- 67 a) Xiao, L.; Gao, R.; Zhang, M.; Li, Y.; Cao, X.; Sun, W.-H. *Organometallics*, **2009**, *28*, 2225. b) Sun, W.-H.; Hao, P.; Zhang, S.; Shi, Q.; Zuo, W.; Tang, X.; Lu, X. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2720. c) Chen, Y.; Hao, P.; Zuo, W.; Gao, K.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1829. d) Gao, R.; Li, Y. Wang, F.; Sun, W.-H.; Bochmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *27*, 4149. e) Song, S.; Gao, R.; Zhang, M.; Li, Y.; Wang, F.; Simg, W.-H. *Inorg. Chimica Acta*, **2011**, *376*, 373.
- 68 Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J. Wedeking, K.; Fröhlich, R. *Organometallics*, **2006**, *25*, 666.
- 69 Zhang, S.; Sun, W.-H.; Xiao, T.; Hao, X. *Organometallics*, **2010**, *29*, 1168.
- 70 a) Small, B. L.; Rios, R.; Fernandez, E. R.; Carney, M. J. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1744. b) Small, B. L.; Rios, R.; Fernandez, E. R.; Gerlach, D. L.; Halfen, L. A.; Carney, M. J. *Organometallics*, **2010**, *29*, 6723.
- 71 a) Nakayama, Y.; Baba, Y.; Yasuda, H.; Kawakita, K.; Ueyama, N. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7953. b) Karama, A.; Tenia, R.; Martínez, M.; López-Linares, C.; Albano, A.; Díaz-Barrios, A.; Sánchez, Y.; Casas, E. C.; Pekerar, S.; Albornoz, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 127.
- 72 Stoufer, R. C.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6016.
- 73 Lions, F.; Martin, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2733.
- 74 Figgins, P. E.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 820.
- 75 Aylea, E. C.; Merrell, P. H. *Inorg. Met. Org.* **1974**, *4*, 535.

- 76 Kliegrewe, N.; Steffen, W.; Blomker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibeling, B.; Erker, G.; Wasilike, J.-C.; Wu, G.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955.
- 77 Esteruelas, M. A.; López, M. A.; Méndez, L.; Olivaán, M.; Oñate, E. *Organometallics*, **2003**, *22*, 395.
- 78 Smit, T.; Tomov, A.K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6511.
- 79 Nüchel, S.; Burger, P. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4345.
- 80 Cámpora, J.; Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1104.
- 81 Darmon, J. M.; Turner, Z. R.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics*, **2012**, *31*, 2275.
- 82 Bianchini, C.; Mantovani, G.; Meli, A.; Migliacci, F.; Zanobini, F.; Lasehi, F.; Sommazzi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1620.
- 83 Ma, Z.; Sun, W.-H.; Li, Z. L.; Shao, C. X.; Hu, Y. L.; Li, X.-H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 994.
- 84 Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Frey, G. D.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. *Organometallics*, **2007**, *26*, 988.
- 85 Small, B. L.; Carney, M. J.; Holman, D. M.; O'Rourke, C. E.; Colleen, E.; Helfen, J. A. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4735.
- 86 Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Bobik Fones, B.; Fish, B. M.; Schifffhauer, M. F. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2978.
- 87 a) Chen, Y.; Chen, R.; Quian, C.; Dong, X.; Sun, J. *Organometallics*, **2003**, *22*, 4312. b) Zhang, Z.; Zou, J.; Cui, N.; De, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 249.
- 88 Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastorianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- 89 Cartes, M. A.; Palma, P.; Sandoval, J. J.; Cámpora, J.; Álvarez, E. *Inorg. Chimica Acta*, **2014**, *412*, 73.
- 90 a) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. b) Lamberti, M.; Mazzeo, M.; Pappalardo, D.; Zambelli, A.; Pellecchia, C. *Macrom. Simposia* **2004**, *213*, 235.
- 91 a) Barbanov, A. A.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A.; Semikolenova, N. V.; Echevskaja, L. G.; Matsko, M. A. *Macrom. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2292. b) Kissin, Y.; Quian, C.; Xie, G.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Ser. A* **2006**, *44*, 6159.
- 92 a) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745. b) Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2994.
- 93 Knjinenburg, Q.; Gambarotta, S.; Buzelaar, P. H. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, 5442.
- 94 Kooistra, T. M.; Knjinenburg, Q.; Smite, J. M. M.; Horton, A. D.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4718.
- 95 Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207.
- 96 Raucoles, R.; de Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 3368.
- 97 Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660.
- 98 a) Bryliakov, K. P.; Talsi, E.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A. *Organometallics*, **2009**, *28*, 3225. b) a) Bryliakov, K. P.; Talsi, E.; Zakharov, V. A.; Semikolenova, N. V. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5375.
- 99 Cámpora, J.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2006**, *24*, 4878.
- 100 Cartes, M. A.; Rodríguez-Delgado, A.; Palma, P.; Sánchez, L.; Cámpora, J. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2504.

- 101 a) Satterlee, J. D. *Concepts in Magnetic Resonance*, **1990**, 2, 69. b) Satterlee, J. D. *Concepts in Magnetic Resonance*, **1990**, 2, 119.
- 102 Bertini, I. *Current Methods in Inorganic Chemistry. Vol. 2: Solution NMR of Paramagnetic Molecules. Applications to Biometallomolecules and models*. Elsevier Science, 2001.
- 103 Swift, J. T., *The Paramagnetic Linewidth en NMR of Paramagnetic Molecules*, LaMar, G. N.; Horrocks, W. De W.; Holm, R. H., eds., Academic Press, 1973.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE I: SCREENING DE CATALIZADORES DE HIERRO CON LIGANDOS BIP PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

[I.1.] SÍNTESIS DE LIGANDOS BIP Y DE SUS COMPLEJOS DERIVADOS.

[I.1.]1. Síntesis de ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP).

Los ligandos BIP presentan una configuración modular, que facilita la variación de sus propiedades electrónicas y estereoespaciales. Desde el punto de vista sintético, se puede considerar que los ligandos 2,6-bisimidoilpiridinas (BIP) presentan tres regiones bien diferenciadas: el anillo heterocíclico central, los sustituyentes α de los fragmentos imidoílicos, y los grupos aromáticos enlazados al nitrógeno de imina (Figura 1).

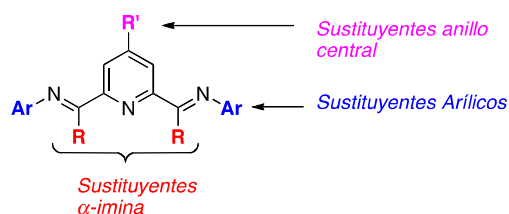


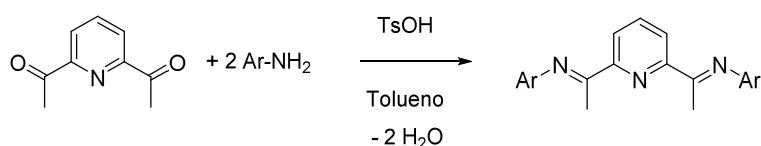
Figura 1. Estructura general de los ligandos BIP

La introducción de variaciones presenta distinto grado de complejidad según el fragmento que se considere. Es relativamente sencilla en el caso de que se modifiquen de manera simultánea ambos sustituyentes arílicos, ya que se consigue por medio de reacciones de condensación que presentan carácter general. De esta manera se accede a una amplia variedad de catalizadores partiendo de precursores que se encuentran disponibles en el comercio (piridina-2,6-carbaldehído o 2,6-diacetilpiridina). Como veremos en el presente trabajo, el problema se complica algo más cuando se trata de introducir variaciones diferentes en cada uno de dichos sustituyentes. La variación de los sustituyentes de la posición α respecto al grupo imino implica la formación nuevos enlaces C-C por medio de reacciones cuyo grado de eficacia depende en buena medida de las características del fragmento que se desea introducir. Por último, apenas existen técnicas que permitan abordar de manera general la modificación del anillo heterocíclico central, que es por tanto la que presenta una mayor dificultad. En la bibliografía, los

estudios estructura-reactividad se han centrado sobre todo en la modificación de los sustituyentes de los grupos *N*-arilo, y en menor grado en los grupos α -imidoilo y el anillo central. En el presente trabajo, hemos abordado la modificación del ligando BIP en los tres fragmentos.

[I.1.]1.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos.

La condensación de la 2,6-diacetilpiridina con dos equivalentes de una anilina determinada, en presencia de una pequeña cantidad de ácido, permite obtener ligandos BIP muy diversos (Esquema 1). En la bibliografía se han descrito numerosos ejemplos de este tipo de reacciones,¹⁻¹⁴ que con frecuencia se llevan a cabo en metanol o etanol, y usando un ácido carboxílico como catalizador (fórmico o acético).



Esquema 1

Tabla 1. Ligandos simétricamente sustituidos

| Lig. | Ar | T. reac. (h) | Rto. (%) | Lig. | Ar | T. reac. (h) | Rto. (%) |
|----------------------------|----|--------------|----------|------------------------------|----|--------------|----------|
| L1 ^{1-3,8,9} | | 4 | 32 | L8 ^{5,7,9,10,13,16} | | 6 | 75 |
| L2 ^{4,6,8,10,14} | | 4 | 55 | L9 | | 9 | 16 |
| L3 ^{7-9,10,13} | | 6 | 20 | L10 | | 6 | 20 |
| L4 ^{11,12} | | 8 | 64 | L11 | | 6 | 44 |
| L5 ^{5-9,10,14,15} | | 5 | 56 | L12 ^{14,15} | | 10 | 68 |
| L6 ^{5-8,10,16} | | 5 | 87 | L13 | | 25 | 46 |
| L7 ^{8,9,10} | | 12 | 90 | L14 | | 4 | 30 |

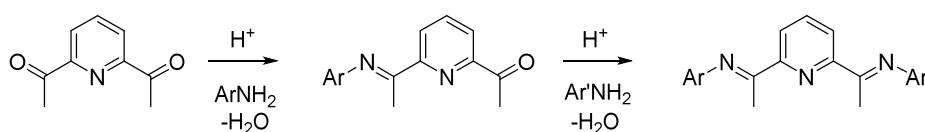
Por nuestra parte, hemos encontrado que estas reacciones se ven favorecidas si el agua liberada en la condensación se elimina por destilación azeotrópica, empleando tolueno como disolvente y una pequeña cantidad de ácido *p*-toluensulfónico como catalizador en un aparato Dean-Stark. Los productos se purifican por cristalización fraccionada y no por cromatografía, ya que las iminas son sensibles a la gel de sílice.

En la Tabla 1 se recogen los ligandos preparados de esta manera, junto con los precedentes bibliográficos correspondientes a aquellos compuestos que han sido descritos con anterioridad. La misma tabla presenta los tiempos de reacción empleados y los rendimientos obtenidos. Como se puede observar, los ligandos que presentan sustituyentes halogenados se obtienen con rendimientos relativamente bajos, muy probablemente debido a que la menor nucleofilia de las correspondientes anilinas dificulta la reacción de condensación. En algunos casos estos rendimientos mejoran al prolongar los tiempos de reacción, pero en otros, como el de **L14**, esto no ha sido posible. Otros autores mencionan también dificultades en la preparación de estos compuestos.¹⁷

La metodología de condensación con destilación azeotrópica permite aumentar la escala de la síntesis hasta decenas de gramos sin necesidad de introducir modificaciones sustanciales. Por ejemplo, hemos preparado el ligando **L4** en una escala de 150 mmol con un 88 % de rendimiento. Por lo general, el aumento de la escala suele mejorar los rendimientos, al favorecer una eliminación más eficaz del agua y reducir las pérdidas durante las operaciones de purificación.

[I.1.]1.2 Síntesis de ligandos BIP no simétricos.

Los ligandos BIP que presentan dos sustituyentes aromáticos diferentes se preparan en dos etapas, como se indica en el Esquema 2. La primera de ellas consiste en la condensación con un equivalente de anilina, que da lugar a una imina-cetona. A continuación, ésta se hace reaccionar con una segundo equivalente de anilina. La mayor dificultad de este método radica en que las reacciones de condensación son poco selectivas y la formación del producto mixto suele ir acompañada de la de los correspondientes derivados simétricos.



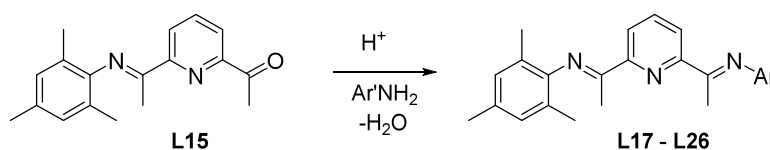
Esquema 2

Varios grupos de investigación han descrito la preparación de ligandos BIP asimétricamente sustituidos mediante esta metodología. Entre ellos, Small y Brookhart,⁹ Bianchini,¹⁸ Herrman,¹⁹ Sun²⁰ e Ionkin²¹ llevan a cabo el primer paso bajo condiciones de reacción muy suaves, aplicando otras más rigurosas en el segundo. En la primera etapa, estos autores emplean un medio alcohólico (casi siempre MeOH), a la temperatura ambiente, y una cantidad pequeña de un ácido carboxílico como catalizador. En estas condiciones, la monoimina suele precipitar, lo cual impide que se condense con una segunda molécula de anilina. En los casos más favorables, el rendimiento de producto monocondensado puede ser muy alto, si bien pueden ser necesarios para ello tiempos de reacción de varios días. Sin embargo, el rendimiento es sólo moderado si el producto es parcialmente soluble. En la segunda etapa de reacción, se suelen emplear temperaturas más elevadas y una mayor dosis del catalizador ácido.

Por nuestra parte, hemos comprobado que la monoimina **L15** (Ar = mesitilo)²¹ puede ser obtenida en un tiempo mucho más reducido, y con rendimientos similares a los descritos por los autores anteriores, usando la destilación azetrópica en tolueno o benceno. Bajo condiciones cuidadosamente optimizadas, se obtienen excelentes rendimientos que pueden superar el 80 % a una escala de 20 mmol, y hemos aumentado la escala hasta 140 mmol con un rendimiento del 50 %. Asimismo, hemos sintetizado la

monoimina **L16** (Ar = 2,6-diisopropilfenilo), si bien en este caso no hemos tratado de optimizar las condiciones experimentales. Con anterioridad, Esteruelas ha descrito también la preparación de varias monoiminas mediante esta misma metodología, con rendimientos moderados.²²

En el presente trabajo hemos investigado el uso de la monoimina **L15**, y en menor medida **L16**, como precursores para la preparación de diversos ligandos BIP no simétricos (Esquema 3), bajo condiciones de destilación azéotrópica. En la Tabla 2 se presentan los resultados de esta investigación.



Esquema 3

Tabla 2. Ligandos BIP no simétricos con Ar = Ar' (Ar = mesitilo en todos los casos).

| Lig | Ar' | T. reac. (hr) | Rto (%) | Lig | Ar' | T. reac. (hr) | Rto (%) |
|------------|-----|---------------|---------|------------|-----|---------------|-----------------|
| L17 | | 3 | 45 | L22 | | 7 | 76 |
| L18 | | 3 | 41 | L23 | | 5 | -- ^a |
| L19 | | 3 | 69 | L24 | | 5 | -- ^b |
| L20 | | 5 | 50 | L25 | | 4 | -- ^a |
| L21 | | 3 | 65 | L26 | | 10 | -- ^b |

a) No se ha podido aislar en estado puro. b) No se detecta su formación.

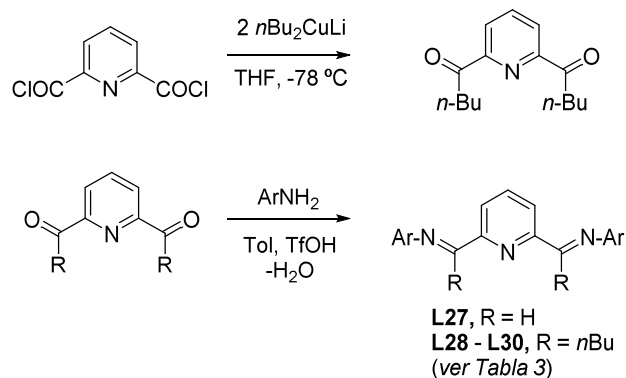
El seguimiento de estas reacciones por espectroscopia de RMN de ¹H indica que la formación del producto principal compite con la de los correspondientes productos simétricos. La formación de los segundos es más lenta que la primera, por lo que en cada caso existe un tiempo de reacción óptimo en el que se obtiene el mejor rendimiento del producto con la menor cantidad posible de los ligandos simétricos. Para algunos compuestos (por ejemplo, **L19**), no es posible evitar la formación de una cantidad significativa de estos subproductos, lo cual puede complicar la purificación del producto,

o incluso hacerla imposible, como en el caso de **L25**, que se obtuvo con un rendimiento aproximado del 75 % pero con un grado de pureza insuficiente, o de **L23**, cuya formación se detecta por RMN pero no pudo ser separado de la mezcla de reacción. Cuando se emplean anilinas poco nucleófilas, no tiene lugar la reacción de condensación. Es el caso de los ligandos **L24** y **L26**, cuya formación no llegó a ser detectada.

[I.1.]1.3 Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP.

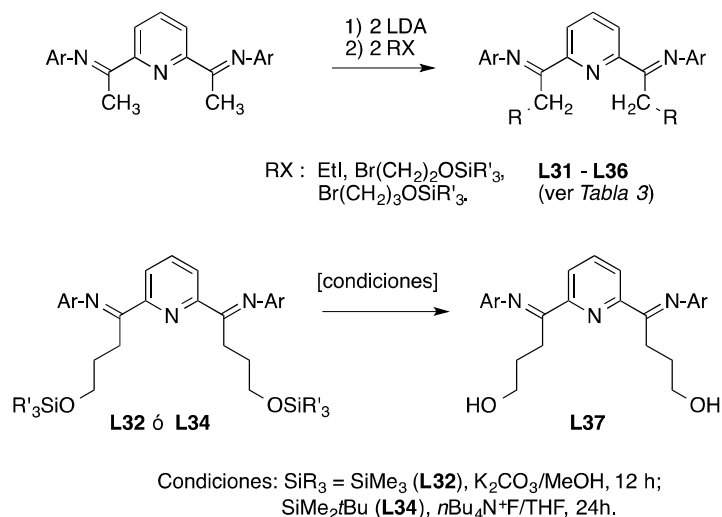
Existen dos estrategias principales para obtener ligandos BIP que presentan distintos tipos de sustituyentes en la posición α de la función imina. La más directa, consiste en proceder del modo habitual, partiendo en cada caso del correspondiente 2,6-diacilderivado de la piridina. Sin embargo, con la excepción de la 2,6-diacetilpiridina o de la piridina-2,6-carbaldehído, los precursores 2,6-diacilpiridina necesarios no son productos comerciales, por lo que es necesario prepararlos en cada caso. La segunda estrategia consiste en la modificación de los grupos metilo α de los derivados BIP de la 2,6-diacetilpiridina, por ejemplo mediante reacciones de alquilación. Para ello se recurre a la formación de los correspondientes enolatos de imina. A continuación describiremos algunos ejemplos que ilustran la aplicación de ambos métodos.

En la bibliografía se han descrito métodos generales que permiten la preparación de 2,6-bis(acil)piridinas que tienen carácter general.²³ El más ampliamente utilizado consiste en la alquilación controlada de bis(2,6-clorocarbonil)piridina, la cual se puede llevar a cabo con reactivos nucleófilos suaves, como los cupratos.²⁴ Este método nos ha permitido obtener la 2,6-divaleroilpiridina (Esquema 4). Partiendo de este compuesto, o de la piridina-2,6-dicarbaldehído, se han preparado los ligandos **L27** – **L30**, los cuales no han sido descritos con anterioridad en la bibliografía.



Esquema 4

El método basado en la derivatización de los derivados BIP de la 2,6-diacetilpiridina, es de utilidad en la síntesis de ligandos que presentan grupos funcionales en las cadenas laterales. Para ello, se recurre a la conversión de los ligandos en los correspondientes aniones azaenolato, los cuales se alquilan con bromuros o yoduros de alquilo, como se muestra en el Esquema 5.














Esquema 5

La alquilación de azaenolatos es un método sintético bien establecido,²⁵ que nuestro grupo ha aplicado con anterioridad a la síntesis de ligandos de tipo α -diimina.²⁶

Como base para la desprotonación de las iminas se pueden utilizar diversos reactivos, como los magnesianos,²⁷ el *t*-BuLi²⁶ o el *n*-BuLi en presencia de tmda (N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina)²⁸ pero en general es preferible emplear bases fuertes y poco nucleófilas como el LDA. Los ensayos preliminares que llevamos a cabo usando el ligando **L8** (Ar = 2,6-diisopropilfenil) o **L6** (Ar = Mes) mostraron que, en efecto, el diisopropilamidiuro de litio (LDA) es la base más eficaz. De este modo se han obtenido los ligandos **L31** – **L36**, los cuales presentan grupos funcionales silóxido en el extremo de la cadena R. En el curso de la realización de este trabajo, el grupo de Gibson ha presentado resultados similares.²⁹ En general, estos ligandos sililados se obtienen con rendimientos excelentes, como aceites espectroscópicamente puros, con la salvedad del trimetilsiloxiderivado **L31**, que es muy sensible a la humedad. Este proceso de hidrólisis se completa con facilidad en presencia de una base, dando lugar al ligando hidroxilado **L37**. Este mismo compuesto se obtiene asimismo desde el derivado **L34** (OSiR₃ = OSiMe₂*t*Bu) empleando fluoruro como catalizador.

Los distintos ligandos BIP con cadenas α -imino distintas de metilo se relacionan en la Tabla 3.

Tabla 3. Ligandos BIP con sustituyentes α -imino distintos de Me.

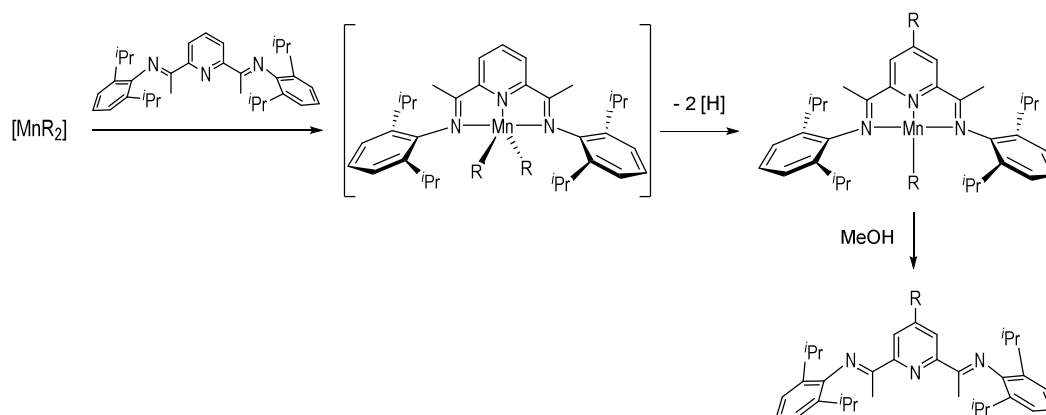
| Lig | α -R | Ar | Rto ^a (%) | Lig | α -R | Ar | Rto ^a (%) |
|------------|--------------|---|-------------------------|------------|--|---|-------------------------|
| L27 | H |  | 67 | L32 | (CH ₂) ₃ OSiMe ₃ |  | 71 ^b |
| L28 | <i>n</i> -Bu |  | 57 | L33 | (CH ₂) ₃ OSiEt ₃ |  | 86 |
| L29 | <i>n</i> -Bu |  | 63 | L34 | (CH ₂) ₃ OSiMe ₂ <i>t</i> Bu |  | 92 |
| L30 | <i>n</i> -Bu |  | 25 | L35 | (CH ₂) ₄ OSiEt ₂ <i>t</i> Pr |  | 81 |
| L31 | <i>n</i> -Et |  | 57 | L36 | (CH ₂) ₄ OSiMe ₂ <i>t</i> Bu |  | 73 |
| | | | | L37 | (CH ₂) ₃ OH |  | 57/ 32 ^c |

a) Correspondiente a la etapa de condensación. b) Este ligando no ha sido aislado en estado puro.
c) Rendimientos correspondientes a la hidrólisis del grupo sililo de **L32** o **L34**, respectivamente.

[I.1.]1.4 Modificación del anillo central de los ligandos BIP.

La funcionalización del anillo central de los ligandos BIP es un objetivo que presenta un interés considerable, tanto en lo que respecta a la posible influencia de estos grupos sobre la actividad del catalizador, como por su posible uso para la inmovilización del catalizador sobre soportes inertes. La posición 4 del anillo de piridina es un punto remoto en relación al centro activo del catalizador y, en principio, constituye una posición ideal para introducir un punto de anclaje sin perturbar la actividad del centro activo. La modificación del anillo central del sistema BIP es, en general, una tarea difícil con las técnicas convencionales de síntesis de heterociclos. Grassi³⁰ ha descrito la preparación de ligandos BIP que contienen un grupo *t*-butilo en la posición 4 del anillo de piridina, pero la metodología que emplea se ve restringida a este único ejemplo. Además, existen rutas que permiten introducir sustituyentes halógeno³¹ o un grupo OH, que sirve de punto de enlace para incorporar sustituyentes de tipo éter (OR), donde R es una cadena alquílica.³² Cuando la cadena presenta una terminación reactiva de tipo silóxido (SiOR'), permite establecer un anclaje de tipo covalente sobre superficies de sílice.³³ Sin embargo, la introducción de grupos electronegativos en el anillo BIP suele ser perjudicial para la actividad de los catalizadores, que decrece de manera drástica en comparación con los complejos no funcionalizados.

En trabajos llevados a cabo con anterioridad³⁴ en nuestro grupo de investigación en relación con los compuestos organometálicos de Mn(II), se observó que, al hacer reaccionar los derivados alquílicos de Mn(II) de composición $[Mn(THF)R_2]_2$ (R = neofilo, bencilo) con ligandos BIP, uno de los grupos alquilo unidos originalmente al átomo metálico migra con gran facilidad a la posición 4 del anillo de piridina, seguido de una pérdida espontánea de hidrógeno y reducción formal del átomo de manganeso al estado monovalente (Esquema 6). Los complejos de Mn(I) fueron aislados y caracterizados sobre la base de su análisis elemental, susceptibilidad magnética y espectros infrarrojos. Los ligandos modificados fueron desmetalados y caracterizados: cuando los complejos se hidrolizan bajo condiciones controladas, se obtienen los correspondientes ligandos sustituidos con gran selectividad y elevado rendimiento. Este resultado ha permitido desarrollar una metodología que permite introducir grupos alquilo en el anillo heterocíclico, la cual se describe a continuación.

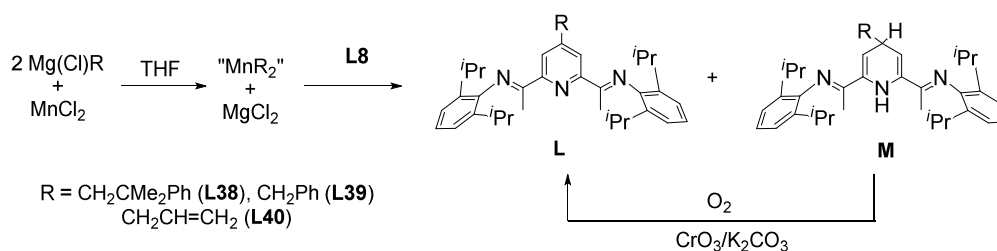


Esquema 6

Los complejos alquílicos de Mn(II) son sustancias extremadamente sensibles al aire, pero se pueden generar con facilidad y usar directamente “*in situ*” sin necesidad de aislarlas. Haciendo reaccionar el cloruro de manganeso anhidro con dos equivalentes de un organomagnesiano en THF ($R = \text{neofilo, bencilo o alilo}$), se obtienen disoluciones de color marrón pálido que contienen el correspondiente reactivo $\text{MnR}_2 \cdot (\text{THF})_x$. Al tratar estas disoluciones con el ligando BIP **L8** a -78°C , tienen lugar varios cambios de color de manera sucesiva, que terminan en una tonalidad roja, similar a la de los complejos de Mn(I) mencionados con anterioridad. El tratamiento de las mezclas de reacción con una pequeña cantidad de agua o metanol, seguido de un sencillo procedimiento para separar los componentes salinos permite separar los componentes orgánicos de las mismas. De manera un tanto sorprendente, los espectros de RMN de los extractos resultantes muestran en todos los casos la presencia de un segundo producto, **M**, además del ligando BIP alquilado, **L**. La proporción de ambos compuestos varía de un caso a otro, pero en todos ellos se encuentran cantidades sustanciales de **M**, que en ocasiones es el componente principal de la mezcla. Los espectros de masas de electrospray de estas mezclas presentan dos señales: una debida al ión correspondiente al ligando BIP alquilado ($[\text{L}+\text{H}]^+$) y una segunda señal con dos unidades más de masa, lo que indica que la especie **M** difiere de **L** por una unidad H_2 y corresponde por tanto a una dihidropiridina, como se indica en el Esquema 7. Un examen detenido de los espectros de RMN de ^1H de las mezclas de reacción pone de manifiesto que la estructura de **M** conserva la simetría del ligando BIP, ya que, en los tres casos estudiados, se mantiene la equivalencia de los grupos $\text{CH}(3, 3')$ del ligando piridina y se observa además un único juego de señales para los fragmentos arílicos. Esta conclusión se ve apoyada por la

observación de la señal del átomo de hidrógeno enlazado al carbono 4 del anillo de dihidropiridina a 3.3 – 3.6 ppm, y que esta señal sea un quintete, debido a los acoplamientos con los dos grupos metino intraanulares (*CH* 3 y 3') y con el metileno vecino, que presentan valores similares de la constante (4.5 Hz). Así pues, el compuesto **M** es un derivado de la 2,4 dihidropiridina, único isómero que presenta un plano de simetría a lo largo de la molécula.

Al tratar de aislar los productos orgánicos **L** y **M** en forma pura, se observó que los segundos se oxidan lentamente bajo la acción del aire, incrementando la proporción del primero. Este proceso se puede acelerar añadiendo cantidades catalíticas de CrO_3 y K_2CO_3 . Este procedimiento debe ser aplicado una vez se han eliminado los restos de sales de Mn, ya que estos perturban la acción catalítica del CrO_3 . En los casos que hemos estudiado, los ligandos BIP fueron aislados como sólidos cristalinos con rendimientos del 70 – 80 % sin necesidad de recurrir a métodos cromatográficos de purificación. Conviene no obstante mencionar que el intermedio alílico $\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_x$ es inestable a la temperatura ambiente y sus disoluciones no deben permanecer a esta temperatura por más de a 40 min, ya que al cabo de este tiempo estas disoluciones se enturbian y el rendimiento de la reacción decrece de manera significativa. Los ligandos preparados por medio de este procedimiento se relacionan en la Tabla 4.



Esquema 7

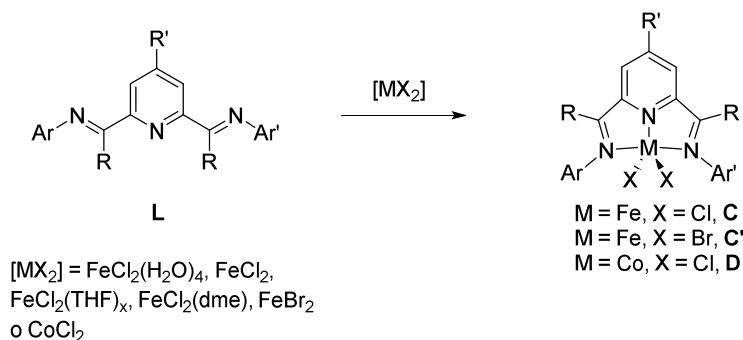
Tabla 4. Derivados del ligando **L8** alquilados en el anillo central de piridina

| Lig | R | Rto. |
|------------|------------------------------------|------|
| L38 | $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ | 71 |
| L39 | CH_2Ph | 81 |
| L40 | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 82 |

[1.1.]2. Síntesis y caracterización de los complejos de hierro y cobalto basados en ligandos BIP.

[1.1.] 2.1. Síntesis directa de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ desde los correspondientes ligandos.

Los complejos halogenados del tipo $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ se obtienen con facilidad al agitar una disolución del correspondiente ligando BIP con cloruro de hierro(II) hidratado en tetrahidrofurano. Aunque el objeto principal de este trabajo se centra en los complejos de hierro, se han preparado también algunos derivados de cobalto $\text{CoCl}_2(\text{BIP})$, con fines comparativos. Estos se preparan de manera análoga, partiendo en este caso de cloruro de cobalto anhidro. En la preparación de estos complejos hemos seguido los métodos originales descritos en las publicaciones originales de Brookhart⁴ y Gibson.⁵ (Esquema 8). En casi todos los casos, los complejos se obtienen directamente como precipitados microcristalinos, de color azul intenso los derivados de FeCl_2 y marrón los de CoCl_2 . Este método permite preparar cantidades elevadas de los complejos cuando ello es necesario. Por ejemplo, partiendo del ligando **L4** hemos preparado el correspondiente complejo de hierro **C4** en cantidades de hasta de 50 g, con rendimiento prácticamente cuantitativo (véase la Parte Experimental).



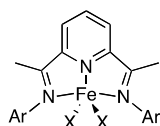
Esquema 8

En algunos casos, el uso de una sal hidratada como producto de partida puede ser una fuente de complicaciones, por ejemplo cuando los ligandos presentan grupos funcionales silóxido (OSiR_3), susceptibles de hidrólisis. En estas ocasiones, es conveniente emplear precursores exentos de agua, como el cloruro de hierro anhidro.

El FeBr_2 anhidro es un buen precursor para la preparación de los bromocomplejos de hierro. En la preparación de los mencionados complejos funcionalizados, observamos que la presencia del grupo sililo incrementa de manera muy notable su solubilidad, por lo que no precipitan directamente de THF. No obstante, los productos se obtienen con facilidad cuando las disoluciones resultantes se separan del exceso del complejo precursor y se concentran bajo vacío.

En las Tablas 5 – 7 se relacionan los complejos preparados por el método anterior.

Tabla 5. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP simétricamente sustituidos.

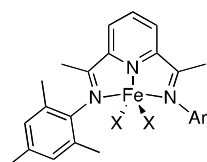


| Comp. | X | Ar | $[\text{FeX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b | Comp. | X | Ar | $[\text{FeX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b |
|-------------------------------------|----|----|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----|----|---------------------------------------|----------------------------|
| C3 ^{7-10,13} | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.8/ 60 | C10 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.8/ 60 |
| C4 ^{11,12} | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 100/ 99 | C11 | Cl | | (c) | 28/ 99 |
| C5 ^{5,7-10,13-15} | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 20/ 99 | C12 ^{10,11} | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 5/ 80 |
| C6 ^{5,7,8,10,16} | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2/ 90 | C13 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 3/ 84 |
| C7 ⁸⁻¹⁰ | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 4/ 81 | C14 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.5/ 67 |
| C8 ^{5,7,9,10,13,16} | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2/ 92 | C'7 | Br | | FeBr_2 | 2/ 71 |
| C9 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.4/ 60 | | | | | |

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Preparado por el método plantilla (ver sección [I.1.]2.3).

Nuestra experiencia, confirmada por los informes de otros grupos de investigación, indica que estos complejos se obtienen directamente con un grado de pureza analítica y no requieren tratamientos adicionales de purificación. Sin embargo, a lo largo de nuestro trabajo se produjeron frecuentes problemas técnicos con el instrumento analítico, aparentemente relacionados con las muestras de los complejos de hierro, por lo que no todas las muestras pudieron ser analizadas (véase la Parte Experimental). En estos casos hemos usado la medida del momento magnético como criterio alternativo de pureza. Las medidas del momento magnético a la temperatura ambiente (realizadas en una balanza magnética, o por resonancia magnética nuclear, mediante el método de Evans) proporcionan valores del momento magnético (μ_{eff}) comprendidos entre 4.9 y 5.5 m. B los de hierro, y entre 4.6 y 5.0 m. B los de cobalto. Estos valores se pueden considerar típicos de complejos de Fe(II) y Co(II) de alto espín, que presentan 4 y 3 electrones desapareados, respectivamente.

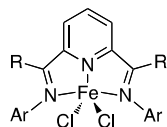
Tabla 6. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP no simétricos con Ar Ar' *



| Comp. | X | Ar' | $[\text{FeX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b | Comp. | X | Ar' | $[\text{FeX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b |
|------------|----|-----|---------------------------------------|-------------------------|-------------|----|-----|---------------------------------------|-------------------------|
| C17 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.4 / 93 | C23 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1 / 82 |
| C18 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.8 / 78 | C24 | Cl | | (c) | 1.3 / 35 |
| C19 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2 / 90 | C25 | Cl | | (c) | 0.5 / 36 |
| C20 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.4 / 77 | C26 | Cl | | (c) | |
| C21 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2.5 / 91 | C41 | Cl | | (c) | 1.6 / 80 |
| C22 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.8 / 60 | C42* | Cl | | (c) | 0.8 / 23 |

(*) Ar = mesitilo en todos los casos excepto **C42**, en el que es 2,6-diisopropilfenilo. (a) Compuesto precursor.

(b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Preparado por el método plantilla (ver sección [1.1.].2.3).

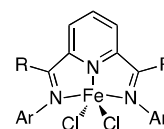
Tabla 7a. Complejos con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino Me.

| Comp. | R | Ar | [FeX ₂] ^a | Esc./Rto. ^b |
|------------|--------------|----|---|------------------------|
| C27 | H | | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 0.7 /79 |
| C28 | <i>n</i> -Bu | | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 6.0 /98 |
| C29 | <i>n</i> -Bu | | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 1.5/77 |
| C30 | <i>n</i> -Bu | | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 1.0 /65 |

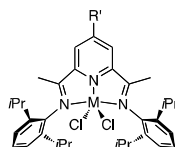
(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%).

Tabla 7b. Complejos con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino funcionalizados

| Comp. | R | Ar | [FeX ₂] ^a | Esc./Rto. ^b |
|------------|---|----|----------------------------------|------------------------|
| C33 | (CH ₂) ₃ OSiEt ₃ | | FeCl ₂ | 3.4 /71 |
| C34 | (CH ₂) ₃ OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu | | FeCl ₂ | 1.8 /84 |
| C35 | (CH ₂) ₄ OSiEt ₂ - <i>i</i> -Pr | | FeCl ₂ | 2.5 /83 |
| C36 | (CH ₂) ₄ OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu | | FeCl ₂ | 0.5/58 |
| C37 | (CH ₂) ₃ OH | | FeCl ₂ | 2.5/61 |



(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%).

Tabla 8. Complejos de Fe y Co con ligandos BIP modificados en el anillo de piridina.

| Comp. | R' | [FeX ₂] ^a | Esc./Rto. ^b |
|------------|-------------------------------------|---|------------------------|
| C8 | H | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 2.0 / 92 |
| C38 | CH ₂ CMe ₂ Ph | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 1.2 /85 |
| C39 | CH ₂ Ph | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 1.0 / 45 |
| C40 | CH ₂ CH=CH ₂ | FeCl ₂ (H ₂ O) ₄ | 0.8 /40 |
| D8 | H | CoCl ₂ | 3.1 / 91 |
| D38 | CH ₂ CMe ₂ Ph | CoCl ₂ | 1.0 / 58 |
| D39 | CH ₂ Ph | CoCl ₂ | 0.8 / 46 |
| D40 | CH ₂ CH=CH ₂ | CoCl ₂ | 0.9 / 54 |

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%).

[I.1.]2.2. Caracterización de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$.

Aspectos Estructurales.- Las características principales de las estructuras de los complejos halogenados de hierro y cobalto con ligandos BIP son bien conocidas. Los ejemplos más conocidos de estas estructuras fueron descritos por Gibson y Brookhart en sus artículos acerca de la actividad catalítica de estos compuestos.^{4,5,7} Con posterioridad, han aparecido en la bibliografía numerosos ejemplos de este tipo de complejos, algunos de los cuales se han caracterizado por difracción de rayos X.³⁵ El centro metálico pentacoordinado puede adoptar una geometría bien de tipo bipiramidal trigonal, o bien piramidal cuadrada, esta última con mayor frecuencia. En la geometría bipiramidal trigonal, los átomos de nitrógeno de los grupos imino se encuentran en posiciones aproximadamente axiales, en tanto que los dos átomos de halógeno y el nitrógeno heterocíclico se sitúan en el plano ecuatorial. Este tipo de estructura se ve favorecida por ligandos que no presentan un alto grado de congestión estérica, por ejemplo los derivados con Ar, Ar' = mesitilo (**L6**).⁷ Cuando el complejo presenta un grado significativo de congestión estérica, el poliedro de coordinación se asemeja a una pirámide cuadrada más o menos distorsionada, cuya base está formada por los tres átomos de nitrógeno del ligando y uno de los halógenos, en tanto que el átomo de halógeno restante se sitúa en la posición apical. Este tipo de estructura es la que se encuentra en la mayor parte de los complejos caracterizados estructuralmente, y se ejemplifica en los derivados del ligando **L8** (Ar, Ar' = 2,6-diisopropilfenilo).⁵ En la Figura 2 se ilustran ambos tipos de estructuras.

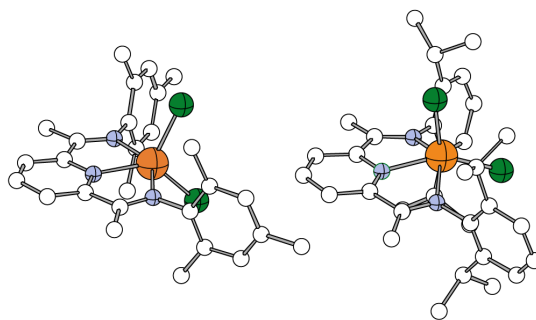


Figura 2. Estructuras cristalinas de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ **C6** (bipiramidal trigonal)⁷ y **C8** (pirámide cuadrada).⁵

Por representar un tipo de derivado poco común, en el presente trabajo se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos de Fe y Co **C38** y **D38** (Figura 3). Estos son los análogos de los complejos **C8**⁵ y **D8**,⁷ respectivamente, que presentan un grupo alquilo en la posición 4 del anillo aromático. Estos complejos fueron cristalizados desde diclorometano a -20 °C. En uno de los intentos que se llevaron a cabo para cristalizar el complejo de hierro, se obtuvo una cosecha de cristales de color marrón, correspondientes a un complejo binuclear de hierro, **E40**, cuya estructura se presenta en la Figura 4.

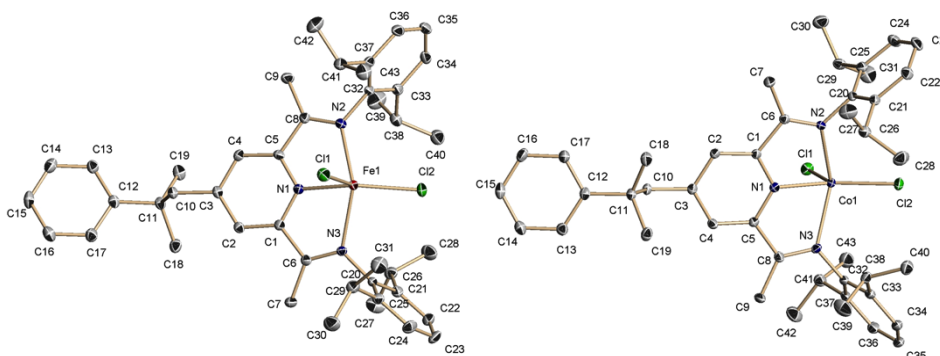


Figura 3. Estructuras cristalinas de los complejos **C38** (izquierda) y **D38** (derecha).

Tabla 9. Distancias y ángulos más relevantes en **C38** y **D38**, y sus variaciones respecto a los valores observados en **C8** y **D8**.⁷

| Enlace/ Ángulo | C38 | Δ_{Fe}^a | D38 | Δ_{Co}^a |
|-------------------|------------|------------------------|-------------|------------------------|
| M1–N1 | 2.0781(17) | –0.0099 | 2.0529(11) | 0.0019 |
| M1–N2 | 2.2149(16) | –0.0351 | 2.2090(11) | –0.002 |
| M1–N3 | 2.2371(15) | –0.0001 | 2.2186(11) | 0.0076 |
| M1–Cl2 | 2.2651(6) | –0.0009 | 2.2554(5) | 0.0044 |
| M1–Cl1 | 2.3139(6) | 0.0029 | 2.2847(4) | –0.0083 |
| N1–C5 | 1.343(2) | 0.005 | 1.3343(18) | –0.0047 |
| N1–C1 | 1.342(2) | 0.005 | 1.3377(17) | 0.0007 |
| N2–C8 | 1.289(3) | 0.004 | 1.2828(17) | 0.0058 |
| N3–C6 | 1.284(2) | 0.004 | 1.2866(17) | 0.0066 |
| C5–C8 | 1.488(2) | 0.005 | 1.4931(18) | 0.0031 |
| C4–C5 | 1.385(3) | 0.001 | 1.3921(18) | 0.0091 |
| C3–C4 | 1.400(3) | 0.012 | 1.4018(18) | 0.0128 |
| C2–C3 | 1.398(3) | 0.027 | 1.3955(19) | 0.0265 |
| C1–C2 | 1.388(3) | –0.009 | 1.3893(18) | –0.0077 |
| C1–C6 | 1.489(3) | 0.008 | 1.4897(19) | –0.0053 |
| Cl1–M1–Cl2 | 117.64(2) | 0.19 | 116.726(16) | 0.2 |
| N1–M1–Cl2 | 147.86(5) | 0.00 | 148.60(3) | 2.0 |
| N1–M1–Cl1 | 95.53(4) | –0.07 | 94.65(3) | 1.75 |

(a) Diferencia con las medidas análogas en los complejos **C8** y **D8**.

Los complejos **C38** y **D38** son isomorfos: cristalizan en el mismo grupo puntual (C_c , monoclinico), y las dimensiones de sus celdillas son casi idénticas. Como se puede ver, ambas moléculas presentan la misma configuración. El grupo neofilo se extiende de manera que el grupo fenilo y el anillo de piridina se disponen *antiperiplano* respecto al enlace C10-C11. Como ocurre en los complejos no sustituidos **C8** y **D8**, el entorno de coordinación de los átomos de hierro y cobalto es de tipo pirámide cuadrada. Si se comparan las distancias y ángulos de enlace con las que se observan en estos dos últimos compuestos, se concluye que los efectos de la presencia del sustituyente neofilo sobre el resto de la molécula son muy pequeños, con la única excepción del enlace M-N2 en el complejo de hierro.* Los enlaces del anillo de piridina C2-C3 y C3-C4, que se sitúan junto al grupo alquilo, son los que presentan una mayor variación, alargándose por 0.012 y 0.027 Å respectivamente en ambos complejos. Los promedios de las diferencias entre los complejos no sustituidos y sus derivados alquilados (calculado sobre la base del conjunto de las medidas que se muestran en la Tabla 9) son muy pequeños, de 0.012 Å para el derivado de Fe y 0.008 Å para el de Co, lo cual parece confirmar que la alquilación del anillo central apenas tiene efecto sobre el resto de la molécula.

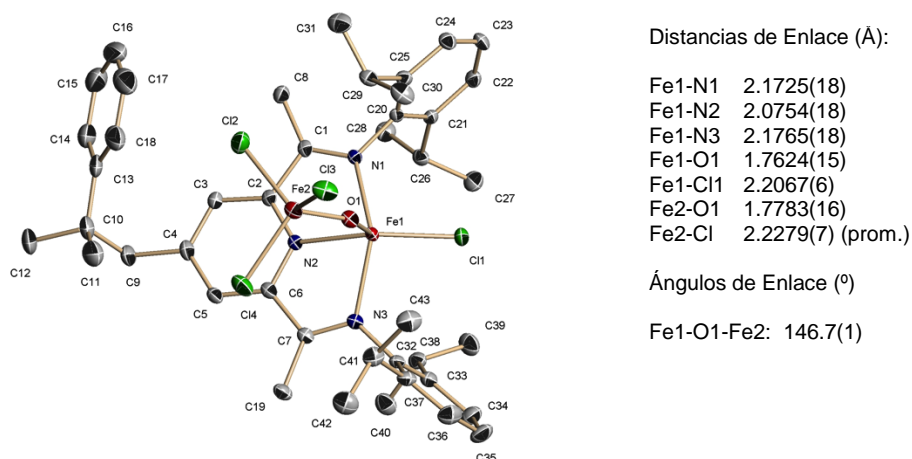


Figura 4. Estructura cristalina del compuesto **E40**.

En el complejo **E38**, el átomo de hierro central se enlaza a una unidad $FeCl_3$ a través de un átomo de oxígeno. Brookhart y Small han descrito la formación de un compuesto semejante al tratar de cristalizar el complejo **C7**.⁹ La unidad Fe-O-Fe es angular (146.7°), y esto sugiere que el átomo de oxígeno corresponde en realidad a un

* Esta diferencia es muy puntual y podría ser debida a un efecto de empaquetamiento.

grupo OH, aunque el hidrógeno no pudo ser localizado en el mapa de densidad electrónica. En este caso, se trataría de un complejo de valencia mixta Fe(II)-Fe(III). Sin embargo, no disponemos de pruebas adicionales que confirmen esta propuesta, ya que el espectro IR de este compuesto no presenta bandas asignables a $\nu(\text{OH})$. Es interesante mencionar que el fragmento neofilo no adopta en este caso la misma conformación observada en **C38** y **D38**, lo cual podría ser debido a efectos de empaquetamiento impuestos por la forma diferente de esta molécula.

Propiedades magnéticas, y espectros electrónicos y vibracionales.- Como se ha mencionado con anterioridad, los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ presentan momentos magnéticos comprendidos entre 4.9 y 5.5 m. B., ligeramente mayores que el valor de espín solo para cuatro electrones desapareados (4.9 m. B.), pero que se pueden considerar típicos para complejos de Fe(II) de alto espín. Los valores medidos en estado sólido (balanza magnética) y en disolución, por el método de Evans, se encuentran en excelente acuerdo. Estos complejos presentan de manera prácticamente invariable un color azul oscuro, causado por una banda de absorción intensa situada a unos 700 nm en el espectro visible. Esta banda ha sido asignada a una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT),^{36a} pero recientemente nuestro grupo de investigación ha sugerido que dicha transición sería del ligando al metal (LMCT), sobre la base de la influencia de los ligandos aniónicos unidos al metal.^{36b} Cuando se compara la posición de esta banda en los espectros de los distintos complejos, se observa que apenas se afecta por los efectos electrónicos de los sustituyentes: por ejemplo, la banda se sitúa en la región 700 – 710 nm tanto en los derivados halogenados **C11** – **C14** como en los complejos **C5** y **C6**, que presentan los grupos 2,6-dimetilfenilo y mesitilo, respectivamente. No obstante, se observa que el tamaño de los sustituyentes ejerce un pequeño efecto, ya que el máximo de absorción se desplaza a frecuencias más altas en los complejos con mayor impedimento estérico, como se muestra en la Figura 5. Del mismo modo, la banda de absorción visible experimenta un ligero desplazamiento hacia frecuencias más bajas en los espectros de los complejos que presentan grupos α -imino más voluminosos que el metilo, lo cual podría ser también atribuido a efectos estéricos. Resulta interesante mencionar que la presencia de grupos en la posición 4 del anillo heterocíclico apenas influye en la posición de este máximo de absorción. Esto está de acuerdo con la ausencia de efectos observables en las estructuras cristalinas de estos complejos, y

refuerza la idea de que este tipo de sustitución apenas perturba la estructura electrónica de los complejos.

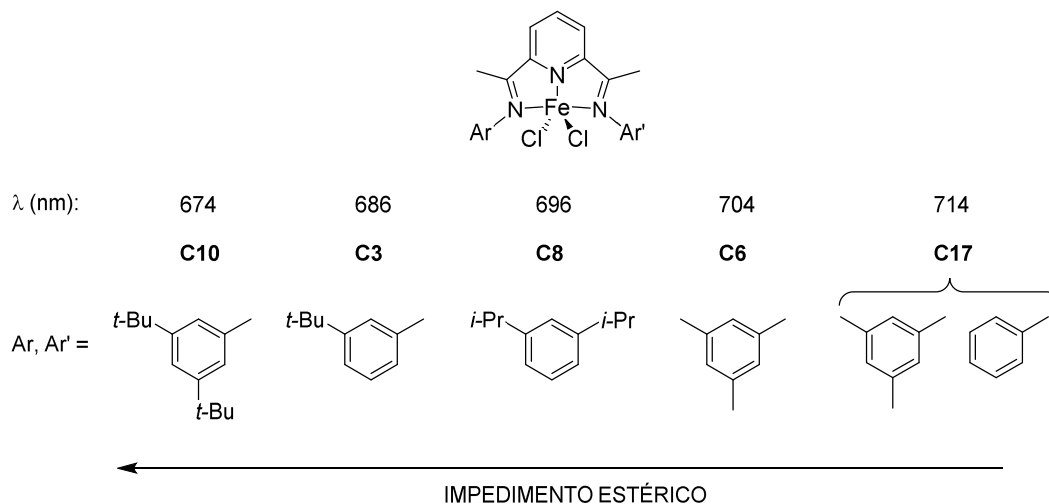


Figura 5. Posición de la absorción visible en varios complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$.

La característica más acusada de los espectros IR de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ es la presencia de varias bandas de absorción de intensidad media en la región $1640 - 1520 \text{ cm}^{-1}$, que se asignan a las vibraciones de tensión de los enlaces carbono-nitrógeno del ligando imina y del fragmento heterocíclico. En general, la frecuencia de estas bandas decrece $20 - 40 \text{ cm}^{-1}$ en comparación con las de los correspondientes ligandos, y presentan también intensidades apreciablemente menores. Ambos efectos son consistentes con el modo de coordinación tridentado del ligando BIP. Tanto en los ligandos libres como en los correspondientes complejos, la posición de la banda de frecuencia más alta, que posiblemente es la que contiene una mayor contribución de la vibración del $\text{C}=\text{N}$ de imina, presenta una ligera influencia de la naturaleza del sustituyente Ar. La frecuencia de ésta tiende a aumentar ligeramente en los derivados que presentan sustituyentes halogenados, y a disminuir en aquellos en los que estos grupos presentan un mayor tamaño. Sin embargo, la magnitud de estos efectos es pequeña (unos 10 cm^{-1}) y de escasa significación práctica.

Los espectros IR resultan también de interés a la hora de caracterizar los complejos que presentan algún tipo de grupo funcional adicional en el ligando BIP. Por ejemplo, la presencia de grupos silóxido en los complejos **C33** – **C36** da lugar a absorciones características en la zona de 1100 cm^{-1} , debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces Si-O, y el derivado hidroxilado **C37** presenta la banda característica de $\nu(\text{O-H})$ a 3390 cm^{-1} .

Espectros de resonancia magnética nuclear. A pesar de su carácter paramagnético, los complejos de Fe(II) y Co(II) de alto espín suelen proporcionar espectros de RMN de ^1H útiles. Estos presentan todas las características típicas de los espectros de RMN paramagnéticos, como son una amplia dispersión de las señales ($-80 - +100\text{ ppm}$), las cuales poseen anchuras que varían desde decenas a centenares de Hz. Debido a ello, no es posible observar las escisiones debidas a los acoplamientos protón-protón, que raramente exceden la decena de Hz. Aunque hemos realizado algunos intentos de registrar espectros de ^{13}C , en ningún caso ha sido ello posible.

En la Figura 6 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de ^1H correspondientes a los complejos **C12**, **C6**, **C5** y **C8**. En la bibliografía se han descrito los espectros de algunos complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$,⁷ pero son muchas las publicaciones que no incluyen estos datos. Esta carencia se justifica porque la obtención de espectros de RMN de calidad de compuestos paramagnéticos precisa alguna experiencia. En la sección experimental se detallan los parámetros que hemos empleado en el registro de este tipo de espectros. En general, la mayor dificultad se encuentra en la baja intensidad relativa de las señales de los complejos paramagnéticos en comparación con las de los compuestos diamagnéticos, que en parte se debe a la anchura mucho mayor de las primeras. Debido a esta circunstancia, a primera vista las señales debidas a impurezas diamagnéticas (trazas de disolventes, grasa, señal residual del disolvente deuterado) dominan los espectros de estos complejos, y sólo una inspección más detallada revela todas las señales del espectro, que por lo demás aparecen en zonas muy alejadas de la región “diamagnética” del espectro. Por esta razón, en la Figura 6 se ha suprimido la región comprendida entre 0 y 8 ppm, en la que aparecen las señales debidas a las impurezas de especies diamagnéticas, si bien hay que tener en cuenta que algunas de las señales de los complejos paramagnéticos pueden aparecer también en esta zona.

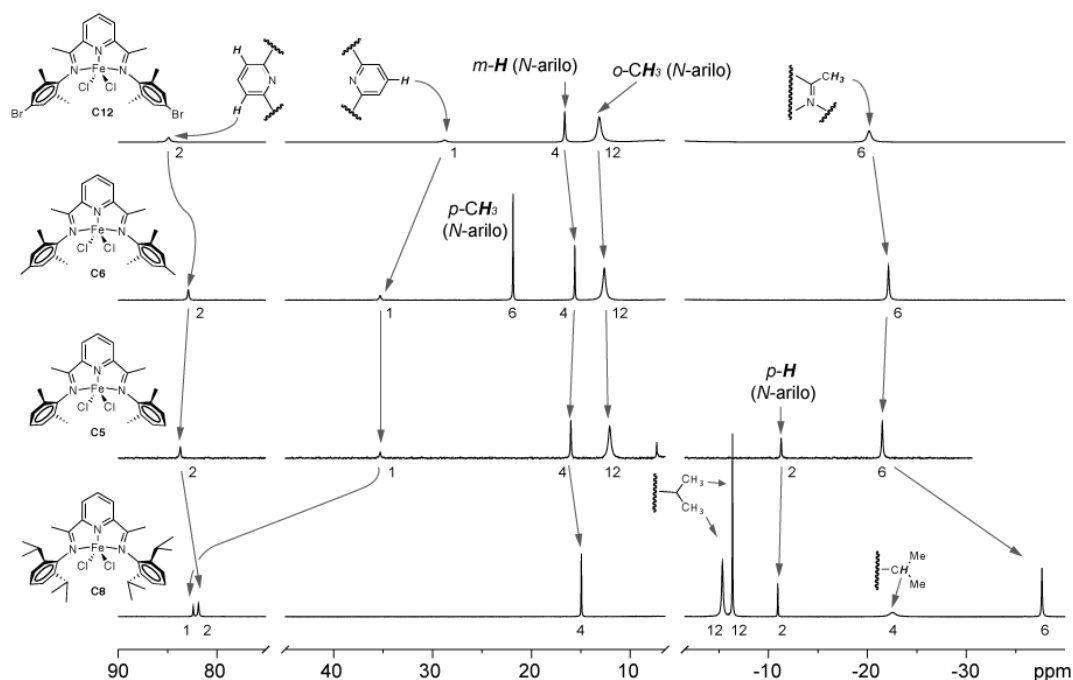


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H de los complejos **C12**, **C6**, **C5** y **C8**. Debajo de cada señal se indica su intensidad relativa aproximada.

Como se expuso en la Introducción, los efectos de apantallamiento que determinan los desplazamientos químicos en los espectros de compuestos diamagnéticos tienen aquí una importancia menor, y la posición de las señales queda determinada casi por completo por sus desplazamientos isotrópicos, los cuales no resultan fáciles de predecir, al menos por medio de reglas sencillas. En ausencia de acoplamiento protón-protón, sólo las consideraciones basadas en el número y la intensidad de las señales permite realizar asignaciones. Como veremos a continuación, y a pesar de que la posición de las señales puede variar de manera considerable, las analogías entre los espectros de complejos similares permiten detectar regularidades que resultan útiles a la hora de completar las asignaciones. Estas regularidades afectan no sólo a la posición de las señales sino también a su anchura.

La Figura 6 sirve como ejemplo típico para ilustrar los razonamientos que permiten asignar las señales de los espectros de estos complejos. El complejo **C12** representa un caso particularmente favorable a la asignación, ya que cada una de sus señales presenta una intensidad diferente. Así, vemos que el anillo de piridina dará lugar

a dos señales, una de ellas con intensidad relativa 1 para el átomo H4 y otra de intensidad 2 para los átomos equivalentes H3 y 3'. A su vez, los grupos arilo darán origen a otras dos señales, correspondientes a los cuatro sustituyentes metilo (intensidad = 12) y a los cuatro protones *meta* (intensidad = 4). Finalmente, cabe esperar una única señal de intensidad 6 para los grupos α -metilo de la función imina, lo que hace un total de 5 señales diferentes con intensidades 1:2:4:6:12. El número de señales observadas en la práctica es, efectivamente, 5. Aunque las intensidades reales raramente se ajustan de manera precisa a las expectativas, se comprueba enseguida que estas siguen el patrón esperado. Siguiendo el espectro de izquierda a derecha, las señales se pueden asignar, respectivamente a H 3 y 4 del anillo de piridina, los *m*-H de los anillos aromáticos, los grupos metilo arílicos, y finalmente a los α -metilo. A continuación, resulta de interés comparar el espectro anterior con el del derivado de mesitilo **C6** situado debajo. Un recuento similar nos lleva a la conclusión de que en este caso cabe esperar 6 señales, con intensidades relativas 1:2:4:6:6:12. Así pues, en este complejo podemos identificar también de manera directa casi todas las señales, excepto las de intensidad 6, correspondientes a los metilos aromáticos *para* y a los α -metilo de la imina. No obstante, se puede constatar que entre los complejos **C12** y **C6** se dan parecidos notables. Por ejemplo, las señales del anillo de piridina aparecen en posiciones similares, con los átomos de hidrógeno 3,3' situados en el extremo de campo bajo del espectro. También es significativa la similitud tanto en desplazamientos como anchuras, de las señales correspondientes a los *m*-H y a los metilos *orto* de los grupos mesitilo. La analogía permite salir de dudas en cuanto a la asignación de las señales de intensidad relativa 6: una de las dos, que aparece en el extremo de campo alto del espectro, a -22 ppm, puede ser asignada al metilo α de la imina por su similitud en posición y anchura con la correspondiente resonancia en el espectro de **C12**. Por tanto, la otra señal de intensidad 6 en este espectro, situada a +22 ppm, deberá corresponder a los metilos *para* de mesitilo. Resulta interesante observar que esta señal es también apreciablemente más aguda que la correspondiente de los metilos *orto*, ya que estos se encuentran más cercanos al átomo central y perciben su influencia magnética a través del espacio (es decir, por *acoplamiento dipolar*). El acoplamiento dipolar tiende a disminuir el tiempo de relajación de estos núcleos, lo cual explica su mayor anchura. Las analogías anteriores se ven confirmadas cuando consideramos el espectro de **C5**. Este complejo se diferencia de los anteriores por la ausencia de sustituyentes en las posiciones *para* en los anillos aromáticos. La señal de intensidad 6 aparece nuevamente en la misma zona próxima a

-22 ppm, y, en cambio, se observa a -11 ppm una nueva señal de intensidad relativa 2, correspondiente a los átomos de hidrógeno *para* de mesitilo.

Por último, merece la pena considerar aquí el espectro del complejo **C8**, en el que los anillos aromáticos presentan sustituyentes *i*-propilo en las posiciones *orto*. La presencia de estos grupos introduce una pequeña complicación adicional, ya que la simetría propia de la molécula confiere carácter diastereotópico a los grupos metilo dentro de cada *i*-Pr, que originan dos señales de intensidad relativa 12 H. De esta observación se deduce que los anillos aromáticos no giran, o lo hacen con lentitud. En caso contrario, el efecto giro sería el promediar los entornos químicos de los grupos metilo, con lo que se observaría una sola señal con intensidad relativa 24 H. Otro detalle de este espectro que es digno de mención es el la posición de la señal de 1 H debida al H4 del anillo de piridina, la cual se desplaza a campo más bajo que en el resto de los ejemplos que se recogen en la Figura 6. Esta observación plantea el problema de hasta qué punto se cumplen las analogías que hemos empleado en las deducciones anteriores. Con el fin de facilitar la comparación de los datos espectroscópicos entre los distintos complejos, hemos confeccionado el gráfico que se muestra en la Figura 7 que se basa en los datos correspondientes a los complejos simétricos, en los que los grupos arilo son iguales. La principal conclusión que se puede extraer de este gráfico es que, efectivamente, las señales análogas tienden a agruparse en intervalos bien definidos. En algunos casos estos intervalos pueden resultar muy amplios, en especial en el caso del átomo H4 del anillo de piridina, el cual se extiende a lo largo de más de 60 ppm. Sin embargo, en otros casos son lo suficientemente estrechos como para resultar de utilidad a la hora de resolver ambigüedades en la asignación de las señales. Resulta también destacable que las señales pertenecientes al anillo de piridina y los α -metilo de la imina presentan desplazamientos isotrópicos más pronunciados que la mayor parte de las señales originadas por los grupos arilo. Esto es debido a que el sistema piridina-diimina permite una fácil deslocalización del espín electrónico sobre los primeros, en tanto que la posición aproximadamente ortogonal de los anillos aromáticos dificulta dicho efecto. Aún así, algunas señales correspondientes a los sustituyentes *orto* presentes en estos anillos, como, por ejemplo, los grupos CH pertenecientes a los grupos isopropilo, presentan desplazamientos importantes, además de un visible ensanchamiento. Como se ha sugerido con anterioridad para los grupos metilo *orto*, ello es debido a la proximidad espacial de estos átomos de hidrógeno al centro metálico. Conviene tener en

cuenta que, por razones de impedimento estérico, la orientación más favorable del grupo isopropilo es la que obliga a este átomo de hidrógeno a orientarse hacia el átomo metálico. En contraste, las señales de los grupos que perciben más débilmente el efecto paramagnético, como los sustituyentes situados en cadenas conectadas a la función imina al anillo de piridina aparecen invariablemente en la región diamagnética (-1 – 10 ppm) o en sus proximidades, y suelen ser relativamente agudas, con anchuras de sólo algunas decenas de Hz.

Algunos compuestos, entre los que destaca el derivado **C3**, presentan señales particularmente anchas. Esto podría ser debido a la existencia de un proceso fluxional debido a la rotación restringida de los grupos arilo. En algunos complejos, marcados con asterisco en la Figura 7, dicho proceso de rotación es lento en la escala de RMN, lo cual permite la observación de isómeros geométricos. La isomería de estos complejos será abordada con mayor detalle en la parte II de este capítulo de Resultados y Discusión.

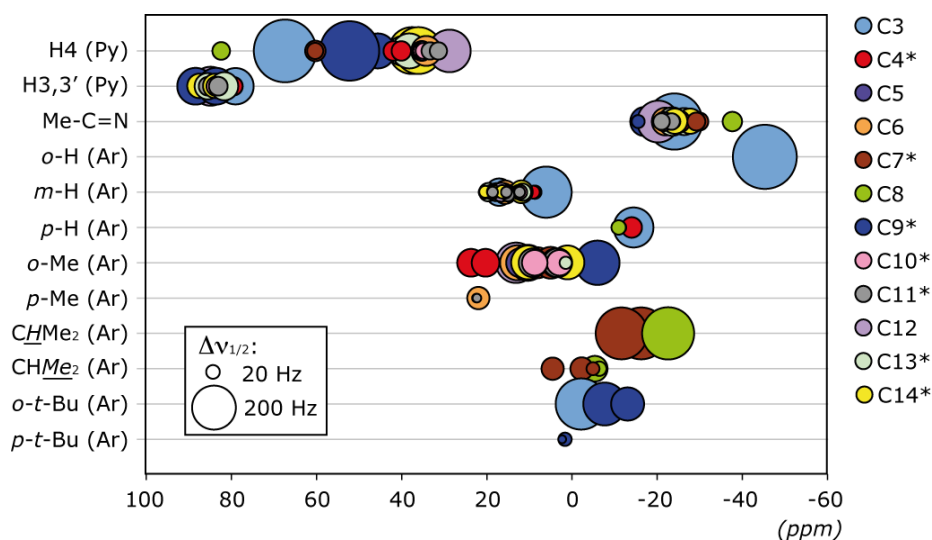


Figura 7. Representación gráfica de los desplazamientos químicos (abcisa) y anchuras (radio de la marca) de las señales de RMN ^1H de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ simétricos. Los compuestos marcados con un asterisco presentan dos isómeros.

Por medio de razonamientos semejantes a los que se han expuesto más arriba, y haciendo uso de las relaciones que se muestran en la Figura 7, se hace posible el análisis de espectros más complejos, como los que producen los derivados no simétricos

que presentan dos grupos arilos diferentes. En la Figura 8 se reproduce un ejemplo de este tipo de espectros, correspondiente al derivado **C22**. Casi todos los complejos no simétricos preparados en este trabajo presentan un grupo arilo común, el mesitilo, por lo que este espectro se compara con el del derivado simétrico de mesitilo, **C6**. La menor simetría de los derivados mixtos complica sus espectros, ya que los grupos α -imino pierden su equivalencia, como lo hacen también los átomos de hidrógeno 3,3' del anillo de piridina. Este extremo se comprueba con facilidad, ya que el espectro de **C22** presenta dos señales de intensidad 3 en la región de campo alto, asignable a los grupos α -Me. Una de estas dos señales se encuentra más próxima a la zona en la que se observa la señal de α -metilo de **C6**, y por tanto cabría asignarla al grupo conectado al fragmento mesitilo.

El compuesto **C22** carece de elementos de simetría, ya que el segundo grupo arilo contiene un solo sustituyente *orto*. El grupo mesitilo pierde en este entorno su equivalencia axial, por lo que, en principio, cabe esperar dos señales diferentes para los *o*-Me y otras dos para los *m*-H de este grupo. Sin embargo, dicha inequivalencia no sería observable si alguno de los anillos pudiese girar con rapidez. Un análisis cuidadoso del espectro pone de manifiesto que esto no ocurre. En la región comprendida entre -10 y +25 ppm, se observan 5 señales de intensidad 3, que corresponden a los tres metilos del grupo mesitilo, y a los dos del *i*-propilo, ya que estos son diastereotópicos. La comparación de los desplazamientos químicos de estas señales con el gráfico de la Figura 7 sugiere que las señales de metilo isopropílico son probablemente las que se sitúan a campo más alto. Por otro lado, la señal situada a +22 ppm se identifica como el *p*-Me del grupo mesitilo, por el evidente parecido que guarda en anchura y posición con la señal correspondiente la señal correspondiente de **C6**. La mayor parte de los complejos asimétricos que se han preparado en este trabajo presentan un solo sustituyente *orto* en el grupo arilo variable. En todos estos casos se verifica la inequivalencia de los metilos *orto* del fragmento mesitilo. Por tanto, cabe concluir que en todos estos compuestos se da una situación de rotación restringida a pesar de que la ausencia de uno de los sustituyentes *orto* en uno de los grupos arilo debe facilitar el giro del mismo.

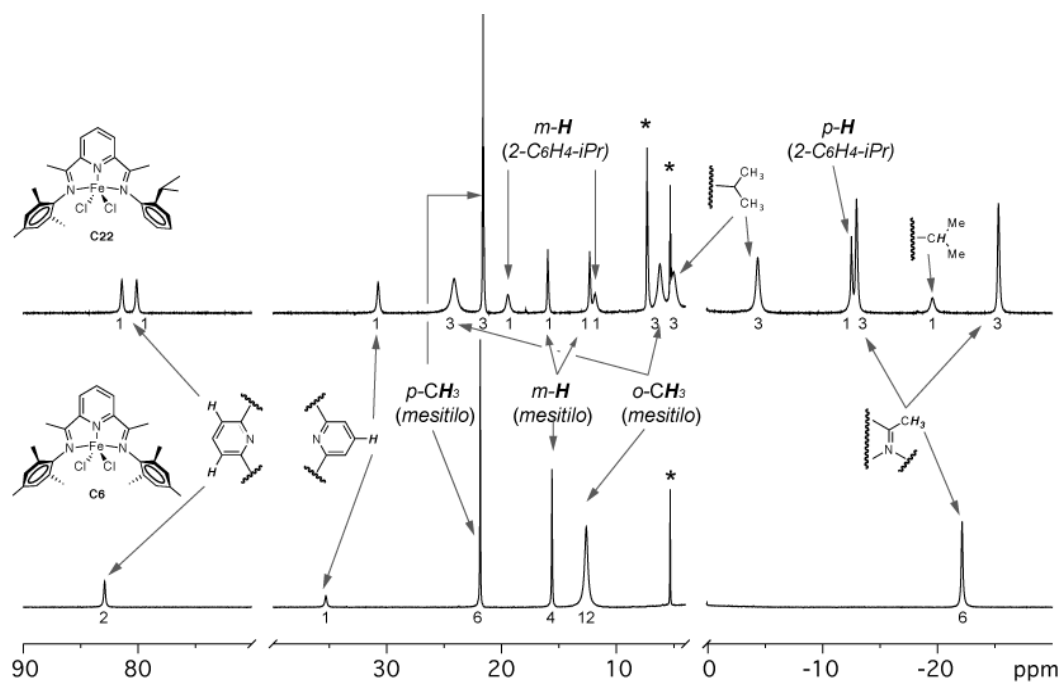


Figura 8. Espectro de RMN del complejo no simétrico **C22** (parte superior), comparado con el del derivado simétrico **C6** (abajo). Debajo de cada señal se indica su intensidad relativa aproximada. Las señales marcadas con asterisco corresponden a la señal residual del disolvente (CD₂Cl₂), y a trazas de clorobenceno en el caso de **C22**.

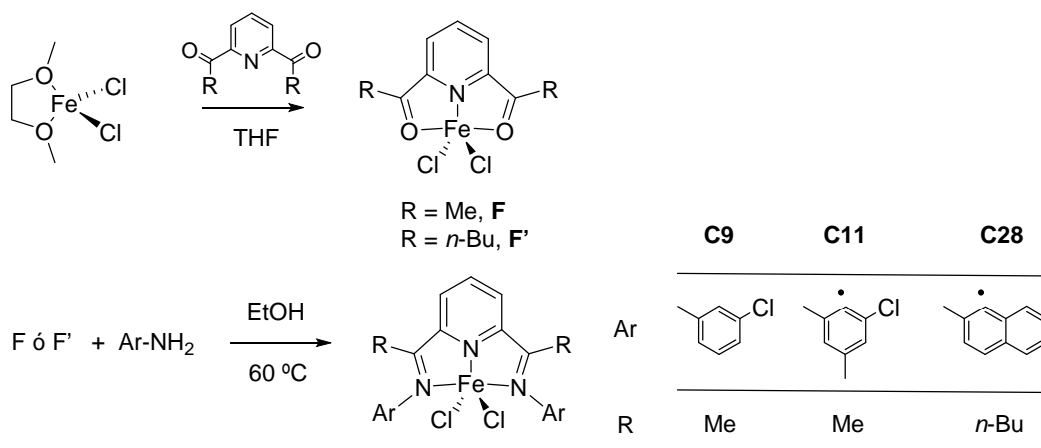
[I.1.]2.3. Síntesis de complejos FeCl₂(BIP) por métodos “plantilla”

Aunque la preparación de los complejos de hierro y cobalto es por lo general muy sencilla, la de los correspondientes ligandos puede a veces no serlo tanto, debido a la baja reactividad de las anilinas o a la escasa selectividad de las reacciones de condensación, en especial cuando se trata de preparar derivados no simétricos. En el curso de nuestra colaboración con la compañía Repsol, se planteó la necesidad de llevar a cabo preparaciones en escalas relativamente elevadas de algunos complejos, como el **C11**, en las que la síntesis de los correspondientes ligandos BIP resulta problemática. Con el fin de sortear estas dificultades, hemos puesto a punto un método alternativo, que consiste en llevar a cabo la reacción de condensación en la esfera de coordinación del metal. En estas reacciones, el sustrato electrófilo, por ejemplo la diacetilpiridina, se coordina previamente al metal, que actuará como ácido de Lewis, activándolo frente al nucleófilo (la anilina). La función imina nace así coordinada al centro metálico, que en lo sucesivo actúa como agente protector, impidiendo que tengan lugar otras reacciones en este centro. La capacidad directora de los átomos metálicos en la generación de estructuras moleculares más o menos complejas es bien conocida, y se viene explotando desde la década de 1960 en técnicas que se agrupan bajo el término de “síntesis plantilla” o “template syntheses” en inglés.³⁷ El caso que exponemos a continuación constituye un ejemplo sumamente sencillo, pero muy útil al mismo tiempo, ya que permite generar ligandos BIP de una manera controlada y muy selectiva. La síntesis de esta clase de ligandos por métodos de tipo “plantilla” cuenta con un precedente, que se limita a la preparación de ligandos simétricos empleando sales de Ni.²² En el presente trabajo hemos comprobado que el ión hierro(II) es también efectivo, lo que permite la síntesis directa de los complejos sin necesidad de aislar el ligando.

Comenzamos este estudio investigando la formación del complejo **C11** por reacción del cloruro de hierro hidratado con un exceso moderado de 2,6-diacetilpiridina y 2-cloro-4,6-dimetilanilina (proporciones relativas 1:1.5:3.1) en CH₂Cl₂ (50 °C) o clorobenceno (100 °C, Esquema 9). El seguimiento de estas reacciones por espectroscopia de RMN de ¹H reveló la formación de dos especies paramagnéticas principales, una de ellas identificada como el complejo deseado (**C11**), y la segunda como una especie que contiene fragmentos derivados de la 2,6-diacetilpiridina y la anilina en proporción 1:1, y que por tanto asignamos al complejo de monoimina **G**. Es

Con el fin de mejorar en lo posible la selectividad de la reacción y reducir la formación de productos secundarios, decidimos llevar a cabo la reacción sobre una muestra del complejo **F**, previamente aislado. Este compuesto se obtiene con rendimiento prácticamente cuantitativo al hacer reaccionar el $\text{FeCl}_2(\text{dme})$ con 2,6-diacetilpiridina en THF.³⁸ Es un sólido de color morado, cuyo momento magnético ($\mu_{\text{ef}} = 5.23$ m. B.) está de acuerdo con su formulación como un complejo mononuclear de Fe(II) con configuración de alto espín. No se han podido registrar espectros de RMN informativos de este compuesto, pero la banda de absorción IR característica de $\nu(\text{CO})$ disminuye unos 30 cm^{-1} respecto al valor observado en el ligando libre (1675 frente a 1707 cm^{-1}), lo cual sugiere que su estructura es similar a la de complejos de los ligandos BIP, es decir, que la diacetilpiridina se coordina al átomo de hierro en modo tridentado.

Al tratar de llevar a cabo la reacción del compuesto **F** con 2-cloro-4,6-dimetilanilina en diclorometano, encontramos que la insolubilidad del complejo limita seriamente su reactividad, en tanto que el producto **C11** es muy soluble y esto impide su precipitación desde el medio de reacción. Tras ensayar varios disolventes, encontramos que las solubilidades de ambos compuestos se invierten en etanol, en el que **F** es muy soluble, al contrario que **C11**. Cuando se lleva a cabo la reacción en dicho disolvente a $60\text{ }^\circ\text{C}$, el producto **C11** precipita directamente del medio de reacción, lo cual facilita considerablemente su separación. El seguimiento de la reacción por RMN no indicó la formación de cantidades detectables del intermedio **G**. Como se muestra en el Esquema 10, ha sido posible extender este método a varios complejos que contienen ligandos difíciles de preparar, como son los complejos **C9** y **C28**. Además, hemos optimizado los parámetros de la reacción para preparar el complejo **C11** en escala de 90 mmol (unos 50 g) con rendimientos de hasta el 90% . Para lograr estos resultados, es necesario emplear un exceso del 400% de la anilina. Esto no resulta problemático, ya que el reactivo sobrante se recupera con facilidad de la mezcla de reacción.



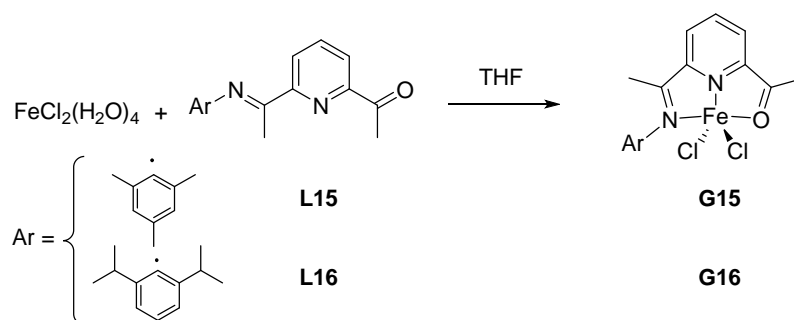
Esquema 10

Los buenos resultados que obtuvimos con esta metodología nos animaron a investigar su aplicación en la síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con sustitución no simétrica, es decir, con sustituyentes arilo diferentes.

La detección del complejo de monoimina **G** en algunas de las reacciones descritas con anterioridad, nos sugirió que sería posible encontrar unas condiciones que permitieran optimizar la formación de este tipo de productos partiendo del precursor **F**. Sin embargo, los ensayos que realizamos con 2-cloro-4,6-dimetilanilina no alcanzaron los resultados deseados, ya que en el mejor de los casos se obtuvieron mezclas de los complejos **G** y **C11**. Por esta razón, decidimos preparar el complejo **G15**, similar a **G**, partiendo del ligando monoimina **L15**. En el curso de nuestro trabajo, Herrmann describió varios complejos de este tipo, incluyendo el propio **G15**.¹⁹

Las propiedades de **G15** son muy similares a las de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$, por lo que su preparación se puede llevar a cabo de forma parecida, haciendo reaccionar la monoimina **L15** con $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ en THF, del que precipita con rendimiento prácticamente cuantitativo. Como los $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$, **G15** es un sólido paramagnético de color azul. Su espectro visible presenta un máximo de absorción a 707 nm, prácticamente en la misma posición que el de los complejos de bisiminopiridina, aunque su extinción es apreciablemente menor. En su espectro IR se observan bandas a 1589, 1618 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) y 1671 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), esta última muy intensa. El desplazamiento

característico de estas bandas hacia baja frecuencia en comparación con las correspondientes al ligando libre está de acuerdo con el modo de coordinación tridentado que se muestra en el Esquema 11. El espectro de RMN de **G15** (que no ha sido descrito en el trabajo de Herrmann) se muestra en la Figura 10. En líneas generales, se asemeja mucho a los de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$. La posición y la anchura de la mayor parte de las señales cae dentro de los intervalos típicos que se muestran en el gráfico de la Figura 7, Sin embargo, presenta algunas características dignas de mención. Una de las más destacables es la posición de la señal H4 del anillo de piridina. Como se ha mencionado con anterioridad, en los espectros de los complejos de diimina aparece en una amplia región que abarca desde +80 a +20 ppm. La de **G15** se encuentra a -3.4 ppm, lo cual confirma la gran variabilidad de esta señal y su sensibilidad extrema a los efectos electrónicos en el ligando orgánico. Asimismo, es interesante el comportamiento de la señal α -metilo del grupo acetilo ($\text{CH}_3\text{-C=O}$), que da origen a una resonancia a +40.6 ppm, muy lejos de la región en la que aparece el α -metilo de la imina (-17.9 ppm), que es normal en comparación con los complejos de las diiminas. El espectro de RMN del complejo **G16**, que se prepara de manera análoga desde el ligando **L16**, presenta características muy similares.



Esquema 11

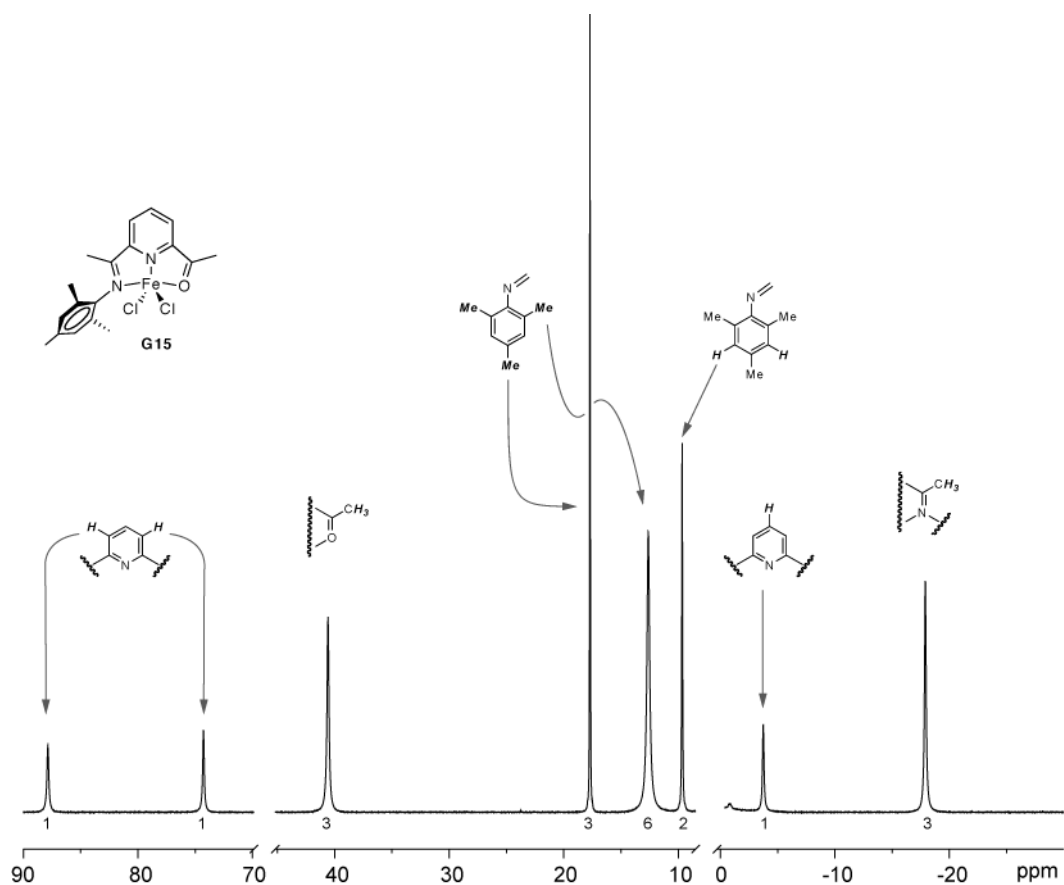
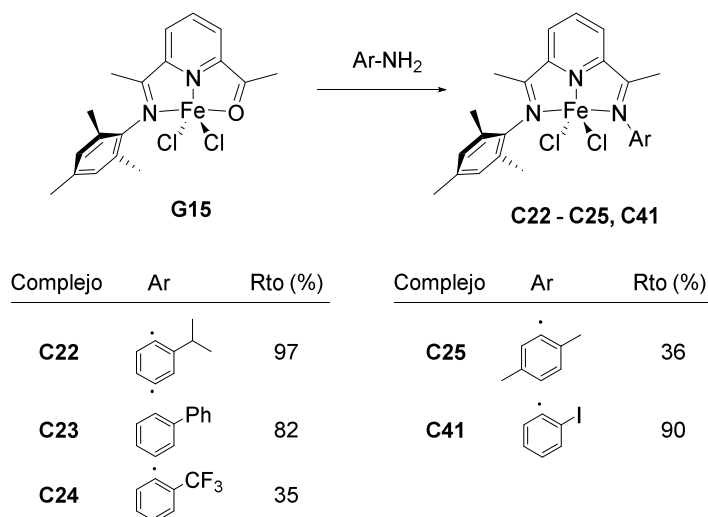


Figura 10. Espectro de RMN del compuesto **G15**. Debajo de cada señal se indica su intensidad relativa aproximada.

Una vez aislado y caracterizado el complejo **G15**, procedimos al estudio de su condensación con diferentes anilinas. Aunque **G15** ha sido descrito en la bibliografía, estas reacciones no han sido investigadas por otros autores. El Esquema 12 resume los resultados de esta investigación. Los estudios preliminares indicaron el diclorometano o el dicloroetano, en los cuales **G15** se disuelve por completo, son disolventes adecuados. La homogeneidad de la mezcla parece ser una condición importante para que la reacción transcurra de manera satisfactoria. Se trata de una reacción sumamente selectiva, que permite obtener los correspondientes complejos mixtos sin formación de cantidades detectables de los derivados simétricos, aunque se emplee un gran exceso de la anilina. Esta característica permite acelerar la reacción sin recurrir a temperaturas muy elevadas. La optimización de las proporciones de reactivos, temperatura y tiempo de reacción permitió incrementar de manera notable los rendimientos obtenidos en los

primeros ensayos, alcanzándose resultados muy satisfactorios en la preparación de **C22**, **C23** y **C41**. Es muy probable que los rendimientos se puedan incrementar de manera semejante en el caso de los complejos **C24** y **C25**, mediante el uso de las condiciones adecuadas. En el caso del complejo **C22**, hemos aumentado la escala de la preparación hasta 51 mmol (unos 20 gramos) con un rendimiento del 97 %, empleando en este caso clorobenceno para mejorar la solubilidad del precursor **G15**.



Esquema 12

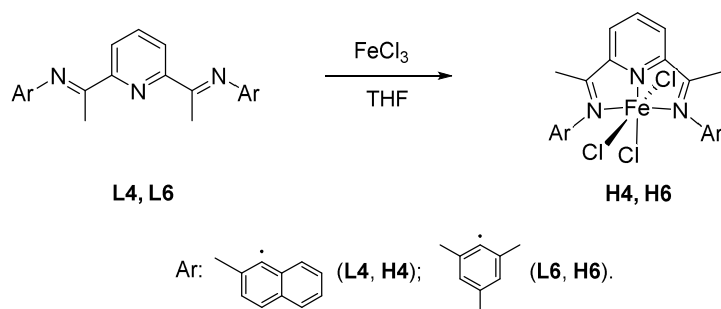
En comparación con el método de síntesis convencional, el método plantilla que hemos desarrollado presenta la ventaja de evitar la síntesis previa de los ligandos BIP, y de su superior selectividad, que resulta especialmente importante para la preparación de los complejos no simétricos. Los rendimientos pueden llegar a ser muy elevados cuando se optimizan los parámetros de reacción. El inconveniente principal del método es que suele precisar de tiempos de reacción bastante largos, aunque hay que tener en cuenta que la síntesis de los ligandos BIP también alarga de manera considerable el tiempo total que hay que invertir en la síntesis de los complejos.

[I.1.]2.4. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP.

Aunque la mayor parte de los estudios sobre catalizadores de hierro para la polimerización de olefinas se han centrado en los derivados de Fe(II), Gibson ha descrito también varios complejos de Fe(III), los cuales presentan una actividad catalítica similar a los de Fe(II).⁷ En el contexto del presente trabajo, resulta interesante establecer si se dan diferencias entre los dos tipos de catalizadores, aunque sean pequeñas, ya que ello permitiría añadir un control adicional sobre el proceso de polimerización, el nivel de actividad catalítica, y/o las características del polímero producido.

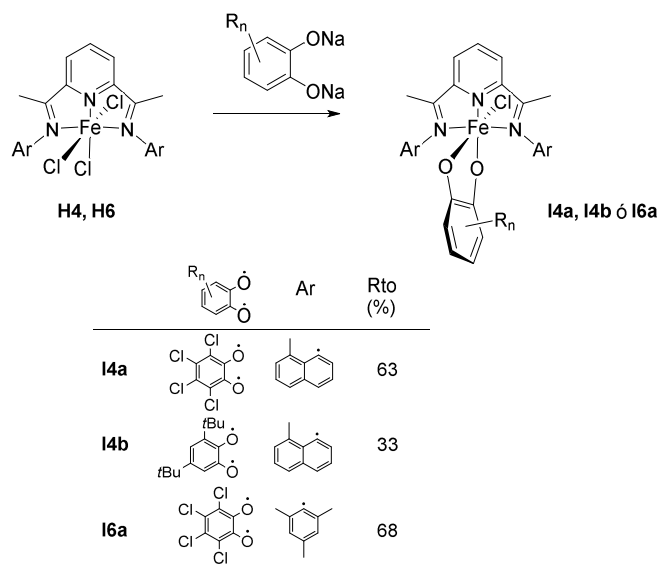
Los complejos halogenados de Fe(III), **H**, se preparan sin dificultad haciendo reaccionar los correspondientes ligandos BIP con FeCl₃ anhidro en THF, del que precipitan como sólidos de color marrón anaranjado (Esquema 13). No es conveniente permitir que el tiempo de reacción se prolongue más allá de unas horas, ya que en este disolvente puede reducir los complejos FeCl₃(BIP) a los correspondientes derivados de Fe(II). Por ejemplo, cuando se agita la suspensión del derivado **H6** en THF a la temperatura ambiente durante 16 h, se observa que el color de la mezcla cambia de manera gradual hacia el azul, obteniéndose finalmente un sólido de este color cuyos espectros de RMN e IR son indistinguibles de los de **C6**. La reducción de los complejos FeCl₃(BIP) por el THF ha sido observada también por Ionkin, quien la atribuye a la capacidad de este disolvente para transferir átomos de hidrógeno.³⁹

El momento magnético de estos complejos (5.8 m. B.) está de acuerdo con una configuración d^5 de alto espín. Sus espectros de RMN presentan algunas señales muy anchas que son difíciles de asignar, y no resultan informativos. La formulación propuesta se apoya en los datos analíticos, y en sus espectros IR, los cuales presentan bandas características del ligando BIP a 1615 y 1580 cm⁻¹.



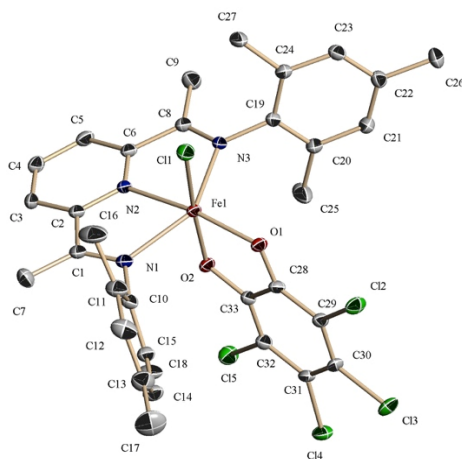
Esquema 13

En nuestro grupo hemos investigado el uso de complejos de níquel y paladio con ligandos catecolato como precursores catalíticos para la polimerización del etileno.⁴⁰ A semejanza de los haluros, el dianión catecolato ha demostrado ser transferible. Los co-catalizadores organoaluminínicos reaccionan con facilidad con los precursores que contienen ligandos catecolato, ya que la afinidad del aluminio por este tipo de ligandos es muy elevada. Por esta razón, decidimos preparar algunos derivados de hierro con ligandos BIP y catecolato. Los intentos de preparar complejos de Fe(II) de tipo Fe(catecolato)(BIP) haciendo reaccionar los haluros FeCl₂(BIP) con las sales alcalinas del 2,3,4,5-tetraclorocatecol o del 2,4-di-*t*-butilcatecol no permitieron aislar productos puros y bien definidos. Sin embargo, la reacción de los complejos de Fe(III) **H4** y **H6** con las sales sódicas de los catecoles anteriormente mencionados condujeron a la formación de los complejos de catecolato **I4a**, **I4b** e **I6a** (Esquema 14). Se trata de complejos de color muy oscuro, casi negro, con momentos magnéticos de 5.8 – 5.9 m. B., que indica que se trata de complejos de Fe(III) de alto espín. Como ocurre con sus precursores halogenados, los espectros de RMN de los derivados de catecolato presentan solo algunas señales muy anchas de difícil asignación.



Esquema 14

En sus espectros IR se aprecian, además de las absorciones características del ligando BIP, dos o más bandas de intensidad media-fuerte en la región $1300 - 960 \text{ cm}^{-1}$ que cabe asignar a las vibraciones de los enlaces C-O de los ligandos catecolato. La estructura del complejo **16a** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, y se muestra en la Figura 11.

Distancias de Enlace (Å)

| | |
|-------|------------|
| Fe-O1 | 1.9500(18) |
| Fe-O2 | 1.9891(19) |
| Fe-N2 | 2.123(2) |
| Fe-N1 | 2.244(2) |
| Fe-N3 | 2.256(2) |
| Fe-Cl | 2.2759(8) |

Ángulos de Enlace (°)

| | |
|-----------|----------|
| O1-Fe-O2 | 81.49(8) |
| N2-Fe-N1 | 73.34(8) |
| N2-Fe-N3 | 72.67(8) |
| N3-Fe-Cl1 | 92.42(6) |

Figura 11. Representación ORTEP de la estructura del complejo **16a**.

Como se puede observar, el átomo de hierro presenta una geometría octaédrica distorsionada. Las distancias Fe-N y Fe-O se pueden considerar típicas para un centro de Fe(III) de alto espín. Los complejos de hierro con ligandos catecolato han sido objeto de gran interés en Química Bioinorgánica por su relación con el centro activo de los enzimas de tipo dioxigenasa,⁴¹ y se han descrito las estructuras de un buen número de ellos. Muchos de estos complejos presentan ligandos secundarios tetradentados, y los que contienen ligandos tridentados meridionales como BIP son poco frecuentes. La estructura del complejo **I6a** se asemeja mucho a uno de ellos, el complejo Fe(2,4-di-*t*-butilcatecolato)(Cl)(terpy).⁴² La diferencia más notable entre ambos complejos es la longitud del enlace Fe-Cl, que es inusualmente larga en el segundo pero presenta un valor normal en el primero.

Los catecolatos son ligandos de tipo “no inocente” ya que tienen la capacidad de ceder electrones al metal, adoptando la forma de semiquinona (monoanión) o quinona (neutro). El parámetro geométrico Δ ⁴³ ha sido definido en la bibliografía como una herramienta para determinar el estado electrónico de los catecolatos a través de la comparación estadística de las distancias de enlace C-O y C-C. Este parámetro toma el valor -2 cuando dichas distancias corresponden a ligandos catecolato(-2) y 0 cuando se tiene un ligando donador neutro de tipo quinona, es decir, catecolato(0). En **I6a** $\Delta = 1.8(2)$, similar al que se encuentra en los complejos de Ni y Pd caracterizados por nuestro grupo de investigación, y que sugiere que, caso de existir, la donación electrónica del ligando al metal sería muy pequeña.

Resulta interesante mencionar que la reducción del complejo **I6a** con sodio-naftaleno conduce a la formación de un producto de color violeta cuyos espectros de RMN (Figura 12) e IR (Figura 13) sugieren podría tratarse del correspondiente complejo de catecolato Fe(tetraclorocatecolato)(BIP). Sin embargo este resultado no pudo ser confirmado por limitaciones de tiempo.

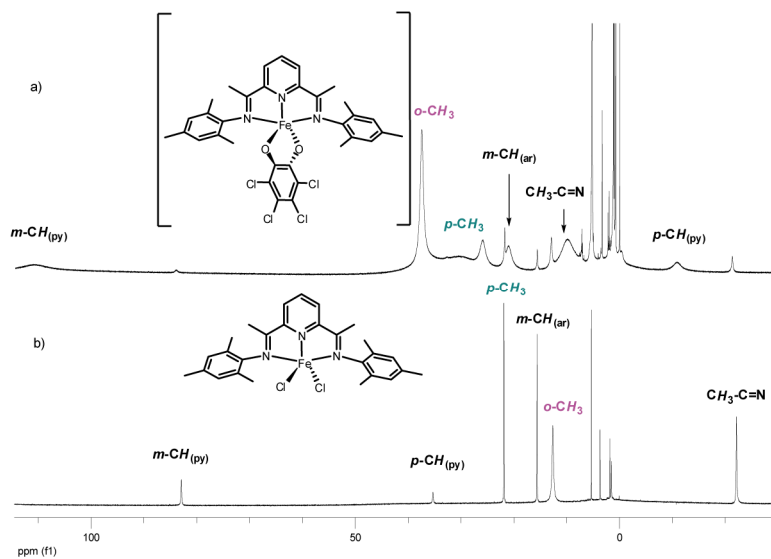


Figura 12. a) Espectro de RMN de ^1H del compuesto obtenido de la reducción de **16a** en CD_2Cl_2 , 400 MHz b) Espectro de RMN de ^1H del compuesto **C6** en CD_2Cl_2 en 300 MHz. Ambos espectros han sido realizados a 298 K.

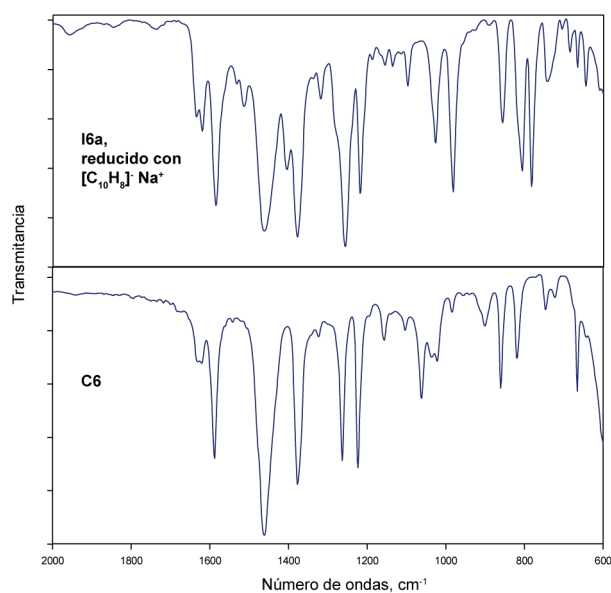
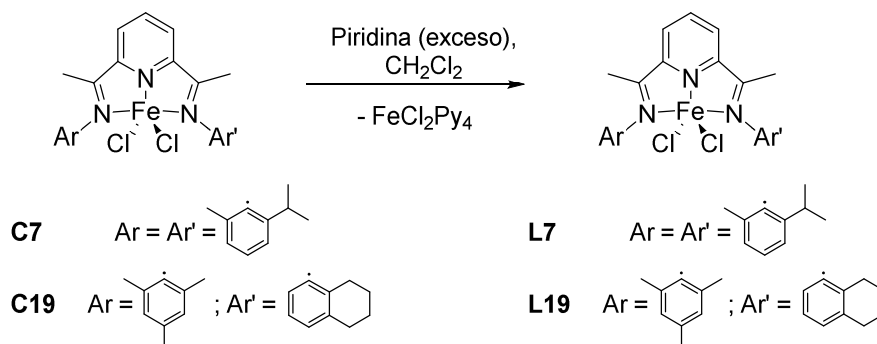


Figura 13. Comparación de los espectros IR de **C6** y del producto obtenido al reducir **16** con Na/naftaleno (emulsión en Nujol).

[I.1.]2.5. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$.

El método plantilla nos ha permitido obtener un varios complejos con ligandos BIP que presentan estructura tanto simétrica simétrica como no simétrica, o modificados en distintas posiciones. En algunas ocasiones, este método permite acceder a complejos que no es posible obtener derivados de ligandos cuya preparación por los métodos convencionales es difícil o imposible. Con el fin de completar esta metodología, hemos desarrollado un método efectivo para desmetalalar dichos complejos y obtener de este modo los correspondientes ligandos.

En nuestro grupo de investigación usamos con frecuencia las reacciones de metátesis de ligandos para preparar diversos tipos de complejos, partiendo de complejos precursores que contienen ligandos lábiles, en especial la piridina. En general, reacción suele ser reversible, por lo que es posible invertir el proceso si se añade una exceso suficiente de este último ligando. Aplicando dicho método a los complejos preparados en este capítulo, hemos podido aislar dichos ligandos BIP haciendo reaccionar sus complejos con un fuerte exceso de piridina (esquema 15). Estas reacciones son suaves y selectivas y permiten obtener los ligandos con altos rendimientos y pureza analítica. Por ejemplo, el ligando **L7** se llega a obtener con un rendimiento del 81 % a partir de **C7** usando una relación complejo piridina 1:40. En caso de que la reacción se lleve a cabo en gran escala, es posible recuperar el exceso la piridina usada por destilación fraccionada.



Esquema 15

[I.2.] ESTUDIOS SOBRE LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO. DESARROLLO DE UN SISTEMA CATALÍTICO DUAL $\text{FeCl}_2(\text{BIP})/\text{METALOCENO}$.

En esta sección describiremos los principales resultados del proyecto en lo que concierne a los estudios sobre la polimerización del etileno. En su mayor parte, salvo donde indiquemos lo contrario, estos estudios fueron realizados en la compañía Repsol, de forma por completo independiente. La exposición de estos resultados es necesariamente parcial, ya que una parte de ellos constituye información reservada. No obstante, consideramos que la presentación de los principales resultados en esta Memoria está justificada, ya que guiaron el desarrollo de la investigación anterior y su comprensión resulta fundamental para completar la visión del proyecto.

Nuestro objetivo principal era el desarrollo de un sistema catalítico para la producción industrial de un tipo de polietileno adecuado para la fabricación de tubería para la conducción de fluidos o instalaciones eléctricas, conocido en el comercio como PE100.⁴⁴ Este material debe presentar una elevada resistencia al impacto, para que las tuberías no se rompan durante las operaciones de instalación, y al mismo tiempo debe ser duradero bajo los efectos de la presión del gas o del agua, lo que implica una gran tenacidad y resistencia a la propagación de grietas. En lo que respecta a esta última condición, es importante destacar que existen dos tipos de propagación de grietas, la propagación rápida (RCP, *rapid crack propagation*) y lenta (SCP, *slow crack propagation*). Que el polietileno posea una buena resistencia tanto a RCP como SCP no es fácil de conseguir, ya que ambos modos de propagación presentan dependencias opuestas de parámetros del polímero tales como la densidad, la cristalinidad, la distribución de pesos moleculares o el número de ramas cortas en sus moléculas.. Por ejemplo, mientras la RCP disminuye con el contenido de ramas cortas, la SCP aumenta. Una estrategia para lograr que el polietileno resista a ambos modos de agrietamiento consiste en dotarlo de una estructura compuesta, una mezcla íntima en la que existe una fracción de polietileno más plástico y fluido, formado por cadenas lineales cortas, la cual aporta resistencia a la SCP, y fibras largas con algunas ramificaciones cortas, más rígidas, que soportan mejor la RCP, tal como se muestra en la Figura 14. Existen varias maneras de lograr esta composición bimodal del polietileno: i) la mezcla mecánica de polietilenos de diferentes tipos (esto se puede lograr por extrusión conjunta de los

componentes, o por fusión, *melt blending*); ii) mediante el uso de dos o más reactores en serie; o iii) la producción directa del material compuesto por medio de una combinación de dos catalizadores de diferente naturaleza en un solo reactor. Aunque técnicamente más compleja, la tercera opción presenta la ventaja de producir una mezcla íntima y homogénea en una sola operación. La homogeneidad del producto es muy importante ya que la resistencia del material depende también de las características físicas de la mezcla, y decrece rápidamente si la distribución de las moléculas no es uniforme.

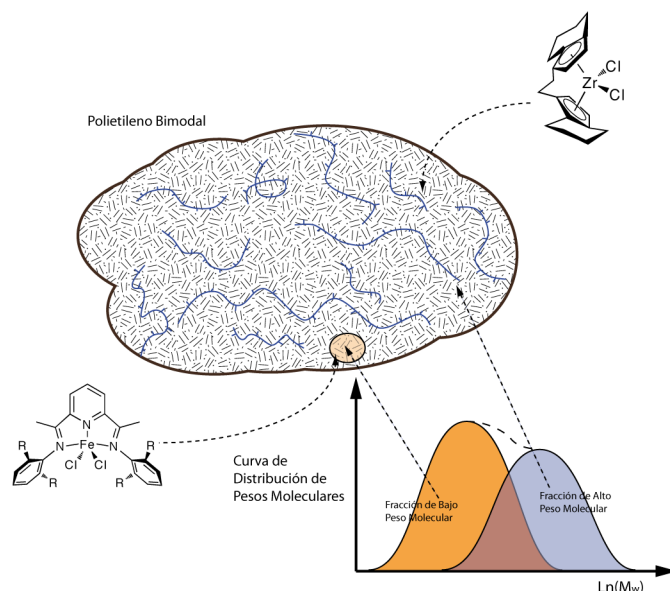


Figura 14. Generación de un polietileno bimodal por medio de un sistema catalítico dual circonoceno/Fe(BIP).

La tecnología desarrollada en este proyecto consiste en la elaboración de un catalizador dual con dos componentes, uno de tipo metallocénico, que contribuye con las fibras de peso molecular más alto, a las cuales se añade el grado deseado de ramificación introduciendo un comonomero, el 1-hexeno, y otro de Fe(BIP), que producirá la fracción de polietileno más ligero y plástico, carente de ramificaciones (Figura 14).

En lo que respecta al componente metallocénico del catalizador, se conocen muchos compuestos que responden a las necesidades previstas. En concreto, resultan muy indicados los metallocenos de tipo *ansa*, los cuales presentan capacidad de incorporar el comonomero (1-hexeno), produciendo fibras ramificadas cuyo peso

molecular se regula mediante la introducción de una cierta cantidad de hidrógeno, que actúa como agente de transferencia de cadena. Así pues, el éxito del proyecto depende en alto grado de que el componente Fe(BIP) se ajuste a las especificaciones previstas bajo las condiciones de la catálisis. Estos catalizadores presentan escasa capacidad para copolimerizar el etileno con α -olefinas y una relativa insensibilidad al hidrógeno, lo que permite anticipar que, en efecto, ambos catalizadores podrían actuar de manera relativamente independiente bajo las condiciones de la reacción catalítica. Para que el polímero producido por el catalizador de hierro presente la plasticidad necesaria, es necesario que posea un peso molecular relativamente bajo. La amplitud de la dispersión de pesos moleculares que caracteriza a los polietilenos producidos con complejos de Fe favorece también este propósito, pero es importante evitar la producción de productos de bajo peso molecular (oligómeros o ceras), los cuales constituyen un serio problema técnico, ya que deterioran las propiedades mecánicas del material, favorecen la formación de depósitos adheridos a las paredes del reactor, y producen humos en las etapas de secado. Estos requerimientos definen las características que debe cumplir la fracción de bajo peso molecular, y permiten definir los criterios de selección para los catalizadores Fe(BIP). Con carácter general, asumimos que estos catalizadores deben producir polietileno cuyo promedio másico del peso molecular, M_w , no debe exceder 170.000 unidades de masa, y con un límite inferior para el promedio molar, M_n , el cual se encuentra en torno a 10.000. Por otro lado, es necesario que el catalizador alcance una productividad comparable a la del componente metalocénico bajo las condiciones de trabajo que se dan en el reactor industrial.

Otra condición importante que se han de cumplir para el empleo industrial de los catalizadores de hierro es que éstos puedan ser inmovilizados sobre un soporte inerte, y mantengan total o parcialmente su actividad bajo estas condiciones, ya que los reactores empleados en la industria no están diseñados para trabajar con catalizadores homogéneos y operan en condiciones heterogéneas (polimerización en fase gas o en fase líquida fluida, o *slurry*). En el presente trabajo, los catalizadores se inmovilizan sobre sílice tratada con metilalumoxano (MAO) con un contenido del 15 % en peso de Al, suministrada en el comercio por la compañía Abermarle. Esta sílice tratada actúa también como agente activante, por lo que sólo se necesita añadir un agente organoalumínico que actúe como agente purificador (o “*scavenger*”) del suministro de etileno, como el tris(*i*-butil)aluminio (TIBA).

[I.2.]1 Selección de los catalizadores de hierro. Efectos de la estructura del catalizador sobre el peso molecular del polímero y la actividad catalítica.

Las características electrónicas y estéricas del ligando BIP, ejercen una influencia determinante sobre la actividad catalítica de los derivados de hierro. Como se describe en la introducción de este capítulo, dichos efectos han sido objeto de numerosos estudios, y en la actualidad existe un buen conocimiento de los mismos en términos generales. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores de polimerización, y muy en especial los Fe(BIP) es muy complejo y sensible a las condiciones experimentales. Por ello resulta prácticamente imposible predecir con precisión cual será la productividad de un catalizador de estructura dada, o las características del polímero que pueda producir bajo unas condiciones experimentales concretas. Para dar una descripción adecuada del comportamiento de esta familia de catalizadores bajo las condiciones que interesan a nuestro proyecto, es necesario contar con un marco de referencia que incluya el comportamiento de numerosos ejemplos en esas condiciones, incluyendo muchos ya descritos en la bibliografía. Las primeras fases de este trabajo consistieron precisamente en una labor prospectiva, o *screening* de los catalizadores bajo las condiciones de interés para la aplicación. Una de las conclusiones principales de esta labor es que, en general, los complejos de hierro soportados sobre sílice de la manera mencionada con anterioridad mantienen actividades catalíticas significativas, y que la influencia de los ligandos BIP sobre la actividad catalítica y el peso molecular de los productos que se describen en la bibliografía se mantiene en sus líneas generales bajo estas condiciones. Estos factores se analizan a continuación.

Influencia de los grupos arilo del ligando BIP: Uno de los factores principales en el control de las propiedades de los catalizadores Fe(BIP) es el tamaño y las propiedades electrónicas de los sustituyentes arílicos de la función imina. En este trabajo, se prestó una atención especial a los catalizadores en los que los sustituyentes arilo son distintos, ya que estos complejos son menos comunes o previamente desconocidos, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista de la propiedad intelectual.

Los estudios preliminares a los que nos referimos con anterioridad permitieron elegir dos catalizadores como referentes o *benchmark*, los compuestos **C5** y **C17**. El primero, con mayor impedimento estérico, produce polímeros cuyo M_w excede con

La actividad catalítica de estos catalizadores ha sido investigada en experimentos realizados a baja presión (4 bar) a dos temperaturas diferentes, 70 °C y 90 °C. Asimismo se ha investigado el efecto de la presencia de comonómero (1-hexeno). Los principales resultados de este estudio se muestran en la Figura 16 (izquierda).

Observamos que las mejores actividades se obtienen, en casi todos los casos, a 70 °C. Este resultado es notable ya que en reacciones de polimerización de olefinas catalizadas en fase homogénea se suele observar que la actividad desciende a temperaturas elevadas debido al aumento de la tasa de desactivación del catalizador, o a la menor solubilidad del monómero a temperaturas elevadas. Sin embargo, no se observa una influencia bien definida del tamaño de los grupos arilo sobre la actividad catalítica. Aunque no se ha observado la incorporación del comonómero en el producto final, parece que su presencia ejerce un cierto efecto sobre la actividad del catalizador, que merece ser tenida en cuenta. Sin embargo, el efecto del comonómero es difícil de interpretar. En este trabajo, se ha estimado que la productividad mínima deseable para la aplicación práctica se sitúa, en estas condiciones experimentales, en torno a 100 g PE / g catal-h. Cuatro de los cinco catalizadores (**C20**, **C19**, **C17** y **C18**) presentan productividades por encima de esta tasa, y sólo el derivado de 2-metilnaftilamina (**C21**) queda por debajo.

En la parte derecha de la Figura 16 se comparan los pesos moleculares de los polímeros (M_n y M_w) con los volúmenes de los sustituyentes laterales del grupo Ar_2 de los ligandos presentes en los catalizadores que les dan origen. Estos volúmenes han sido estimados por medio del método semiempírico AM1. Tal como cabe esperar, se observa que el peso molecular (en especial M_w) presenta una clara tendencia a aumentar con el tamaño de los sustituyentes. La discordancia en la tendencia de M_n para el catalizador **C18**, es probablemente debida a la considerable amplitud de la distribución de pesos moleculares que se observa en este caso. Una de las principales conclusiones que cabe extraer de este gráfico es que los catalizadores que presentan un menor volumen estérico (**C20**, **C19**, y **C17**) producen polímeros excesivamente ligeros cuyo M_n cae claramente por debajo de 10.000. Estos catalizadores producen una fracción considerable de oligómeros y ceras que los hacen incompatibles con la aplicación práctica. El complejo **C21** produce un polímero cuyas propiedades se acercan mucho a las especificaciones propuestas, ya que M_w es sólo ligeramente superior al límite

establecido de 170.000. Desafortunadamente, este catalizador presenta el inconveniente de ser uno de los menos activos, por lo que ninguno de los catalizadores asimétricos mencionados llega a cumplir todos los requisitos exigidos para la aplicación práctica.

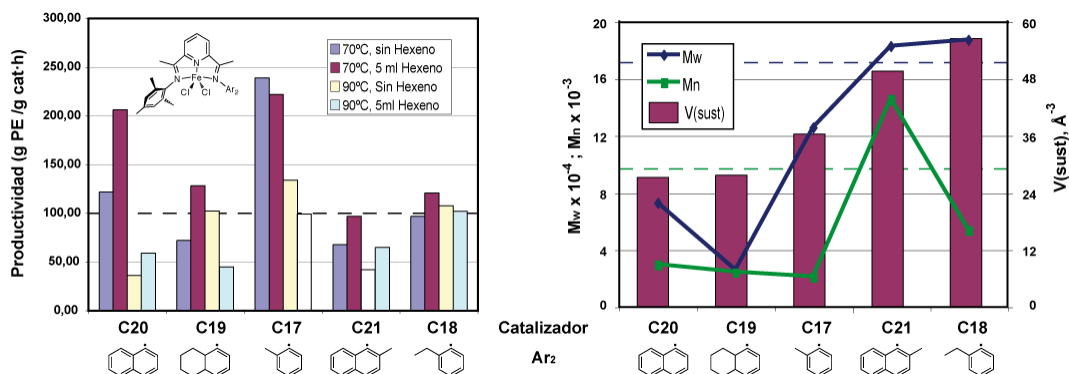


Figura 16. Izquierda: Representación gráfica de la productividad de algunos catalizadores no simétricos a 70 y 90 °C, y en presencia o ausencia de comonómero. Derecha: peso molecular de los polímeros generados a 70 °C, sin comonómero. En este último gráfico, las barras representan el volumen del sustituyente Ar₂ calculado por el método semiempírico AM1 ($V_{(sust)}$). En ambos gráficos, las líneas punteadas indican los límites fijados para la productividad (> 100 g PE/g catal·h, izquierda), M_n (>10.000, derecha, verde) y M_w (<170.000, derecha, azul).

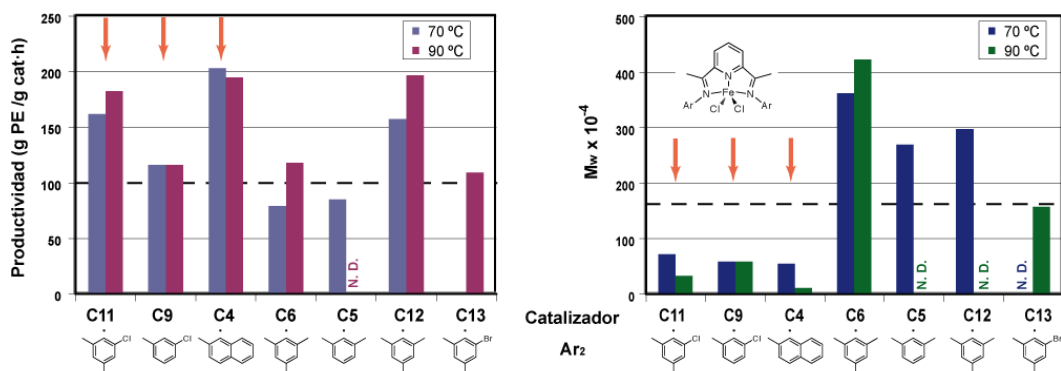


Figura 17. Izquierda: Representación gráfica de la productividad de algunos catalizadores simétricos a 70 y 90 °C (sin comonómero). Derecha: Pesos moleculares (M_w) de los polímeros. Las líneas punteadas representan los límites fijados a la productividad (> 100 g PE/g catal·h, izquierda) y M_w (<170.000, derecha). Las flechas señalan los catalizadores más adecuados para la aplicación. "N.D." indica que el dato no se ha determinado.

Los resultados obtenidos con los complejos de tipo no simétrico sugieren que su actividad catalítica no se ajusta a los parámetros fijados para la aplicación técnica, por lo cual se llevó a cabo un estudio detallado de los complejos de estructura simétrica que presentan un grado de impedimento estérico intermedio entre **C5** y **C17**. Los resultados principales de este estudio se presentan en la Figura 17, la cual se refiere sólo a experimentos llevados a cabo en ausencia de comonómero.

En relación al volumen estérico de los sustituyentes aromáticos, se puede decir que los complejos **C11** y **C9** son equivalentes, y lo mismo ocurre con los derivados **C6**, **C5** y **C12**, los cuales se diferencian sólo en el sustituyente emplazado en *para*, que sólo puede ejercer efectos de tipo electrónico. Aparte de esto, los complejos se han dispuesto en orden de menor a mayor impedimento estérico. De esta manera, se resalta con claridad que el tamaño de los sustituyentes determina en buena medida las tendencias tanto en productividad como en peso molecular. Podemos ver que los polímeros que producen los tres complejos con menor impedimento estérico (**C11**, **C9** y **C4**) presentan valores de M_w que se encuentran bien por debajo de la cota superior de 170.000, en tanto que **C6**, **C5** y **C12**, que contienen sendos grupos metilo en las posiciones *orto* la exceden ampliamente. En general, el valor de M_n de todos los polímeros que producen estos catalizadores oscila entre 8.000 y 20.000, y su contenido de ceras y oligómeros se mantiene suficientemente bajo. En lo que respecta a la actividad catalítica, se dan valores suficientemente elevados en la mayor parte de los catalizadores, y sólo los complejos **C6** y **C5** caen por debajo del umbral de 100 g PE/g catal-h. Teniendo en cuenta todos estos factores, se puede concluir que los catalizadores **C11**, **C9** y **C4** son los que mejor se adaptan a la aplicación en esta serie.

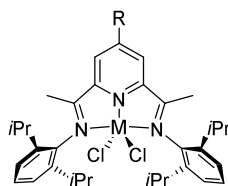
Aunque útiles para en la mayor parte de los casos, los razonamientos basados en el tamaño de los sustituyentes no bastan para explicar las tendencias observadas en la Figura 17. Los resultados obtenidos con algunos catalizadores, como **C13**, son especialmente difíciles de explicar. Además de los factores de origen estérico, resulta asimismo de interés indagar si la actividad de los complejos se ve modulada por efectos electrónicos. Estos últimos han recibido mucha menos atención en la bibliografía, ya que sólo es posible obtener conclusiones válidas cuando los grupos sustituyentes electrón-atractores o -donadores se encuentran en las posiciones *para* y *meta* de los anillos aromáticos. El efecto de los sustituyentes electronegativos en *orto* se complica porque combina ambos factores, tanto electrónicos como estéricos, como podría ser el caso de **C13**. No obstante, los efectos electrónicos de los sustituyentes remotos (*m*, *p*) pueden ser difíciles de detectar. Gibson y Tellmann apenas encuentran cambios en la actividad o en el peso molecular cuando se introduce un átomo de flúor en la posición *para* del anillo aromático.⁴⁵ Sin embargo, Hu ha observado en otra serie de catalizadores que la electronegatividad del sustituyente *para* se correlaciona con el peso molecular del producto, que aumenta en el orden $Me < H < F$, en tanto que la actividad catalítica sigue

la tendencia opuesta.⁴⁶ Aunque los catalizadores **C6**, **C5** y **C12** proporcionan una situación igualmente apropiada para comparar los efectos electrónicos, nuestros resultados no muestran tendencias claras, ya que estos tres catalizadores producen productos de parecido M_w . La actividad del **C12**, que presenta un sustituyente atractor de electrones (*p*-Br), supera de manera significativa la de **C6** y **C5** (*p*-Me y *p*-H). Sin embargo, en los complejos **C11** y **C9**, se da una tendencia opuesta ya que el primero, que contiene el grupo dador *p*-Me, es más activo que el segundo, que no presenta sustituyente en *para* (*p*-H).

Efectos de la modificación del anillo de piridina y de las cadenas α -imina. Cabe esperar que la modificación de la molécula del catalizador en sus puntos más alejados del centro activo, como son las cadenas α -imina y el anillo heterocíclico central, tenga un efecto relativamente pequeño sobre la actividad del catalizador. Sin embargo, este tipo de modificación presenta gran interés en relación con las técnicas para la inmovilización del catalizador sobre soportes inertes, que como hemos visto, tiene gran importancia con vistas a la aplicación práctica.

La síntesis y el estudio de los catalizadores que presentan sustituyentes alquílicos en el anillo central de piridina forma parte de un trabajo de colaboración de nuestro grupo de investigación con el de la Prof. Incoronata Tritto, del ISMAC (*Instituto per lo Studio delle Macromolecole*, CNR), de Milán (Italia). Aunque este trabajo se ha llevado a cabo con independencia de la compañía Repsol consideramos que estos estudios se enmarcan bien en el conjunto del trabajo que desarrollamos con esta empresa, por lo que resulta apropiado describirlos en este punto. Este estudio abarcó tanto catalizadores de hierro como los de cobalto, que incluimos también aquí.

La actividad de los catalizadores se estudió en condiciones homogéneas, usando tolueno como disolvente, y MAO como agente activador, con una relación M/Al fija de 1:500. Los experimentos se llevaron a cabo a la presión atmosférica usando una línea de vacío con agitación magnética, y la temperatura de trabajo se fijó a 30 °C con un baño termostatzado externo. Los resultados se muestran en la Tabla 10. En la serie se incluyeron también experimentos realizados con los correspondientes complejos no sustituidos **C8** y **D8**, los cuales sirven como referentes.

Tabla 10. Actividades de los catalizadores sustituidos en el anillo de piridina en fase homogénea.^a

| Expo. | Catal. | M | R | Rto ^b | Activ ^c | $M_n^{d,e}$ | $M_w^{d,e}$ | M_w/M_n^d | M_v^e |
|-----------------|------------|----|-------------------------------------|------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|
| 1 | C8 | Fe | H | 1.0 | 1.4 | 9.2 | 62.6 | 6.8 | 63.0 ^d |
| 2 | C8 | Fe | H | 1.1 | 1.5 | | | | 46.1 ^f |
| 3 | C8 | Fe | H | 1.3 | 1.8 | | | | |
| 4 | C8 | Fe | H | 1.2 | 1.6 | | | | |
| 5 | C38 | Fe | CH ₂ CMe ₂ Ph | 1.1 | 1.5 | 10.6 | 83.7 | 7.9 | 84.1 ^d |
| 6 | C38 | Fe | CH ₂ CMe ₂ Ph | 1.4 | 1.9 | 7.3 | 37.2 | 5.1 | 37.1 ^d |
| 7 | C39 | Fe | CH ₂ Ph | 0.8 | 1.1 | 13.4 | 56.1 | 4.2 | 56.0 ^d |
| 8 | C39 | Fe | CH ₂ Ph | 1.1 | 1.5 | | | | 34.6 ^f |
| 9 | C40 | Fe | CH ₂ CH=CH ₂ | 1.4 | 1.9 | 7.1 | 176.1 | 24.8 | 175.3 ^d |
| 10 | C40 | Fe | CH ₂ CH=CH ₂ | 1.2 | 1.6 | 8.4 | 179.7 | 21.4 | 180.0 ^d |
| 11 | C40 | Fe | CH ₂ CH=CH ₂ | 1.1 | 1.5 | | | | 182.0 ^f |
| 12 | D8 | Co | H | 0.9 | 1.2 | 10.9 | 29.4 | 2.7 | 29.5 ^d |
| 13 | D8 | Co | H | 0.8 | 1.1 | 11.9 | 33.3 | 2.8 | 28.4 ^d |
| 14 | D38 | Co | CH ₂ CMe ₂ Ph | 0.7 | 1.0 | | | | |
| 15 | D38 | Co | CH ₂ CMe ₂ Ph | 0.6 | 0.8 | | | | |
| 16 | D39 | Co | CH ₂ Ph | 0.7 | 1.0 | | | | 20.7 ^f |
| 17 | D39 | Co | CH ₂ Ph | 0.6 | 0.8 | 10.4 | 25.7 | 2.7 | 28.1 ^d |
| 18 ^g | D40 | Co | CH ₂ CH=CH ₂ | 0.7 | 1.0 | | | | |
| 19 ^g | D40 | Co | CH ₂ CH=CH ₂ | 0.5 | 0.7 | | | | |
| 20 ^g | D40 | Co | CH ₂ CH=CH ₂ | 0.8 | 1.1 | | | | |

(a) Condiciones de polimerización: 4 μ mol; disolvente: tolueno (100 ml); temperatura del baño exterior: 30^o C; presión de etileno: 1.1 bar; cocatalizador, MAO (M:Al, 1:500); tiempo de reacción: 10 min. (b) Polietileno producido, g. (c) Actividad en Kg PE /mol M·bar·h (x 10⁻³). (d) Determinado por GPC. (e) Valores x 10⁻³. (f) Determinado por viscosimetría. (g) Polímero insoluble.

De acuerdo con los resultados que se recogen en la bibliografía, los complejos de Co son, en general, menos activos que los de Fe, que además producen polímeros de mayor peso molecular. La presencia del sustituyente alquílico en el anillo apenas tiene efecto sobre las actividades catalíticas, ni en los catalizadores de Fe ni en los de Co. En este aspecto, estos catalizadores se diferencian con claridad de otros que se describen en la bibliografía, en los que las sustituciones en el anillo implican grupos sustituyentes electronegativos (halógeno,³¹ OR³²), cuya actividad es significativamente menor. Asimismo, las características de los polímeros producidos por los catalizadores que presentan sustituyentes neofilo (CH₂CMe₂Ph) o bencilo son prácticamente iguales a los que generan los complejos de referencia. Las diferencias observadas en términos de M_n y M_w son insignificantes y se pueden atribuir a pequeñas variaciones de la temperatura interna de los reactores en el curso de los experimentos. Sin embargo, los derivados alílicos **C40** y **D40** producen polímeros que son apreciablemente menos

solubles, lo cual sugiere que presentan mayor peso molecular. Aunque la insolubilidad del producto obtenido con el catalizador de Co impidió su caracterización, los datos de GPC y viscosimetría para el polímero generado por el derivado de Fe (experimentos 9 y 10) muestran que M_w y M_v son 3 – 4 veces superiores a los que se obtienen con el resto de los catalizadores. Los GPC de estos dos polímeros muestran distribuciones de pesos moleculares anchas y bimodales, con máximos a 68000 (mayoritario) y 890 g/mol. Aunque con los datos disponibles resulta difícil proponer una explicación para el incremento del peso molecular de los polímeros inducido por la presencia del grupo alilo, es interesante destacar que la presencia de un grupo vinilo polimerizable podría tener como resultado el que la propia molécula de catalizador sea incorporada en el polímero. Este fenómeno, conocido como “auto-inmovilización” está bien establecido en sistemas catalíticos de tipo metalocénico, en los que da origen a importantes alteraciones tanto de la actividad catalítica como de las características del polímero.⁴⁷ El concepto se ha extendido también a catalizadores basados en los elementos de la segunda mitad de las series de transición.⁴⁸ A pesar de que la capacidad de los catalizadores Fe(BIP) para incorporar co-monómeros es baja, se han preparado complejos de esta clase que contienen grupos alqueno polimerizables conectados a distintos puntos de la molécula, con el fin de estudiar su posible auto-inmovilización. Los resultados de estos trabajos son un tanto contradictorios y presentan un caso abierto a la polémica. Así, Herrmann⁴⁹ y Jin⁵⁰ funcionalizaron las posiciones α -imina, o los sustituyentes *N*-arilo, respectivamente, con cadenas polimetilénicas insaturadas en sus extremos y han encontrado algunos indicios que sugieren que el fenómeno de auto-soportación podría tener lugar. Por ejemplo, Jin menciona un aumento significativo en la dispersión de pesos moleculares, en relación con los catalizadores de referencia no funcionalizados. Asimismo, se ha tratado de añadir grupos O-alqueno al anillo de piridina, pero como se ha mencionado ya, estos tienen como efecto disminuir la actividad del catalizador.³³ Sin embargo, en otro estudio realizado por Alt en el que se emplearon diversos catalizadores Fe(BIP) funcionalizados con grupos alqueno, no se hallaron pruebas a favor de que los catalizadores puedan quedar auto-inmovilizados.⁵¹

Uno de los fenómenos característicos a los que puede dar lugar la auto-inmovilización del catalizador es que el precipitado de polímero sólido que se obtiene directamente de la reacción presente una morfología especial, ya que el catalizador resulta incorporado en micropartículas sólidas, las cuales crecen copiando su forma en

una escala mayor. Con el fin de verificar si los polímeros producidos por los catalizadores **C40** y **D40** presentan algún rasgo morfológico distintivo, estudiamos sendas muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 18 se presentan micrografías de los polímeros obtenidos con estos catalizadores (A y B, respectivamente) y también con los catalizadores de referencia **C8** (C) y **D8** (D). Como se puede ver, ambos catalizadores de referencia dan lugar a muestras bastante estructuradas que reflejan su carácter microcristalino. El catalizador de cobalto **D8** da lugar a agregados aciculares, y el de hierro **C8** produce estructuras en forma de conchas vacías parcialmente esféricas. Sin embargo, las muestras procedentes de **C40** y **D40** presentan un aspecto más homogéneo y carente de detalles, posiblemente porque las moléculas de polietileno que producen ambos complejos, más grandes y también de tamaños más dispares, cristalizan con más dificultad. Sin embargo, estas diferencias no suponen prueba alguna de que haya tenido lugar un fenómeno de auto-inmovilización, ya que no se detecta la formación de las partículas esperadas.

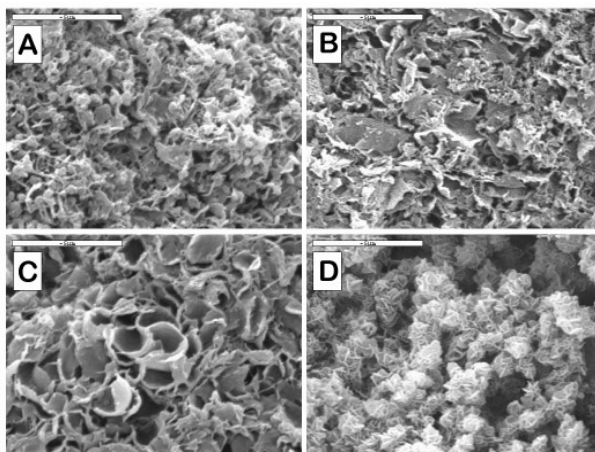
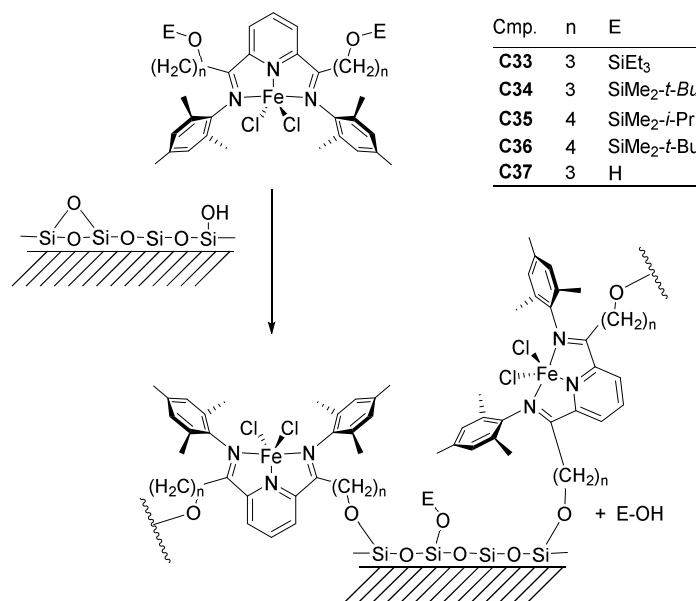


Figura 18. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de muestras de polietileno producida con los complejos **C40** (A), **D40** (B), **C8** (C) y **D8** (D). La barra superior representa una distancia de 5 μm .

En lo que respecta a la modificación de las posiciones α -imina, los estudios llevados a cabo se centraron en los derivados **C33** – **C37**, los cuales presentan grupos funcionales silóxido o alcohol (Esquema 16). Estos grupos funcionales fueron elegidos por su capacidad para interactuar con los grupos sililo en la superficie de la sílice, dando origen a estructuras enlazadas de manera covalente que mejoran el comportamiento de los catalizadores soportados. La empresa Repsol ha desarrollado

esta técnica para la inmovilización de catalizadores de tipo metalocénico,⁵² y, en colaboración con nuestro grupo de investigación, investigó también su uso con catalizadores de níquel.²⁶ En el presente estudio se eligió el grupo arilo mesitilo, a pesar de que este grupo no proporciona polímeros con las propiedades deseadas, porque resultaba más conveniente para la síntesis de los ligandos, y porque el complejo de referencia, **C6**, es muy activo y sus propiedades se conocen bien. La inmovilización de las muestras de catalizador se llevó a cabo sobre muestras de sílice-MAO, aplicando el mismo tratamiento empleado con el resto de los catalizadores.



Esquema 16

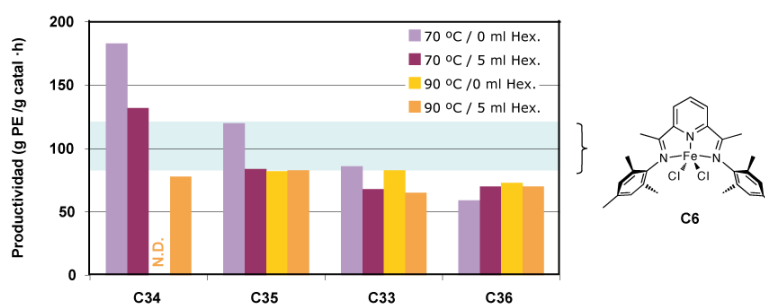


Figura 19. Productividades de los complejos **C33** – **C36** a 70 o 90 °C, en ausencia o presencia de comonómero (1-Hexeno, 5 ml). La franja azul representa el intervalo de productividades registradas para el complejo de referencia **C6** bajo las mismas condiciones.

En principio, la actividad de los catalizadores soportados puede depender en gran medida de la naturaleza del elemento estructural que conecta el complejo y la superficie sólida. En el caso de los catalizadores **C33** – **C36**, las características del grupo sililo determinan su capacidad para reaccionar con el soporte sólido. Los grupos sililo más pequeños, como el OSiMe₃, reaccionarán con mayor rapidez y resultarán más eficaces en el proceso de soportación pero, como se mencionará al describir la síntesis de estos compuestos, se hidrolizan también con mayor facilidad, dando lugar a especies hidroxiladas. Este problema se resuelve empleando grupos sililo voluminosos y menos reactivos, como OSiMe₂-*t*-Bu. A su vez, la interacción de estos grupos con la superficie de la sílice es más difícil, por lo cual se incluyeron en el estudio los grupos OSiEt₃ y OSiEt₂-*i*-Pr, los cuales aportan una solución de compromiso entre ambas situaciones. El tamaño de la cadena espaciadora puede tener importancia al controlar la distancia entre el centro activo y la superficie sólida.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las características del grupo funcional tienen una alguna influencia, aunque pequeña, sobre la productividad de los catalizadores inmovilizados sobre sílice-MAO. En general, todos los catalizadores presentan actividades elevadas y comparables con la del complejo de referencia no funcionalizado, **C6**, con la excepción del derivado **C37**, que presenta grupos OH no sililados, el cual resultó inactivo en todas las pruebas. En comparación con **C6** la funcionalización parece tener efectos positivos en algunos casos y contraproducentes en otros. Las mayores diferencias se perciben a la temperatura más baja (70 °C), ya que a temperaturas más elevadas (90 °C) estas diferencias disminuyen y las productividades tienden a igualarse (Figura 19).

La longitud de la cadena espaciadora polimetilénica parece ejercer un efecto perceptible cuando el grupo funcional es OSiMe₂-*t*-Bu, ya que los dos complejos que lo contienen, **C34** y **C36**, con 3 y 4 grupos metileno, dan lugar, respectivamente, al catalizador más y al menos activo en la serie. Sin embargo, los efectos de la funcionalización sobre la productividad de los catalizadores no son muy grandes y resultan difíciles de racionalizar. La funcionalización no tiene efectos destacables sobre el peso molecular de los polímeros, que se caracterizan por valores de M_n 20.000 y M_w 300.000, similares a los que se obtienen con el complejo **C6**. Así pues, parece que la introducción de cadenas laterales en la posición α de la función imina puede afectar en

alguna medida la actividad del catalizador, pero no a la naturaleza del producto. Estas conclusiones sugieren que la presencia de grupos funcionales reactivos en la molécula del catalizador no mejora su capacidad para enlazarse a la superficie de la sílice cuando ésta ha sido previamente tratada con MAO. La razón de ello podría ser que este tratamiento enmascara los grupos siloxano y silanol de la superficie de la sílice, impidiendo la formación de interacciones covalentes entre la molécula de catalizador y el soporte. Así pues, el mecanismo del proceso de inmovilización en sílice-MAO sería la interacción química del complejo con los fragmentos organoaluminicos fijados a la superficie del soporte, que es similar para los complejos funcionalizados y no-funcionalizados

Otras consideraciones. Antes de avanzar en el desarrollo de la aplicación que estamos desarrollando, es conveniente considerar algunos factores adicionales. Los experimentos descritos hasta aquí han permitido identificar tres candidatos que presentan las características más prometedoras para su aplicación, los complejos **C4**, **C9** y **C11**. No obstante, sería posible llevar un paso más allá esta selección, estudiando el efecto de pequeñas modificaciones sobre estos complejos, que podría mejorar algunos de los aspectos de su actividad catalítica. Como ejemplo de este tipo de estudios, podemos comparar la actividad catalítica del complejo **C4** y otros tres complejos estrechamente relacionados, el derivado **C28**, que presenta cadenas alquílicas en las posiciones α -imina, y los complejos de Fe(III) **H4** e **I4a**.

Como se puede observar en la Figura 20, el comportamiento de los cuatro catalizadores es, como cabría esperar, semejante, pero existen algunas diferencias. Los complejos de Fe(III) **H4** e **I4a** resultan algo menos productivos, y producen un polímero cuyo M_w es superior al que generan ambos complejos de Fe(II), rozando el límite máximo admisible de 170.000. Más que a un aumento real del peso molecular, el mayor valor de M_w es debido a que la distribución de pesos moleculares es significativamente más amplia, como indica el hecho de que M_n disminuya en comparación con los que se obtienen con **C4** y **C28**. Por su parte, el complejo **C28** es ligeramente menos activo que **C4** en estas condiciones, pero da lugar a un polímero que es algo más pesado y menos polidisperso, que encaja muy bien dentro de las especificaciones deseadas para el producto. Así pues, **C28** puede ser seleccionado como un candidato deseable para la aplicación.

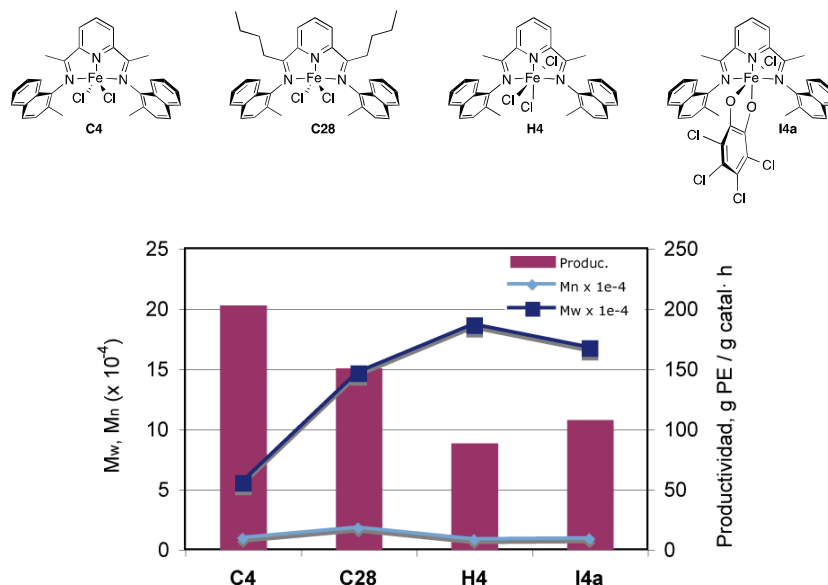


Figura 20. Productividad de los catalizadores **C4**, **C28**, **H4**, y **I4a** a 70 °C (sin comonómero), y peso molecular de los polímeros generados.

Otro aspecto crucial que debe ser atendido antes de pasar adelante es si el comportamiento de los catalizadores, determinado en experimentos realizados a baja presión, se puede extrapolar a las condiciones reales bajo las que opera la planta industrial. El factor más importante en este sentido es el uso de presiones más elevadas. El efecto de la presión sobre los catalizadores Fe(BIP) ha sido poco estudiado. Gibson ha llevado a cabo una serie de experimentos con los catalizadores **C6** y **C8** entre la presión ambiental y 10 atm. Los resultados indican que la productividad de los catalizadores se incrementa de manera lineal con la presión, pero no así los pesos moleculares, que solo muestran una ligera tendencia a aumentar.⁷ Sin embargo, estos estudios se encuentran aún muy alejados de las condiciones de operación real, por lo que los investigadores de Repsol llevaron a cabo ensayos en planta piloto, empleando catalizadores soportados a 90 °C y 40 bar. En estas condiciones, la actividad de los catalizadores Fe(BIP) debe aproximarse a la de los metalocenos con los que se combinarán en la aplicación, lo cual supone un valor mínimo aceptable de 4000 g PE / g catal · h. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Figura 21. Como se puede ver, los catalizadores elegidos en los experimentos a baja presión (**C4**, **C9**, **C11** y **C28**) se mantienen dentro de los límites aceptables en la planta piloto.

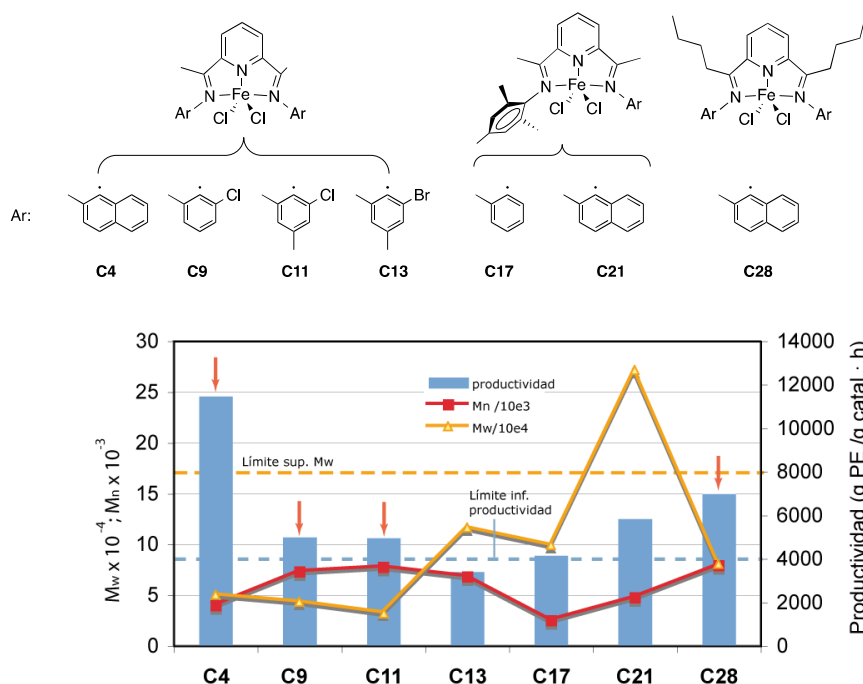


Figura 21. Experimentos de polimerización de etileno en planta piloto: Temperatura, 90 °C; Presión, 40 Bar. Las líneas punteadas representan valores de referencia: el valor mínimo aceptable la actividad (4000 g PE/g Catal · g, azul) y el máximo tolerable para M_w (170.000, anaranjado).

[I.2.]2. Catalizadores Duales Fe(BIP)-metaloceno para la producción de polímeros bimodales.

Los catalizadores duales investigados para la aplicación que estamos desarrollando se basan en la combinación de un complejo *ansa*-metaloceno y de un complejo Fe(BIP), los cuales se soportan de manera conjunta sobre sílice-MAO, siguiendo el mismo procedimiento utilizado con los catalizadores monometálicos. Los aspectos básicos de esta tecnología han sido descritos en una patente,⁴⁴ y en lo que sigue nos ceñiremos al contenido de la misma, en la cual se hace referencia al empleo de uno de los tres catalizadores metalocénicos **A**, **B** ó **C**, y de uno de los catalizadores Fe(BIP): **C4**, **C11**, **C17**, ó **C22** (Figura 22). A su vez, los catalizadores pueden contener proporciones metaloceno: Fe(BIP) que varían desde 4:1 hasta 1:2. Los ensayos se realizaron en reactores a baja presión (4 bar), media presión (12 bar) o en planta piloto para el proceso Phillips (polimerización en fase fluida líquida o “*slurry*”).

Como se ha mencionado con anterioridad, durante la polimerización se introduce un comonómero (1-hexeno) e hidrógeno, con objeto de controlar el número de ramas y el peso molecular del polímero generado por el metaloceno.

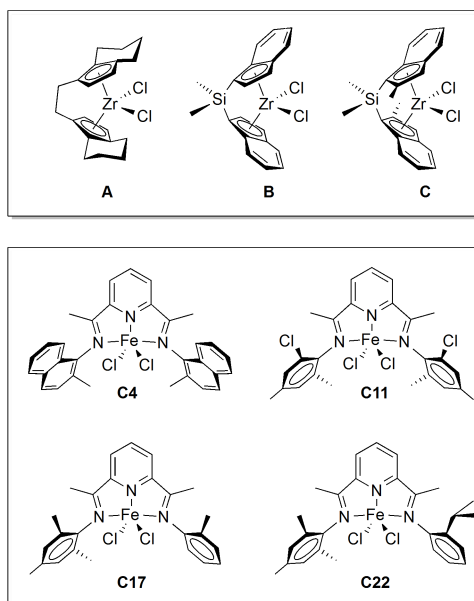


Figura 22. Catalizadores metalocénicos y Fe(BIP) empleados en la formulación de los catalizadores duales.

Las propiedades del polímero se determinaron por medio de las técnicas habituales, RMN de ^{13}C para estudiar el número de ramas, y GPC para estudiar la distribución de pesos moleculares. La técnica de GPC con detector FTIR es especialmente adecuada para el estudio de estos polímeros, ya que permite establecer la distribución de ramas cortas (SCBD, *Short Chain Branch Distribution*) en el producto. La Figura 23 (A) muestra un diagrama de GPC típico correspondiente a un polímero obtenido con un catalizador dual a una presión de 4 bar. En ella podemos ver, en línea continua, la traza de GPC normal, y en línea de puntos, el contenido en ramas cortas determinado por FTIR. Como se puede observar, la curva GPC indica con claridad una distribución bimodal de pesos moleculares, y la curva SCBD muestra que el polímero ramificado se concentra exclusivamente en la fracción de alto peso molecular, ya que el co-monómero 1-hexeno es incorporado exclusivamente por el componente metalocénico.

Este resultado demuestra que ambos componentes catalíticos actúan de manera independiente, y que el polímero producido por cada uno de ellos no es reincorporado por el otro componente, como ocurre en los sistemas catalíticos de tipo *tandem*. Además, se llevaron a cabo una serie de ensayos homologados que permiten caracterizar la tenacidad, fluidez y resistencia a la tensión y al agrietamiento.

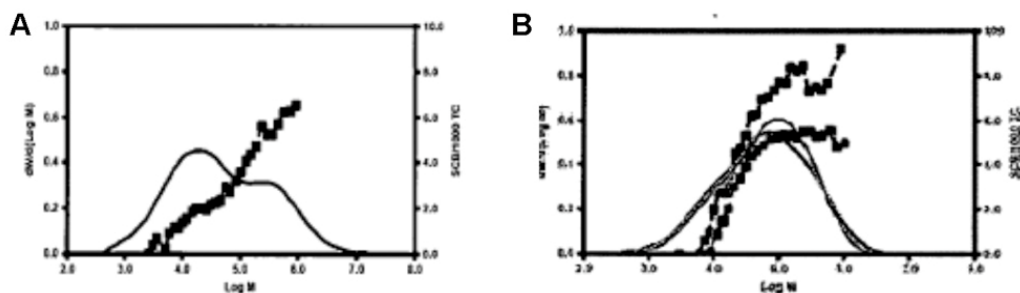


Figura 23. A) GPC de una muestra de polímero obtenido con catalizador dual metaloceno/Fe(BIP). La traza continua representa la distribución de pesos moleculares, y la línea de puntos, el contenido en ramas cortas (SCBD) determinado con un detector FTIR. B) Dos diagramas GPC y SCBD superpuestos correspondientes a una muestra de polímero procedente de un catalizador dual, y una mezcla física preparada partiendo de los polímeros generados por cada uno de los catalizadores por separado (tomado de la Ref 44).

De manera alternativa, los materiales polímeros compuestos se pueden preparar también mediante la mezcla física de los polímeros generados por separado por cada uno de los componentes del sistema empleando una máquina extrusora. Ambos métodos dan lugar a materiales que presentan composiciones y propiedades físicas semejantes, aunque no idénticas. En la Figura 23 (B), se muestran superpuestas las curvas de GPC y de SCBD correspondientes a mezclas de polímeros obtenidos por polimerización conjunta y por mezcla física de los componentes obtenidos por separado. Los ensayos mecánicos confirman que las propiedades de ambos materiales también se asemejan mucho. El procedimiento de mezcla física permite a su vez combinar materiales compuestos preparados por polimerización conjunta (es decir, obtener mezclas de mezclas), con objeto de ajustar con precisión las propiedades mecánicas que se buscan. Durante esta operación, se añaden pequeñas cantidades de agentes estabilizantes, como el estearato de calcio o el Irganox (un derivado fenólico usado como antioxidante), así como pigmentos que le confieren su color definitivo. En esta operación, los materiales se extruden en forma de tubería sobre la cual se ensayan las propiedades mecánicas (Figura 24).



Figura 24. Pieza de tubería de polietileno grado PE100 obtenida con una combinación de los catalizadores **A** y **C4**.

Tanto la composición del material como sus propiedades físicas han sido objeto de un estudio comparativo con polietilenos de grado PE100 disponibles en el comercio para tuberías presurizadas: HOSTALEN CRP100 y GM5010 (Basell); H524 y H516B (Chevron-Phillips chemical), VESTOLEN A6060 (Sabic), ELTX TUB125 (Solvay); BORSTAR HE3492LS (Borealis) y los polietilenos para tubería T100 y T80 suministrados por la propia compañía Repsol. Comparados con estos polímeros, los polietilenos compuestos generados en esta aplicación poseen energías de impacto más altas y temperaturas de transición dúctil/quebradizo más bajas, lo cual supone un buen balance de resistencia a la propagación de grietas RCP y SCG, lo que era uno de los objetivos principales de esta invención. Así pues, las combinaciones de polietilenos generados por catalizadores metalocénicos y Fe(BIP) cumplen con las especificaciones exigidas a los polietilenos PE100 para la fabricación de tuberías.

PARTE II: ESTUDIO DEL FENÓMENO DE ESTEREOISOMERÍA DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS BIP

[II.1.] INTRODUCCIÓN

Como se indicó en la parte I, los espectros de RMN de ^1H de los complejos de hierro (II) estabilizados con ligandos BIP que poseen dos sustituyentes distintos en las posiciones *orto* y *orto'* de los grupos aromáticos enlazados al átomo de nitrógeno indican que estos compuestos existen como mezclas de isómeros geométricos. En ningún caso fue observado este fenómeno cuando los sustituyente *o* y *o'* son iguales. Por tanto, cabe concluir que la no equivalencia de estos sustituyentes da lugar a dos posibles conformaciones, en las que éstos se encuentran en disposiciones mutuamente *syn* o *anti* respectivamente (figura 25).

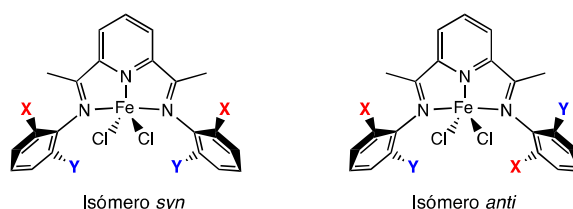


Figura 25. Atropoisomería de los ligandos BIP en complejos de hierro(II).

Los isómeros observados difieren en su simetría. El *syn* pertenece al grupo puntual C_s , ya que su único elemento de simetría es un plano de reflexión, en tanto que el *anti* corresponde al grupo puntual C_2 , pues en lugar de plano presenta un eje de simetría binario. La existencia de estos isómeros se debe a que la rotación de los anillos aromáticos se ve dificultada por efectos estéricos. El término que se emplea para describir un tipo de estereoisomería que depende de la existencia de restricciones a la rotación es *atropoisomería*,⁵³ y a los correspondientes isómeros se les denomina *atropoisómeros*.

Es un hecho bien conocido que la simetría de los catalizadores puede influir en la estereoselectividad del proceso de polimerización cuando el monómero es proquiral (caso, por ejemplo del propileno). En sus trabajos ya clásicos, Ewen, y más tarde Britzinger⁵⁴⁻⁵⁶ demostraron que es posible controlar con precisión la tacticidad del polipropileno precisamente a través de la simetría del catalizador empleado. Utilizando grupos ciclopentadienilo conectados a través de un puente espaciador (*ansa-metalocenos*, Figura 26), es posible fijar la configuración espacial de los ligandos. En el ejemplo que se muestra en la parte superior de la figura (a), se presentan dos formas diastereoisómeras de un mismo catalizador que contiene dos fragmentos tetrahidroindenilo conectados por un puente $\text{CH}_2\text{-CH}_2$. El isómero *syn* tiene un plano de simetría horizontal (grupo puntual C_2), y produce polipropileno atáctico. En cambio, el isómero *anti* es quiral (grupo puntual C_2), lo que induce una asimetría preferente durante la inserción del monómero. Los polímeros producidos con este segundo catalizador presentan una orientación preferente de los sustituyentes metilo, y por tanto el polímero es de tipo isotáctico.

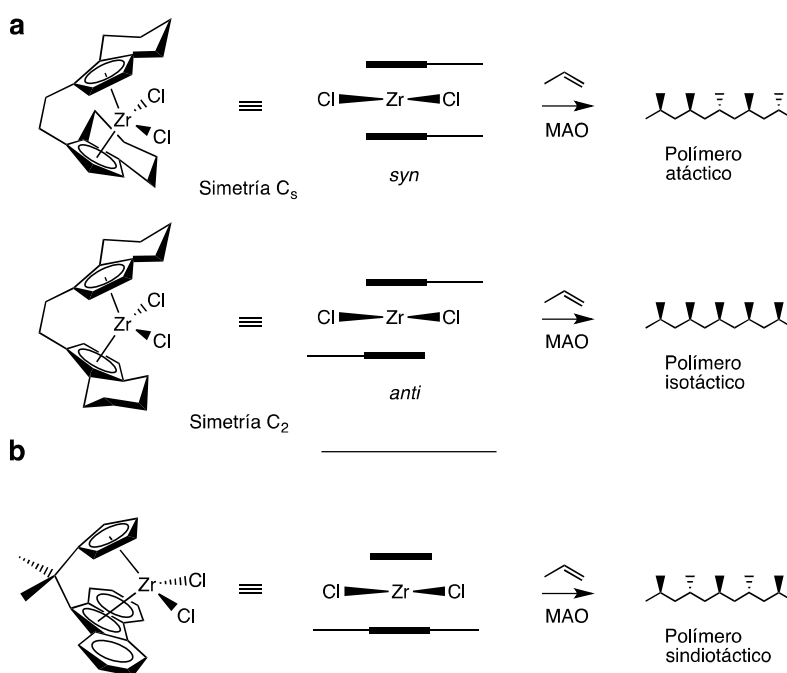
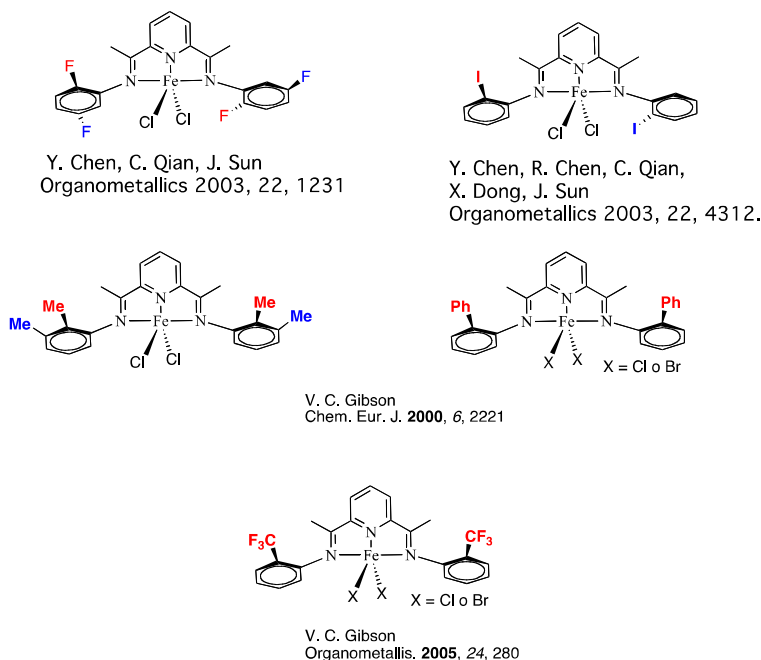


Figura 26. Efecto de la simetría sobre la estereoselectividad de la polimerización de propileno.

Los catalizadores metalocénicos descritos por Ewen y Britzinger no son los primeros en lograr la polimerización estereoselectiva del propeno, ya que, como descubriese G. Natta en su momento, incluso los catalizadores de polimerización heterogéneos pueden polimerizar el propileno con elevados niveles de isotacticidad. En este caso, el mecanismo de estereocontrol surge de las restricciones estereas impuestas por la existencia de asimetría en la propia cadena polímera, es decir, se trata de un mecanismo de control a través del final de la cadena (o *chain-end control mechanism*). Por el contrario, en los catalizadores metalocénicos es el ligando orgánico el que genera las restricciones necesarias en torno al centro activo para que la incorporación del monómero tenga lugar de manera estereoselectiva (mecanismo de control por centro enantiomórfico o *enatiomorphic site control mechanism*). Este segundo mecanismo reviste gran importancia no solo práctica, sino también teórica, ya que es el único que permite abordar el diseño de catalizadores para la polimerización estereoselectiva desde un planteamiento racional. Este tipo de control permite un dominio mucho más eficiente de la estereoquímica del polímero. Por ejemplo, el catalizador que se muestra en la parte b de la Figura 26 contiene también un plano de simetría, que en este caso pasa por los centroides de los ligandos. El catalizador no es quiral, pero en este caso la configuración del ligando favorece un tipo de estereocontrol en el cual cada etapa de inserción ocurre como la imagen en el espejo de la inserción que le precede. Así, el polímero es aquiral, pero contiene una sucesión de centros quirales con configuraciones opuestas, es decir, se trata de un polímero de tipo *sindiotáctico*. Este tipo de estereocontrol no es posible con los catalizadores heterogéneos. Los catalizadores homogéneos permiten obtener otros tipos de polímeros estereodefinidos, como por ejemplo, estereopolímeros en bloque. Merced a estas ventajas, los catalizadores de polimerización metalocénicos han alcanzado la aplicación industrial y hoy se utilizan en la producción de los grados más exigentes de polipropileno y otras poliolefinas.

Para explicar diferentes efectos observados en la actividad catalítica de los derivados α -diimina del grupo 10,⁵⁷ y también sobre los mismos complejos de hierro con ligandos BIP,^{9,39,58} varios autores han sugerido que la presencia de grupos arilo voluminosos en diferentes tipos de catalizadores, como los que son objeto del presente trabajo, pueden dar lugar a isomería geométrica o atropoisomería. Sin embargo, hasta la realización del presente estudio,⁵⁹ no se habían ofrecido evidencias de la existencia de dicho fenómeno.



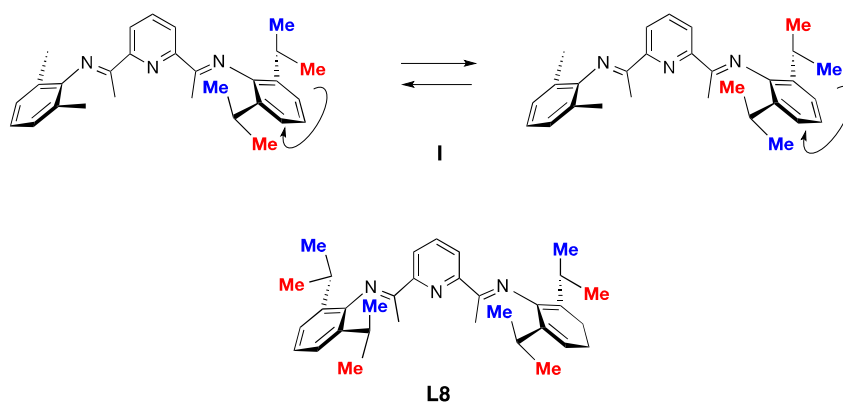
Esquema 17. Catalizadores de Fe que presentan grupos arilo con motivos de sustitución no simétricos en los anillos aromáticos.

En la bibliografía se han descrito diversos complejos de hierro en los que se presentan sustituyentes *o* y *o'* de diferente naturaleza, algunos de los cuales habían sido caracterizados por difracción de rayos X (Esquema 17). En ninguna de estas publicaciones se hace referencia a los correspondientes espectros de RMN, que hubiesen confirmado la existencia de dichos isómeros. Casi siempre, las estructuras cristalinas muestran un solo diastereoisómero, bien el *syn*⁶⁰ o bien el *anti*⁶¹. En alguna ocasión, ambas formas coexisten en una sola fase cristalina⁶², sugiriendo que además éstas existen juntas en disolución. Resulta sorprendente que, aunque es bien conocido que los complejos de Fe(II) con ligandos BIP producen espectros de RMN de ¹H útiles, con anterioridad a la publicación de nuestros estudios no existiese en la bibliografía información acerca la existencia de tales isómeros en disolución, y mucho menos sobre su estabilidad termodinámica, a pesar de su potencial aplicación en la catálisis estereoselectiva. Esto puede ser debido al hecho de que la observación e interpretación de tales espectros de RMN de ¹H requiere cierta experiencia, porque no se suelen registrar de manera sistemática. Nuestro equipo ha demostrado que la RMN de ¹H es una técnica adecuada para el estudio de la atropoisomería de los complejos de hierro con ligando BIP, y que la estabilidad estereoquímica de estos compuestos varía

dependiendo del tamaño de los sustituyentes en un intervalo muy amplio, que abarca desde el intercambio rápido de los isómeros en la escala de tiempo de RMN hasta una lentitud tal en la que resulta posible su separación química. Esto nos ha permitido investigar el mecanismo asociado al proceso de intercambio de isómeros, que como se verá a continuación, implica la disociación parcial del ligando para permitir la rotación de los anillos aromáticos.

[II.2.] ISOMERÍA ROTACIONAL EN 2,6-BISIMIDOILPIRIDINAS (BIP).

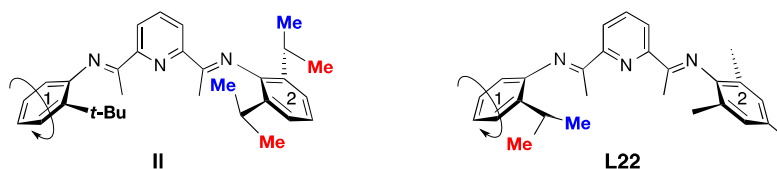
La observación de isomería en los complejos $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$ sugiere que la rotación de los anillos aromáticos podría estar también restringida en los propios ligandos. A pesar de que el estudio de los espectros de RMN de estas moléculas no se ve complicado por sus propiedades magnéticas, como ocurre con los complejos de hierro, apenas se encuentran en la bibliografía menciones acerca de la posible existencia de isomería rotacional en estos compuestos. No obstante, Brookhart y Small⁹ han observado que, cuando las posiciones *orto* de los anillos aromáticos se encuentran sustituidas por grupos metilo u otros más voluminosos, la rotación de los anillos se encuentra bloqueada, lo cual es condición imprescindible para que sea producida el fenómeno de la atropoisomería. Esto se refleja, por ejemplo, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del **ligando I**, (esquema 18), que presenta dos señales independientes para los grupos metilo del isopropilo indicando que cada par de ellos tienen carácter diastereotópico. Nótese que la rotación rápida (en la escala de tiempo de RMN) del grupo 2,6-diisopropilfenilo causaría el intercambio de las posiciones de dichos grupos metilo, los cuales darían lugar en este caso a una única señal.



Esquema 18

Se puede decir que los sustituyentes *o*-isopropilo en los anillos aromáticos proporcionan una sonda estereoquímica que permite evaluar con facilidad si el giro de los anillos es rápido. Desafortunadamente, con frecuencia esta apreciación se ve dificultada por la escasa separación de las resonancias diastereotópicas, que pueden llegar a ser coincidentes tanto en el espectro de ^1H como en el de ^{13}C . Este es el caso, por ejemplo del ligando **L8**, cuyo espectro de ^1H en CDCl_3 presenta una única señal para todos los grupos metilo de isopropilo. La resolución espectral mejora considerablemente en C_6D_6 , disolvente en el cual el espectro de ^1H presenta dos dobletes separados por algo menos de 0.02 ppm. La escasa separación de las señales de los sustituyentes y la dificultad de resolverlas ayuda a explicar, al menos en parte, la ausencia de observaciones previas de isomería en estos ligandos.

En la misma publicación referida con anterioridad, Brookhart y Small mencionan el caso del compuesto no simétrico **II** (esquema 19), cuyo espectro de carbono muestra a la temperatura ambiente señales correspondientes a un solo tipo de grupo isopropilo en el anillo 2.⁹ Ello indica que el sustituyente 2-*t*-butilo del anillo 1, que causaría la inequivalencia de los anteriores en una situación estática, invierte su posición con rapidez, promediando los entornos químicos en los sustituyentes orto del grupo arilo vecino. Uno de los ligandos preparados en el presente trabajo, el compuesto **L22**, (esquema 19) presenta una situación similar. En este caso, el grupo isopropilo da origen a un único doblete a δ 1.18 ppm en el espectro de RMN ^1H , registrado en C_6D_6 . La pérdida aparente del carácter diastereotópico de los grupos metilo isopropílicos sugiere que la rotación del anillo 1 es rápida en la escala de RMN. Esta conclusión se ve apoyada por la equivalencia de los sustituyentes *o*-Me del vecino, que originan un único singlete de intensidad 6 situado a δ 2.00 ppm. Resulta pues evidente que, para que se observe isomería rotacional, es imprescindible que las cuatro posiciones *orto* de los anillos aromáticos presenten sustituyentes de tamaño mayor que un átomo de hidrógeno.



Esquema 19

Entre los ligandos que se han preparado en el presente trabajo, el compuesto **L7** es otro ejemplo en el que es posible detectar la existencia de isómeros geométricos en disolución. Los espectros de RMN de este compuesto registrados en CDCl_3 a la temperatura ambiental presentan dos señales para los grupos metilo del isopropilo. Como se mencionó con anterioridad, esta observación indica la ausencia o restricción del giro de los anillos aromáticos a temperatura ambiente. Sin embargo, en este disolvente parecen indicar la existencia de un único isómero, ya que se observa un solo juego de señales. Brookhart y Small mencionan esta circunstancia, y sugieren que, en efecto, el compuesto existe en forma de un solo isómero, cuya configuración se encuentra fijada por la elevada barrera de giro. En el curso del presente trabajo, se observó que cuando los espectros de RMN de este compuesto se registran en C_6D_6 , o en tolueno- d_6 , las señales originadas por los grupos enlazados al anillo aromático (*i*-Pr y *o*-Me) se duplican, dando origen cada uno de ellos a dos juegos de señales de igual intensidad apenas separadas por algunas decenas de hercios (a 400 MHz) (Figura 27). El hecho de que la duplicidad de las señales se observe solo en señales pertenecientes a los sustituyentes situados en posiciones orto, permite centrar como fuente del isomerismo la propia rotación de los grupos arilo. Se deduce de ello que, de hecho, **L7** existe en disolución como una mezcla de isómeros isómeros, *syn* y *anti*. Las intensidades de ambos juegos de señales son aproximadamente iguales, por lo tanto ambos isómeros presentan la misma estabilidad termodinámica.

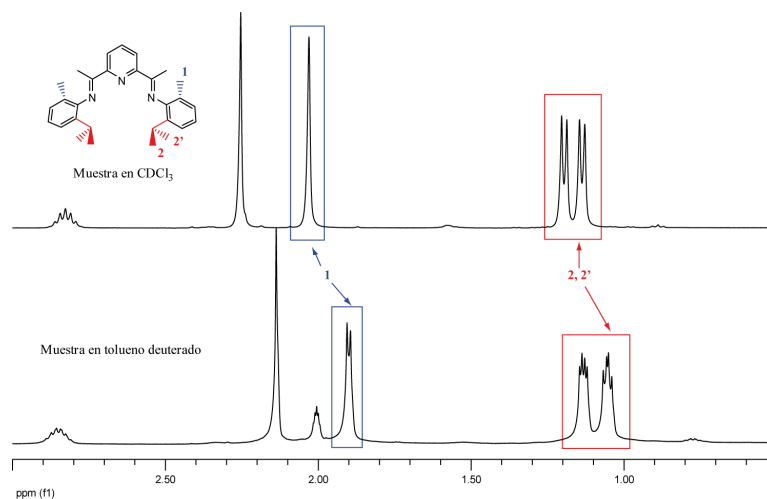


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **L7** a temperatura ambiente en CDCl_3 (A) y tolueno- d_6 (B).

Por otro lado, cuando se registran los espectros de RMN de ^1H de **L7** a temperaturas más elevadas (figura 28), se observa que las parejas de señales tienden a coalescer, de manera que a 378 K, su apariencia es similar a la del espectro registrado en CDCl_3 . Este comportamiento puede ser atribuido a la aceleración del giro de los anillos aromáticos.

En la Figura 28 se muestra la evolución de dos regiones seleccionadas del espectro de ^1H de **L7** en tolueno, a medida que se hace variar la temperatura. Asimismo, en esta figura se muestran las simulaciones espectrales de ambas regiones, para aquellas velocidades de giro (k) que reproducen la forma del espectro experimental. Para realizar esta simulación, es necesario considerar que el fenómeno de la atropisomería introduce dos centros estereogénicos en la molécula de este ligando, y por tanto los isómeros *syn* y *anti* son diastereoisómeros. El movimiento de rotación causa la interconversión de ambos diastereoisómeros, como se muestra en el Esquema 20. El diastereoisómero *anti* es quiral, y existe como una mezcla racémica de dos enantiómeros con configuraciones *rr* y *ss*. El movimiento de rotación de uno de los anillos causa la inversión de uno de los centros de quiralidad, y da lugar al diastereoisómero *syn*, que posee una configuración aquiral (*rs* o *meso*). Si a continuación se hace girar el segundo anillo, se invierte por completo la configuración de la molécula. Por tanto, la rotación rápida de los anillos aromáticos causa la pérdida del carácter diastereotópico de los metilos isopropílicos, que en el límite de intercambio rápido deben originar una única señal. Este fenómeno comienza a ser visible a la temperatura máxima alcanzada en el estudio de RMN de temperatura variable (413 K, 140° C). En la simulación se han considerado tanto el intercambio químico como la deriva térmica de las señales (extrapolada a partir de los datos obtenidos a temperaturas más bajas)

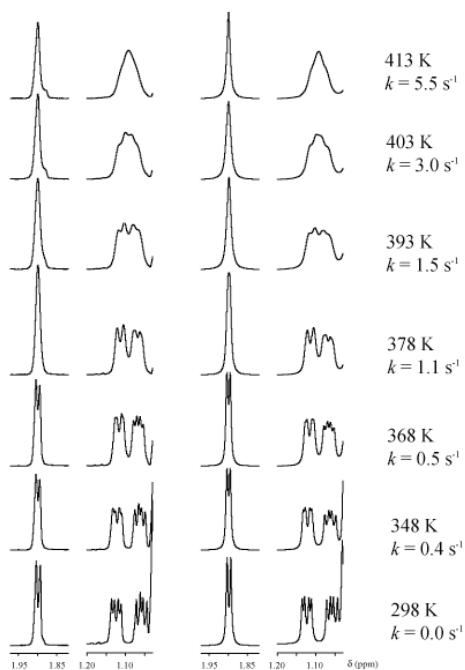
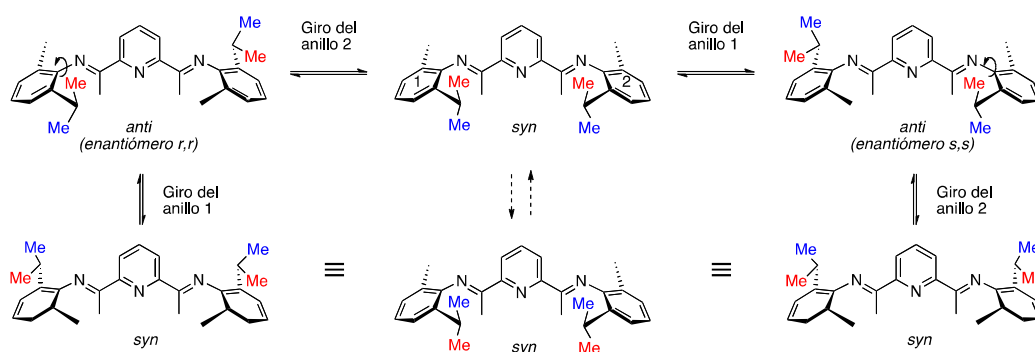


Figura 28. Simulación espectral de las señales de ^1H RMN del **L7**, correspondientes a los grupos *o*-Me (1.890-1.970 ppm) e isopropilo (1.20-1.03 ppm) registrados a varias temperaturas entre 298 y 413 K. Izquierda, espectros experimentales; Derecha, espectros simulados.



Esquema 20: interconversión de los grupos metilo diastereotópicos (representados en colores rojo y azul) en el compuesto **L7**. El giro de los anillos 1 o 2 respecto al enlace C—N produce el cambio de la configuración *syn* (meso) en un diastereoisómero quiral *anti* (*s,s* o *r,r*, respectivamente). Si a continuación se hace girar el segundo anillo (2 o 1, respectivamente), se vuelve a obtener la configuración *syn*, en la que los grupos metilo intercambian sus posiciones relativas.

Como se puede observar en la figura 28, es suficiente un ritmo de intercambio relativamente lento (aprox. 0.5 s^{-1}) para borrar la somera distinción entre isómeros *syn* y *anti*, pero para alcanzar el régimen de giro rápido es necesario que el intercambio tenga lugar con velocidades mayores. Es posible que la detección de un solo isómero en CDCl_3 sea debida a una ligera disminución de la barrera energética asociada al giro en este disolvente, aunque también podría ser debida a una menor diferenciación de los desplazamientos químicos de las señales de ambos isómeros. Merece la pena mencionar que la intensidad relativa de las señales de RMN de ambos isómeros del complejo **L7** es siempre la misma, 1:1. Esta proporción corresponde al equilibrio químico, es decir, ambos isómeros poseen prácticamente la misma estabilidad termodinámica. Pero, además, cabe deducir que las muestras sólidas del producto probablemente contienen ambos isómeros en la misma proporción. En otros casos no sucede así, y los espectros de las disoluciones recién preparadas muestran relaciones de isómeros distintas de 1:1. En el caso del ligando **L10**, se observa que en las disoluciones recién preparadas prevalece uno de los isómeros, pero a medida que pasa el tiempo la proporción de ambos isómeros varía gradualmente hasta alcanzar la equivalencia (1:1). El seguimiento de este proceso por RMN de ^1H permite realizar medidas directas de la velocidad del proceso de isomerización. En la Figura 29 se representa, a modo de ejemplo, la variación de la fracción molar de los dos isómeros del ligando **L10** en CD_2Cl_2 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, a medida que se alcanza la situación de equilibrio. En este caso los isómeros se rotulan **A** y **B**, ya que los espectros no permiten asignar su configuración.

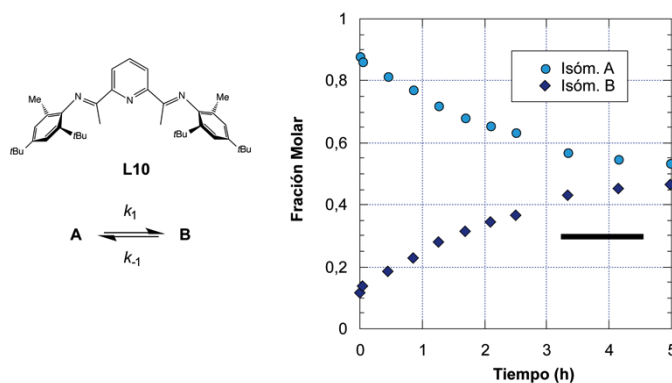


Figura 29. Variación de la composición de una disolución del complejo **L10** en CD_2Cl_2 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ inicialmente enriquecida en uno de sus isómeros.

Como se puede ver, al cabo de 5 h. la mezcla se acerca a la composición de equilibrio, próxima a la relación **A:B** = 1:1. La ley cinética a través de la cual el sistema químico alcanza dicha situación se representa en la Ec. 1. Partiendo de esta expresión se puede deducir una ley de velocidad integrada (Ec. 2).⁶³ Para determinar la constante de velocidad, se representa el primer miembro de la Ec. 2 frente al tiempo, y los puntos experimentales se ajustan por medio de una regresión lineal. La pendiente de la recta corresponde a la suma de las constantes de velocidad directa e inversa (k_1 y k_{-1}), a partir de la cual se pueden obtener las constantes individuales si se conoce la constante de equilibrio, K_{eq} . Como no podemos asegurar que el sistema haya alcanzado el equilibrio químico, se ha utilizado como valor de K_{eq} el que conduce a un valor máximo del coeficiente de regresión.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (1)$$

$$\ln \frac{[A]_t - [A]_{eq}}{[A]_o - [A]_{eq}} = -(k_1 + k_{-1})t \quad (2)$$

Siguiendo el mismo procedimiento, hemos estudiado la dependencia de la temperatura de la velocidad de isomerización. En la Figura 30 se muestran las regresiones correspondientes a la isomerización de **L10** a diferentes temperaturas comprendidas entre 15 y 45 °C.

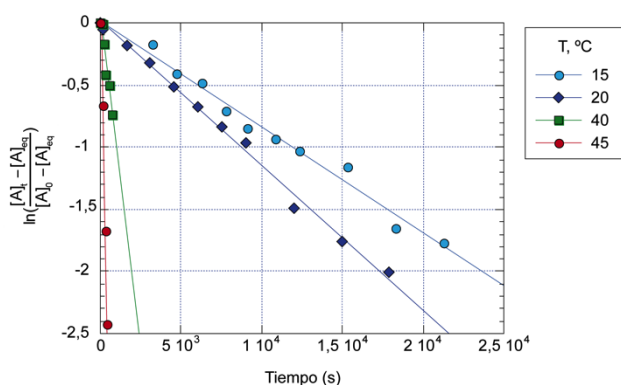


Figura 30. Variación de la velocidad de isomerización de **L10** entre 15 y 45 °C.

El estudio de la variación de la velocidad de las reacciones químicas con la temperatura permite determinar la barrera de energía que las caracteriza. La ecuación de Eyring (Ec. 3) relaciona la constante de velocidad de las reacciones químicas (k) con la temperatura (T) a través de la energía libre de activación (ΔG^\ddagger ; Otras magnitudes en la ecuación: k , cte. de velocidad; T , temperatura absoluta; k_B = cte. de Boltzmann; h , cte. de Planck; R = cte. de los gases). A su vez la energía libre se descompone en las correspondientes entalpía (ΔH^\ddagger) y entropía de activación (ΔS^\ddagger), como se muestra en la Ec. 4. Al tener en cuenta esta relación, la ecuación de Eyring toma la forma de la Ec. 5. Esta ecuación permite determinar de manera experimental los correspondientes parámetros de activación, ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , por medio de la representación gráfica del factor $\ln(k/T)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$). Como se puede ver en la Figura 30, las representaciones de estos datos son lineales, deduciéndose el valor de ΔH^\ddagger de la pendiente, y el de ΔS^\ddagger de la ordenada en el origen. Ambos parámetros permiten caracterizar y comparar con precisión las barreras de energías de diferentes reacciones químicas. Además, como sus magnitudes vienen determinadas por la naturaleza de los estados de transición de las reacciones químicas, estos parámetros proporcionan indicios directos acerca del mecanismo de las mismas, como veremos en la siguiente sección al discutir la isomerización de los complejos $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (3)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (5)$$

Los valores de los parámetros de activación que se deducen para la rotación de los ligandos **L7** y **L10** se recogen en la Tabla 11, junto con los de la isomerización de varios complejos (Pg 154). Resulta destacable que tanto los valores de ambas energías libre de activación, como los de las correspondientes entalpías y entropías de ambos ligandos son prácticamente iguales dentro del error experimental ($\Delta G^\ddagger = 20.5 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 15 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -16 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Esta similitud es de esperar si los fenómenos observados corresponden en ambos casos a una rotación de los anillos aromáticos, ya que la barrera de energía quedará determinada por el sustituyente *orto*

cuyo menor tamaño ofrezca un menor impedimento al giro, que en ambos casos son grupos Me (Fig 31). La coincidencia de los parámetros de activación apoya nuestra interpretación, sobre todo si se tiene en cuenta que los valores de las constantes de velocidad fueron obtenidos por medio de diferentes técnicas.

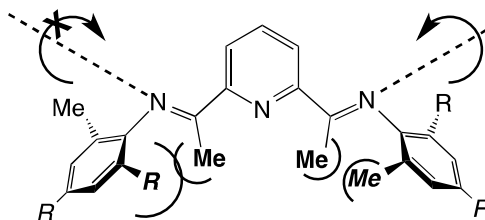


Figura 31. La barrera de rotación queda definida por el sustituyente *orto* de menor tamaño.

[II.3.] ATROPOISOMERÍA DE LOS COMPLEJOS DE Fe-BIP: ESTABILIDAD RELATIVA E INTERCONVERSIÓN.

En la primera parte de esta Memoria se expuso la asignación de los espectros de RMN de los complejos paramagnéticos que los ligandos BIP forman con Fe(II) sobre la base de la intensidad de las señales, de su ancho de banda y de comparaciones entre espectros de distintos derivados. Allí se mencionó que los espectros de los complejos que presentan sustituyentes de distinta naturaleza en las posiciones *orto* de los anillos aromáticos indican la existencia de mezclas de isómeros geométricos *syn* y *anti*. Del mismo modo que ocurre en los propios ligandos, la facilidad con la que dichos isómeros invierten su configuración dependen del tamaño de los sustituyentes en las posiciones *orto*, y de los grupos que se enlazan a la función imina. Por otro lado y en contraste con los ligandos libres, las grandes variaciones de desplazamiento químico características de los complejos paramagnéticos facilitan la observación de la escisión de la mayor parte de sus señales en parejas, debido a la existencia de isómeros. No obstante, la separación de cada par de señales no es grande, en general de unas pocas ppm o menos.

Para que un complejo exista en forma de isómeros *syn* y *anti*, es condición necesaria que *ambos* grupos arilo presenten sustituyentes diferentes en sus posiciones *orto* y *orto'*. Sin embargo, la configuración plano-cuadrada del átomo de hierro central reduce la simetría de estos complejos y podría dar lugar también a la aparición de isómeros, incluso cuando existe un solo grupo arilo con sustitución no simétrica. Por ejemplo, el espectro del complejo **C22**, que presenta un grupo no simétrico (2-isopropilfenilo), y otro simétrico (el mesitilo). Su espectro de RMN de ^1H presenta 7 señales de metilo (incluyendo las dos de los grupos alfa-imino), lo cual indica que la rotación de ambos grupos arilo es lenta en la escala de tiempo de RMN, pero es solo compatible con la existencia de una única especie. Esto excluye que la configuración piramidal-cuadrada sea rígida ya que en este caso se observaría una mezcla de dos isómeros, como se muestra en la Figura 32.⁶⁴

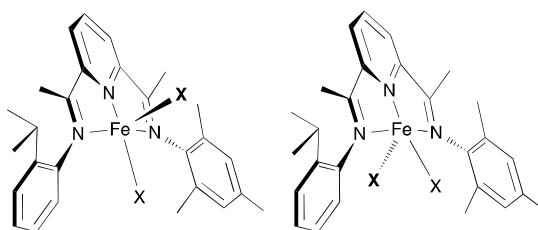
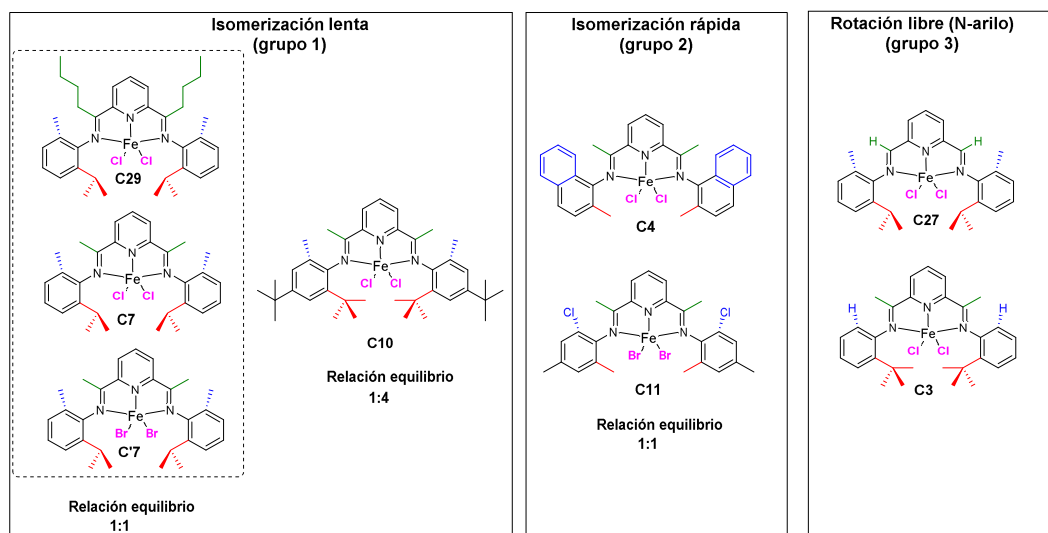


Figura 32: Diferenciación estereoquímica en el complejo **C22** debida a la configuración piramidal-cuadrada del átomo central (*no se observa*).

Como se ha descrito en la parte I, la síntesis de los complejos se lleva a cabo en condiciones en las que éstos precipitan directamente del medio de reacción. En algunos casos, estos precipitados se encuentran constituidos por un solo isómero, y en otros se trata de mezclas en las que predomina uno de ellos. El análisis por RMN de disoluciones recién preparadas a partir de estas mezclas refleja la composición del sólido. La proporción de los isómeros presentes en dichas disoluciones evoluciona a lo largo del tiempo, hasta alcanzar el equilibrio químico. De acuerdo con la facilidad con la que tiene lugar este proceso, los complejos preparados se pueden clasificar de forma cualitativa en tres grupos, como se muestra en el Esquema 21.



Esquema 21. Clasificación de los complejos de Fe(II) conforme a su velocidad de isomerización.

El primero de estos tres grupos está formado por los complejos **C29**, **C7**, **C'7** y **C10**, que poseen sustituyentes como el metilo o más voluminosos que éste tanto en las posiciones *orto* del anillo aromático como en las posiciones α -imina. Su interconversión es lenta en disolución a temperatura ambiente y pueden ser separados parcial o totalmente, como veremos luego.

El segundo grupo es el de los complejos en los que el tamaño de al menos uno de los sustituyentes *orto* es intermedio entre un grupo metilo y un átomo hidrógeno, por ejemplo un átomo de cloro, mientras que el otro puede ser de mayor tamaño, como ocurre en el complejo **C11**. Otro ejemplo típico es el de los complejos que presentan funciones con grupos β -alquilnaftilo, en los que el grupo benzo condensado presenta un tamaño relativamente pequeño (**C4**). El intercambio de los isómeros es lento en la escala de tiempo de RMN, pero es demasiado rápido para que sea posible aislar alguno de ellos, obteniéndose siempre mezclas en equilibrio al disolver las muestras sólidas.

En el tercer grupo podemos situar a los complejos que exhiben una rotación libre de los grupos arilo a temperatura ambiente. Este es el caso de los complejos **C27** y **C3**, con un átomo de hidrógeno en cualquiera del alfa-carbono de la imina o en uno de las posiciones *orto* de los arilo. En este tipo de moléculas la rotación libre de los grupos N-arilos es responsable del intercambio rápido entre la configuración *syn* y *anti* a

temperatura ambiente, de manera que sus espectros de RMN presentan señales para una sola especie.

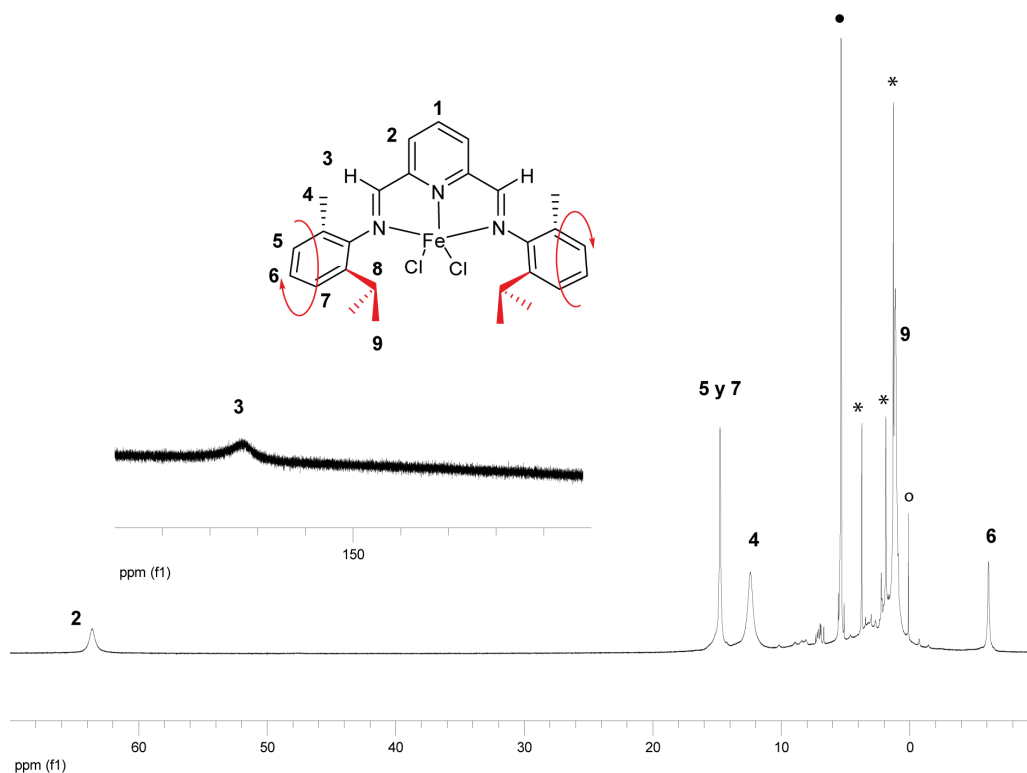


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del complejo **C27** registrado a la temperatura ambiente. Se indican las señales debidas a impurezas diamagnéticas: *, disolventes; o, grasa; •, señal residual del disolvente deuterado, CD_2Cl_2 .

La ausencia de restricción al giro se hace patente en la aparente pérdida del carácter diastereotópico de los grupos metilo isopropílicos en **C27**, cuyo espectro (Figura 33) muestra una sola resonancia de metilo para 12 H a 1.12 ppm. El compuesto **C3** representa un caso muy especial. Los sustituyentes *orto* de los anillos aromáticos alcanzan aquí la máxima disparidad (un H y un *t*Bu), por lo que no es posible asumir *a priori* que la estabilidad termodinámica de ambos isómeros rotacionales sea similar, como ocurre en otros casos. En la parte superior de la Figura 34 se muestra el RMN de ^1H de este compuesto registrado a la temperatura ambiente. Como se puede ver, este espectro no muestra signos que permitan decidir si el compuesto existe como dos isómeros que se intercambian rápidamente o como uno solo, cuya configuración está muy favorecida.

Tratando de aclarar este punto, se realizó un estudio de RMN a temperatura variable. Por debajo de 263 K se observa un segundo juego de señales que corresponde a un segundo isómero cuya intensidad representa aproximadamente, un 10 % de la especie principal. En la parte inferior de la misma figura se muestra el espectro registrado en el límite de intercambio lento, a 223 K. A temperaturas comprendidas entre estos dos extremos (no mostradas en la figura), las señales de la especie minoritaria se ensanchan y terminan por resultar inobservables, al tiempo que las señales del isómero principal se vuelven más anchas, comportamiento que es compatible con la existencia de dos isómeros en intercambio rápido. Aunque la influencia del paramagnetismo sobre la anchura de las señales y la baja concentración del isómero minoritario complican el uso de la simulación espectral para deducir las constantes del intercambio, se puede estimar que la barrera de giro ΔG^\ddagger es de aproximadamente 13 kcal·mol⁻¹ en el intervalo de temperatura comprendido 298 y 263 K. El valor de esta barrera indica que, incluso cuando una de las posiciones *orto* queda sin sustituir, el grupo metilo α de la imina impone una barrera pequeña pero detectable a la rotación del grupo arilo.

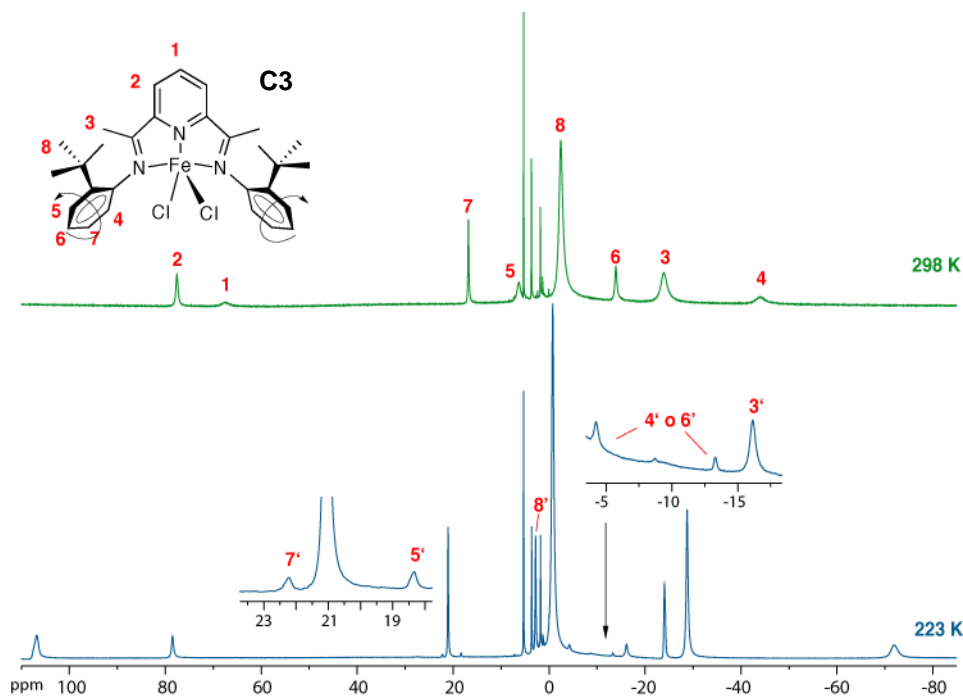
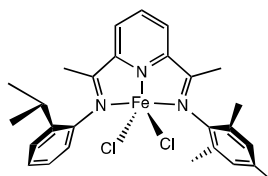


Figura 34. Espectros de RMN de ¹H del compuesto **C3** a 298 y 223 K. En este último se muestra una asignación provisional de las señales de baja intensidad atribuidas al isómero menos favorecido

En este punto, resulta interesante hacer una comparación de las barreras de giro en los complejos **C27** y **C3**. Aunque no hemos realizado un estudio de temperatura variable del complejo **C27**, hay que advertir que la aparente equivalencia de los metilos de isopropilo que se observa en este último implica que la barrera de giro es probablemente menor. Entre los complejos en los que la rotación se encuentra restringida, el derivado **C22** se asemeja a **C27**, ya que uno de sus anillos aromáticos presenta un único sustituyente *i*Pr. Sin embargo, la presencia en **C22** de un grupo Me en la función imina es suficiente para restringir la rotación del anillo aromático, de manera que a la temperatura ambiente su espectro de RMN refleja la no-equivalencia de los grupos metilo del isopropilo. La separación entre ambas señales es muy grande, 10.5 ppm. Asumiendo que éstas presentarían una separación similar en el espectro estático de **C27**, la velocidad de intercambio necesaria para alcanzar la coalescencia sería muy alta. De acuerdo con la conocida fórmula⁶⁵ para el intercambio entre dos posiciones igualmente pobladas, a 400 MHz la frecuencia de intercambio sería de 10^4 s^{-1} , lo cual implica que la barrera de energía debe estar por debajo de $12 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



C22

Los complejos con un mayor grado de impedimento estérico, como el compuesto **C7**, muestran además un interesante efecto debido a su solubilidad. Como se recordará, este producto se obtiene como un precipitado sólido cuando se prepara en THF. El espectro de ^1H de RMN de una disolución recién preparada de dicho precipitado en CD_2Cl_2 muestra una especie muy mayoritaria ($> 90 \%$), correspondiendo el resto a una especie minoritaria. En ocasiones, las señales de dicha especie minoritaria son prácticamente inapreciables y el espectro corresponde exclusivamente al componente mayoritario. Sin embargo, cuando estas disoluciones se dejan reposar a la temperatura ambiente durante varias horas, o bien se calientan suavemente (40°C), las señales menos intensas crecen a expensas de las otras hasta que sus intensidades se igualan.

Esto se ilustra en la Figura 35 (espectros A y B). La rápida evaporación hasta sequedad de una muestra a la que se ha permitido equilibrar su contenido no restablece la situación inicial, ya que ambos componentes mantienen la relación 1:1 el espectro de RMN que se obtiene al volver a disolver el residuo sólido en CD_2Cl_2 . Los datos analíticos y magnéticos que se obtienen para estas mezclas sólidas son idénticos a los de la muestra original, confirmando que las dos especies implicadas son isómeros. Estas observaciones indican que, durante su síntesis, **C7** precipita de manera selectiva como un solo isómero, el cual queda “atrapado” en el estado sólido. En disolución, este isómero evoluciona hasta alcanzar el equilibrio con el segundo isómero. La composición aproximadamente equimolar de la mezcla en equilibrio indica que ambos componentes poseen estabilidades termodinámicas muy semejantes.

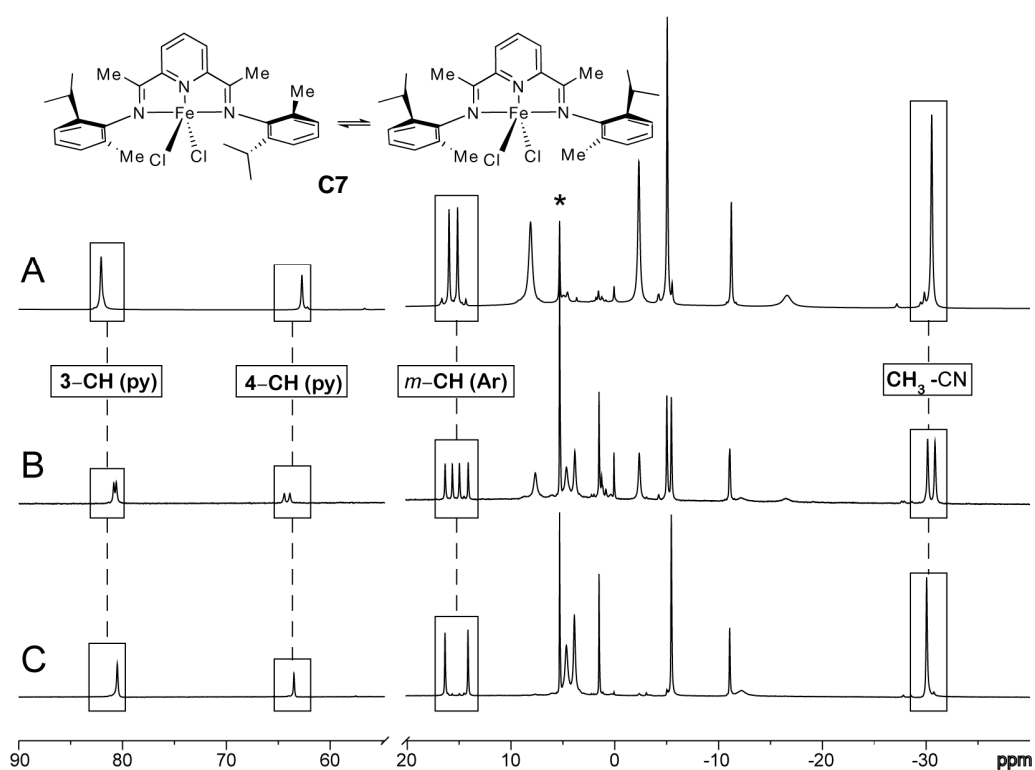


Figura 35. Espectros de RMN de ^1H del compuesto **C7** en CD_2Cl_2 (seleccionadas las señales asignadas); la señal residual de CD_2Cl_2 marcada con un asterisco): **A**, muestra recién preparada directamente del precipitado obtenido durante la síntesis (**C7a**). **B**, espectro de la misma muestra, después de 24 h a temperatura ambiente, mostrando una mezcla de isómeros de 1:1. **C**, muestra recién preparada del material recristalizado (**C7s**)

Los complejos **C7** y **C29** se comportan de similar manera, ya que ambos se pueden preparar como muestras sólidas que contienen más del 90 % de un solo isómero, usando FeBr_2 o cloruro de hierro hidratado como precursores, y THF como disolvente. Al permitir las disoluciones de estos compuestos en CD_2Cl_2 alcanzar el equilibrio a temperatura ambiente se obtienen también mezclas que contienen dos isómeros en proporción 1:1.

En el caso del complejo **C10**, que es más soluble, es necesario sustituir el THF por eter dietílico, y usar el precursor $\text{FeCl}_2(\text{dme})$, más reactivo, en lugar de la simple sal de hierro. El espectro de RMN en CD_2Cl_2 del producto que precipita muestra dos isómeros en proporción 2.3 : 1. Después de reposar a la temperatura ambiente, la proporción de isómeros cambia de forma gradual, alcanzando a invertir su valor. La relación de isómeros en el equilibrio, es 1:4. Esto indica una ligera, pero significativa preferencia termodinámica (aproximadamente de $0.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$) por uno de los isómeros, en contraste con lo observado con los complejos anteriores.

A pesar de nuestros esfuerzos, no nos fue posible obtener cristales de calidad de los complejos para realizar estudios de difracción de rayos X. Sin embargo, los espectros de RMN de muestras microcristalinas obtenidas por evaporación lenta de disoluciones de **C7** en CH_2Cl_2 indican la presencia de una sola especie. Resulta interesante destacar que éste no es el mismo isómero que precipita durante la síntesis sino el que se forma durante el proceso de isomerización en disolución (Figura 35). De manera convencional, es decir, sin hacer aún suposición alguna sobre sus identidades, denominaremos isómero "a" al que precipita en THF, y "s" al que lo hace en CH_2Cl_2 . El comportamiento observado indica que **C7s** es menos soluble en CH_2Cl_2 y cristaliza selectivamente al mismo tiempo el proceso de intercambio mantiene el equilibrio entre ambos isómeros en disolución. Cuando la mezcla sólida **C7a** + **C7s** se agita en una suspensión con hexano/diclorometano (donde ambos son solo ligeramente solubles), se produce un proceso continuo de disolución-cristalización en el que cambia gradualmente la proporción de isómeros en la fase sólida, hasta que se obtiene esencialmente el isómero puro **C7s** (espectro C, Figura 35).

Considerando entonces que la causa de la formación selectiva de **C7a** durante la síntesis sería debida a la diferente solubilidad de los isómeros en THF, agitamos una suspensión de **C7a** + **C7s** en dicho disolvente durante 24 horas y, tal y como cabía esperar, restauramos la composición inicial del sólido (> 90 % **C7a**). Esta propiedad proporciona un conveniente método sencillo y conveniente para rectificar las mezclas de isómeros de este compuesto, desplazando su composición a voluntad hacia uno u otro componente en función del disolvente usado. Este procedimiento puede ser aplicado a los compuestos **C7** y **C29**, con el mismo resultado. La elevada solubilidad de **C10** impidió el proceso de rectificación en THF, pero al agitar una suspensión en hexano/CH₂Cl₂ se observó el cambio de la proporción **C10a/C10s** de una muestra sólida desde 1:4 (valor del equilibrio en disolución) a 1:10.

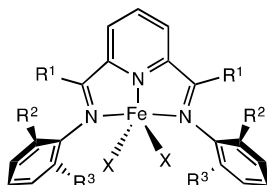
La disponibilidad de muestras isoméricamente puras o enriquecidas en uno de los isómeros de algunos complejos de [FeX₂(BIP)] y la relativa lentitud con la que éstas alcanzan el equilibrio en disolución permite aplicar métodos cinéticos al estudio del proceso de isomerización. Para ello, hemos seguido por RMN de ¹H, el equilibrado de los isómeros "a" con sus isómeros "s" en CD₂Cl₂ a diferentes temperaturas. Aplicando el procedimiento descrito en el apartado anterior, se han estudiado las cinéticas de las reacciones de isomerización para los complejos **C7**, **C29**, **C7** y **C10** a diferentes temperaturas. La Figura 36 es un gráfico colectivo, en el que se representan los términos de la Ecuación de Eyring (Ln(*k*/T) frente a 1/T) para las colecciones de datos obtenidas para los cuatro complejos mencionados (**C7**, **C7**, **C10** y **C29**) y de los ligandos **L7** y **L10**.

Uno de los problemas asociados con los parámetros de activación es que su determinación se encuentra aquejada de considerables errores experimentales. En general se admite que la determinación de valores fiables de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger requiere un intervalo de temperaturas de al menos 50 °C. Desafortunadamente, esto no ha sido posible en la mayor parte de los casos, ya que fuera de un intervalo de 30 °C el proceso de isomerización resulta demasiado lento o demasiado rápido para llevar a cabo un seguimiento directo por RMN, por lo que las cifras de la tabla deben tomarse con precaución. No obstante, los indicadores estadísticos (entre paréntesis, desviaciones estándar en la última cifra decimal) sugieren que pueden ser comparados entre sí para extraer conclusiones cualitativas.

Resulta llamativo el hecho de que los valores de ΔG^\ddagger para la isomerización de los complejos no difieren mucho entre sí (se encuentran dentro de un intervalo de 3 Kcal·mol⁻¹). Ello es debido a que, aunque existen diferencias considerables en los factores entrópico y entálpico, éstos se compensan parcialmente.

El valor de ΔH^\ddagger , que se asocia con el concepto clásico de barrera de energía de Arrhenius ($E_a = \Delta H^\ddagger + RT$), es apreciablemente menor para los ligandos libres que para los complejos (las rectas correspondientes son casi paralelas en el gráfico de Eyring), lo cual indica que la barrera de energía "intrínseca" (es decir, sin tener en cuenta el efecto de la entropía), es menor para estos últimos. La sustitución de los ligandos cloro por bromo conducen a un aumento apreciable (de 1 Kcal·mol⁻¹) en la barrera de isomerización. Las diferencias que se observan en la entropía de activación se relacionan con diferencias en el mecanismo del proceso de giro de los anillos. Resulta llamativo el valor negativo de la entropía de activación de los ligandos, en especial de **L7**. Sin embargo, en la bibliografía se encuentran con frecuencia valores de S^\ddagger negativos de magnitud comparable asociados a procesos de rotación que involucran moléculas rígidas,⁶⁶ que se pueden explicar por la restricción de algunos modos normales de vibración a medida que la molécula se aproxima a un estado de transición relativamente impedido.⁶⁷

Tabla 11. Parámetros de activación para la isomerización de ligandos y complejos.



| Comp. | R¹ | R² | R³ | X | Interv. T (K) | Rel. Equilib. | ΔH^\ddagger Kcal·mol⁻¹ | ΔS^\ddagger cal/mol K | $\Delta G^\ddagger_{(298K)}$ Kcal·mol⁻¹ |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|----------------------|----------------------|---|---|--|
| C7 | Me | ^t Pr | Me | Cl | 296 – 326 | 1:1 | 25,5(8) | +5(3) | 24,0(1) |
| C29 | Me | ^t Pr | ⁿ Bu | Cl | 296 - 326 | 1:1 | 25(3) | +5(10) | 23,7(2) |
| C'7 | Me | ^t Pr | Me | Br | 299 - 326 | 1:1 | 46(3) | +69(9) | 25,0(2) |
| C10 | Me | ^t Bu | Me | Cl | 263 - 306 | 2:8 | 24(2) | +5(6) | 22,3(2) |
| L7^a | Me | ^t Pr | Me | -- | 298 - 413 | 1:1 | 14(2) | -21(4) | 20,7(1) |
| L10 | Me | ^t Bu | Me | -- | 288 - 319 | 1:1 | 16(2) | -13(7) | 20,2(2) |

(a) datos *k* obtenidos por simulación espectral de RMN

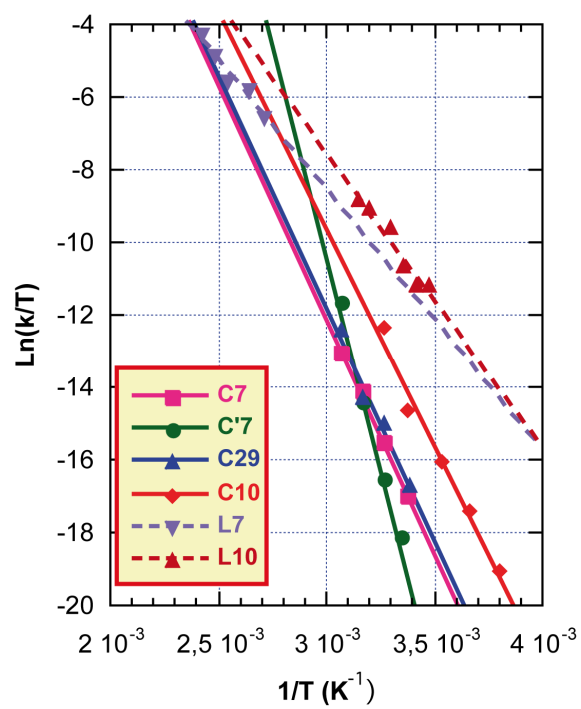


Figura 36. Gráfico de Eyring para la isomerización de los complejos **C7**, **C29**, **C'7**, **C10** y los ligandos **L7** y **L10**

[II.4.] ASIGNACIÓN DE LA ESTRUCTURA A LOS ISÓMEROS.

Hasta aquí, nos hemos limitado a usar la terminología "a/s" para diferenciar los isómeros de los complejos, refiriéndonos solo a su solubilidad en THF o CH_2Cl_2 , y absteniéndonos de hacer suposiciones sobre sus configuraciones reales, ya que los espectros de RMN no ofrecen información directa a este respecto. No obstante es razonable asumir que existe una relación entre la solubilidad y la estructura de los isómeros, especialmente para los complejos cuyo comportamiento es semejante: **C7**, **C'7** y **C29**. En apoyo de esta suposición, se puede alegar que, la información cristalográfica disponible en la bibliografía indica que los complejos $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$ susceptibles de presentar isomería *syn/anti* suelen cristalizar casi todos ellos en una misma configuración. Es el caso, por ejemplo las estructuras cristalinas de los complejos que contienen los grupos 2-Me, 2- CF_3 y 2-Ph siempre se obtienen con la configuración *syn*.^{9, 7, 68} Los compuestos que contienen grupos arilo muy grandes en la posición meta son la excepción a esta regla, ya que son propensos a cristalizar como isómeros *anti*.³⁹ Como se ha comentado antes, no nos ha sido posible obtener cristales de calidad de ninguno de los complejos que se interconvierten con mayor lentitud de este tipo de compuestos. Si esto hubiese sido posible, habríamos podido establecer de manera inmediata la identidad de los isómeros "a" y "s". Brookhart y Small han descrito la estructura de un complejo que resulta de la oxidación accidental del complejo **C7**, en la cual el ligando adopta también una estructura *syn* (Figura 37)⁹. Desafortunadamente, esta estructura no proporciona ningún indicio para resolver el problema, porque no se dispone de datos de RMN sobre la posible isomería de este compuesto.

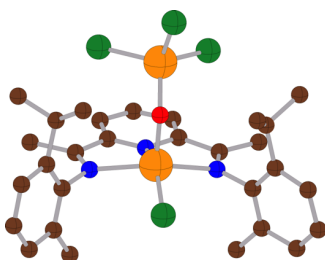
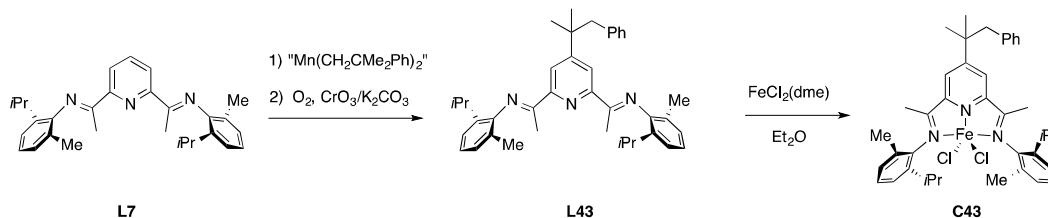


Figura 37. Estructura cristalina del complejo binuclear $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{L7})(\mu\text{-OH})\text{FeCl}_3]$,⁹ mostrando el ligando **L7** en configuración *syn*.

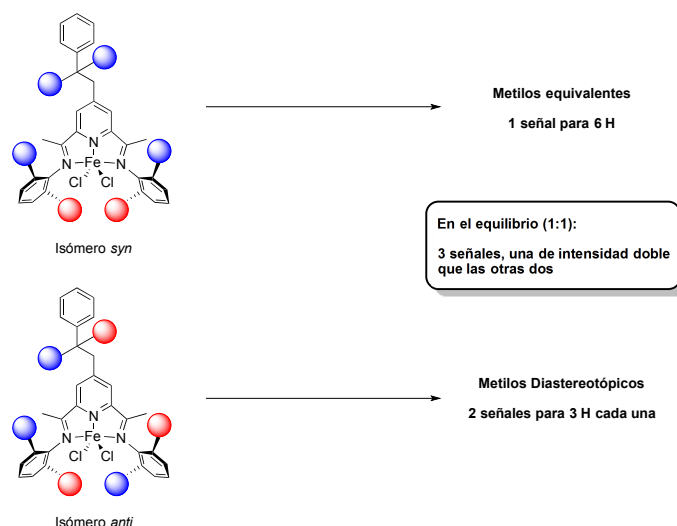
En este punto podemos considerar que, en principio, podría ser posible diferenciar las configuraciones *syn* y *anti* por su diferente grado de simetría, ya que el isómero *anti* es quiral mientras que el *syn*, que es una forma *meso*, y por tanto aquiral. En el presente trabajo se han realizado varios intentos encaminados en esta dirección, como, por ejemplo, medir el espectro de RMN del complejo **C7** en un disolvente quiral (S-(-)-lactato de metilo), o convertir el átomo central en un tercer centro de quiralidad por medio de la sustitución selectiva de uno de los ligandos cloruro por piridina. Sin embargo, estos experimentos no proporcionaron indicios claros de la resolución del espectro de uno de los isómeros, por lo que adoptamos una estrategia ligeramente distinta.

La introducción de un sustituyente proquiral en una posición de la molécula alejada del centro metálico puede permitir distinguir el isómero asimétrico sin perturbar de manera significativa la estructura del complejo. En el apartado [I.2.1] comentamos la escasa influencia que produce en las propiedades catalíticas y espectroscópicas la introducción de grupos alquílicos en la posición 4 del anillo de piridina del ligando. Por tanto, podemos esperar que esta sustitución tampoco tenga efecto sobre la preferencia conformacional de los sustituyentes arílicos. Con este objetivo, preparamos el ligando **L43**, que contiene un grupo neofilo en el anillo de piridina, y a continuación obtuvimos el correspondiente complejo con FeCl_2 , **C43** (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis de **C43**

Como se indica en el Esquema 23, cabe esperar que, virtud del carácter proquiral del grupo CMe_2Ph , tanto los grupos metilo, como los átomos de hidrógeno del metileno de dicho grupo adquieran carácter diastereotópico al enlazarse al diastereoisómero quiral *anti*, manteniendo su equivalencia en el *syn*. Esto permitiría distinguir de forma directa ambos isómeros por sus espectros de RMN.



Esquema 23

El complejo **C43** es considerablemente más soluble que sus congéneres no sustituidos en el anillo de piridina, y no precipita directamente del medio de reacción. Las muestras obtenidas al concentrar directamente presentan, como era de esperar, una mezcla equimolar de isómeros. No obstante, la recristalización cuidadosa desde una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ permitió enriquecer la mezcla en uno de los isómeros (proporción 9:1). La mayor parte de las señales del espectro en la muestra purificada de **C43** se pueden asignar de manera inmediata por comparación con las correspondientes al complejo no sustituido, **C7**. Siguiendo la norma establecida para otros compuestos, el isómero mayoritario (es decir, el menos soluble en esta mezcla de disolventes) es **C43s**, y el minoritario, **C43a**. La comparación de los espectros de RMN de ambos isómeros con los correspondientes al complejo no sustituido (**C7**) permite establecer analogías en las diferencias de desplazamientos químicos en las parejas de isómeros. Así, siempre que se resuelven las parejas de señales para ambos isómeros, se observa que la disposición a campo más bajo o más alto es cualitativamente la misma. Por ejemplo, las señales que aparecen a campo más bajo y más alto en ambos espectros corresponden a los átomos de hidrógeno 3,3' de la piridina y al metilo α de la imina respectivamente. El fenómeno de la isomería hace que se resuelven las señales en parejas: **C7** a 81.29 (isómero **a**), 81.04 (isómero **s**); -29.87 (**a**), -29.17 (**s**); **C43**, 83.18 (**a**), 82.91 (**s**); -18.01 (**a**), -17.48 (**s**).

La diferencia más significativa que se puede apreciar entre los espectros de **C43s** y **C43a** es la presencia en el primero de una señal de intensidad 6H a 2.98 ppm, la cual se resuelve en un par de señales de intensidad 3H situadas a 3.09 y 2.64 ppm en el de **C43a**. Estas señales no tienen correlato en los espectros de **C7**, y por tanto pueden ser asignadas con seguridad al grupo CMe_2 del grupo neofilo. Como se puede observar en la Figura 38, cuando la mezcla evoluciona hasta alcanzar el equilibrio (calentando la muestra a 40 °C durante 2 h), la señal de 6 H del complejo **C43s** disminuye de intensidad, mientras que las dos señales de 3 H de **C43a** la ganan. La observación de que el grupo CMe_2 se escinde en **C43a** implica que este complejo carece de plano de simetría, y por tanto corresponde al diastereómero no simétrico, el *anti*, mientras que **C43s** será, por la razón contraria, el *syn*. Por otro lado, la correlación observada entre los espectros de **C43** y **C7** confirma que los efectos de solubilidad son los mismos en ambos complejos, y así, el isómero que cristaliza de la mezcla CH_2Cl_2 /hexano, **C7s**, será también el que presenta la conformación *syn*.

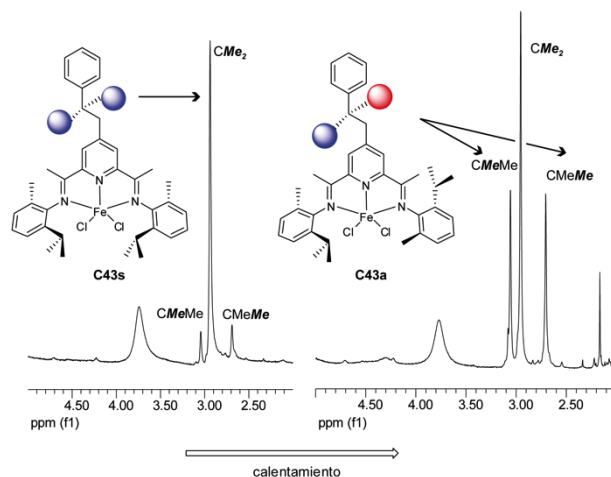


Figura 38. Ampliación del espectro de 1H de RMN de **C43** en 400 MHz mostrando las señales de los metilos del neofilo: (A) de una disolución recién preparada de una muestra enriquecida en **C43s** en CD_2Cl_2 y (B) la misma muestra después de calentar a 40 °C durante 2 h.

Resulta razonable hacer extensiva la conclusión anterior a los demás complejos que contienen sustituyentes Me e *i*-Pr (**C7'** y **C20**), pero no parece seguro que se pueda mantener para los complejos que presentan grupos sustituyentes *t*-Bu, como **C10**. Como se recordará, los espectros de RMN de este complejo indican que, al alcanzar el equilibrio químico, uno de los isómeros se encuentra en una concentración aproximadamente 4 veces superior a la del otro.

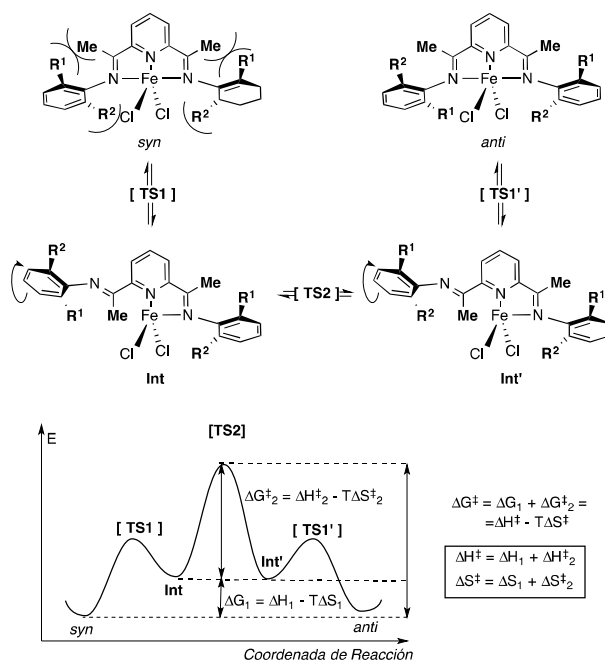
Aunque la identidad de estos podría asignarse con ayuda del método anterior, esto no ha sido posible debido a la menor accesibilidad del ligando **L10**, cuya síntesis resulta particularmente laboriosa. Sin embargo, como se verá más adelante, los estudios teóricos sugieren que el isómero más estable de **C10** es el *syn*, lo cual coincide con la observación experimental de que el isómero menos soluble en CH₂Cl₂, **C10s**, es también la especie predominante cuando se alcanza el equilibrio en disolución.

[II.5.] MECANISMO DEL PROCESO DE GIRO

El proceso de atropoisomerización que se detecta en los complejos de Fe(II) plantea algunas cuestiones interesantes respecto a su mecanismo, que discutiremos a continuación. Asumiendo que la isomerización es causada por la rotación de los anillos aromáticos próximos a la función imina, la barrera de energía para la interconversión de los isómeros se origina en el encuentro del grupo α -imino con los orto sustituyentes del anillo aromático en la ruta de rotación. Como hemos mencionado al referirnos a la rotación en los ligandos libres, la magnitud de la barrera de rotación quedará determinada por los sustituyentes que presenten menor impedimento. Por tanto, las restricciones a la rotación desaparecen en los complejos bis(formaldimino)piridina (α -imina = H), mientras que en los complejos que contienen un grupo α -Me en la función imina, la barrera de rotación es determinada en gran medida por el tamaño del más pequeño de los orto sustituyentes de los grupos N-arilo. Por esta razón, la barrera de energía es muy similar en todos los complejos que presentan al menos un grupo *o*-metilo, con independencia del tamaño del mayor de los grupos *orto*. La barrera de energía no aumenta apreciablemente para el compuesto **C29**, que posee sustituyentes *n*-Bu en las posiciones α -imino. Esto indica que el impedimento estérico planteado por el alquilo primario no es mucho mayor que la de un metilo.

La interconversión de los isómeros *syn* y *anti* de FeX₂(BIP) a temperatura ambiente parece sorprendentemente fácil si se compara con compuestos de estructura molecular rígida, tales como los derivados de binaftilos, los cuales dan lugar a atropoisómeros muy estables.⁶⁹ A pesar de que la estructura de los complejos es mucho más rígida que la de los ligandos libres, los datos de la Tabla 11 muestran que la coordinación aumenta la barrera de rotación en sólo 1-5 Kcal · mol⁻¹ respecto a los

ligandos libres, **L7** o **L10**. Esto sugiere que la rotación de un grupo arilo está precedida por la disociación del correspondiente enlace dativo Fe-N(imino). Este mecanismo de isomerización disociativo se muestra en el Esquema 24, junto con un perfil de energía cualitativo. La barrera de energía neta, ΔG^\ddagger , se descompone en dos términos: la energía requerida para disociar el enlace Fe-N, ΔG_1 , y la energía de activación para el paso de rotación, ΔG_2^\ddagger . El segundo término debe ser parecido para **C7**, **C'7** y **C10**, y también para **C29**, teniendo en cuenta las semejanzas de los valores experimentales de ΔG^\ddagger .



Esquema 24

Ya que la rotación del grupo arilo tiene lugar en el brazo imino libre del intermedio tetracoordinado, no se espera que el término ΔG_2^\ddagger difiera sustancialmente del valor de la barrera de energía de isomerización para los ligandos libres **L7** o **L10**, es decir de 20 – 21 Kcal mol⁻¹. Por tanto, la energía de disociación Fe-N (ΔG_1) se puede estimar como la diferencia entre el valor de la barrera de rotación de los complejos y el valor de la misma rotación en los ligandos libres, que vale entre 1 y 5 kcal·mol⁻¹. El valor de ΔG_1 para **C10** sería el menor (aproximadamente 1 Kcal·mol⁻¹). Una posible explicación para este hecho, es que la disociación de la imina se ve favorecida por la liberación de la tensión que introducen los voluminosos sustituyentes *t*-Bu.

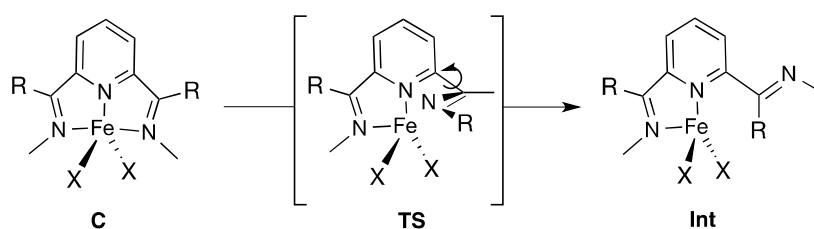
Dado que el mecanismo propuesto implica una etapa disociativa, podría parecer algo sorprendente que las entropías de activación para los complejos sean próximas a 0, (**C7**, **C29** y **C10**) o solo ligeramente positivas. Hay que tener en cuenta que, del mismo modo que ocurre con los ΔG^\ddagger , las entropías de activación para los complejos son la suma de las componentes $\Delta S_1 + \Delta S_2^\ddagger$, y que solo la primera corresponde a la disociación del ligando. El valor de ΔS_2^\ddagger puede ser asimilado al de la rotación de los ligandos libres, que es negativo. En la bibliografía se han asociado los valores negativos de ΔS^\ddagger a la rotación de fragmentos moleculares rígidos,⁶⁶ lo cual ha sido explicado como resultado de la restricción de algún modo vibracional a medida que la molécula se aproxima al estado de transición.⁶⁷ La práctica cancelación de las ΔS^\ddagger en casi todos los complejos implica que el ΔS_1 es positivo y su valor comparable (aunque de signo opuesto) al de ΔS_2^\ddagger .

En el Gráfico de Eyring (Figura 36), los datos correspondientes al derivado bromado **C7** destacan respecto a los demás complejos. La isomerización de este complejo se caracteriza porque tanto la entalpía como la entropía de activación son significativamente mayores que las de los otros complejos, aunque en el intervalo de temperaturas estudiados ambos términos se cancelan parcialmente, resultando un valor similar de ΔG^\ddagger que no difiere mucho del de los demás. La aparente compensación de la entropía y entalpía podría deberse al hecho de que los dos parámetros no se derivan independientemente de los datos experimentales, hecho observado frecuentemente en estudios cinéticos.⁷⁰ A pesar de esto, la buena correlación de los datos experimentales apoya que las diferencias observadas constituyen un hecho real, y no un artefacto matemático. Estas podrían ser atribuidas al diferente balance energético entre los pasos consecutivos de disociación y rotación. Así, si la disociación del enlace Fe-N fuera más difícil, la contribución de los parámetros termodinámicos asociados a la disociación de la imina sería mayor en comparación con el resto de los complejos. El efecto sería un aumento tanto de la entalpía (la disociación del enlace es netamente endotérmica), como de la entropía (recuérdese que la entropía del proceso de disociación es positiva). Una posible explicación para esto sería la desestabilización del intermedio tetracoordinado por el mayor tamaño de los ligandos Br, como sugieren los análisis computacionales que se describen en la próxima sección.

[II.6.] MODELOS COMPUTACIONALES DE LA ISOMERÍA SYN-ANTI.

Con el objetivo de conocer más sobre el mecanismo de isomerización y al mismo tiempo, proporcionar apoyo adicional a nuestras ideas, se han realizado cálculos DFT en modelos moleculares de complejos BIP de Fe(II), usando el híbrido funcional B3LYP y una combinación de funciones de base que incluye funciones de calidad triple- ζ el metal y los átomos vecinos (N, Cl). Los cálculos fueron realizados de manera independiente por el Dr. Diego del Río y el Dr. J. Cámpora, y por tanto no forman parte del presente trabajo. No obstante, se ha considerado oportuno incluir aquí un resumen de sus principales conclusiones con objeto de ofrecer una visión completa de la investigación.

En primer lugar, se ha abordado la viabilidad del paso disociativo que, según nuestra propuesta, facilita la rotación de los sustituyentes aromáticos. Para ello, se ha investigado el modelo simplificado que se muestra en el Esquema 25 (en el que el grupo arilo arilo se ha sustituido por un metilo), con el fin de estudiar la influencia del sustituyente de la α -imina (R) y el halógeno enlazado al hierro (X)



Esquema 25

Tabla 12. Parámetros más relevantes calculados para la disociación del enlace Fe-N

| R | X | Giro ^a (°) | | Energía ^b (Kcal mol ⁻¹) | |
|----|----|--------------------------|-------|---|-----|
| | | TS | Int | TS | Int |
| H | Cl | 86.3 | 180.0 | 10.2 | 0.6 |
| Me | Cl | 92.8 | 149.9 | 7.1 | 4.9 |
| Me | Br | 90.1 | 149.1 | 8.3 | 6.3 |

a) ángulo diedro N_{py}-C-C=N_{im}. b) Relativo a C

Los cálculos muestran que las energías de disociación del enlace Fe-N están comprendidas entre 0.6 y 6.3 Kcal·mol⁻¹. Esto está de acuerdo con el intervalo de 1 a 5 Kcal·mol⁻¹ que se observa en el sistema experimental. Cuando R=H, el grupo imina disociado llega a ser coplanar con el anillo heterocíclico, siendo el intermedio tetracoordinado casi igual de estable que el complejo pentacoordinado. Sin embargo, cuando R=CH₃ el impedimento estérico del α-metilo impide que esto ocurra, incrementando la energía del intermedio tetracoordinado relativa al complejo inicial. Este incremento no es demasiado grande, pero es importante para X=Br. Esto proporciona un apoyo adicional a nuestra explicación del valor positivo de ΔS[‡] del complejo **C'7**. Cabe señalar que el cálculo puede estar sobreestimado para la energía de disociación de Fe-N, ya que el cambio del sustituyente arílico por un grupo metilo hace que la imina sea mejor ligando que en el sistema real.

En los cálculos, el estado de transición corresponde a una disposición aproximada ortogonal del brazo de la imina libre con respecto al ligando plano. Para R=Me, su energía es de 7-8 Kcal·mol⁻¹, claramente menor que los ΔG[‡] determinados experimentalmente, lo que confirma que el paso disociativo es rápido en relación a la rotación de los grupos arilos. Sin embargo, para R=H, la barrera de disociación Fe-N es del mismo orden o ligeramente superior que el valor experimental de la rotación fácil del arilo. Esto sugiere que para esos complejos, la isomerización podría tener lugar sin un paso disociativo.

A continuación, se han optimizado las estructuras de los tres modelos moleculares con los sustituyentes reales en sus configuraciones *syn* y *anti*. Los modelos **A** y **B** reproducen la estructura de los complejos **C7** y **C3**, mientras que el modelo **C** es análogo a **C10** pero sin el sustituyente *p*-^tBu en el anillo arílico. Las geometrías de las seis moléculas se muestran en la Figura 39 y la Tabla 13 muestra las energías relativas calculadas para los isómeros junto con los datos obtenidos de los estudios de RMN en disolución. En general, los cálculos muestran que la geometría de coordinación piramidal cuadrada se encuentra favorecida sobre la bipiramidal trigonal, como se suele observar en la mayor parte de este tipo de complejos.

Aunque las diferencias de energía entre las configuraciones *syn* y *anti* están en el límite de la precisión del cálculo, la tendencia experimental está bien reproducida por los cálculos teóricos, que indican estabilidades muy próximas para el par isomérico **A** (el que describe a **C7**), y diferencias mayores para los isómeros de **B** (**C3**) y **C** (**C10**). En los últimos dos casos, el balance energético favorece la configuración *syn*, sobre todo para **C**, donde la diferencia de tamaño de los *orto* sustituyentes (H y ^tBu) es mayor. En este caso, las estructuras *syn* y *anti* tienen importantes diferencias, las cuales se pueden apreciar en la Figura 39. El isómero *syn* acomoda el centro metálico en el entorno de coordinación de una pirámide cuadrada, permitiendo al átomo de Cl apical residir en el lado menos impedido del complejo. Esto no es posible en la configuración *anti*, que lleva un grupo ^tBu voluminoso en cada lado de la molécula, forzando al centro metálico a convertirse en una bipirámide trigonal con objeto de minimizar las interacciones estéricas desfavorables con los ligandos haluros. Así, los cálculos sugieren que para **C3** y **C10**, el isómero *syn* debe ser el preferido en disolución. Esta conclusión es consistente con la idea de que a los isómeros “s” corresponde la geometría *syn*, incluso en el caso del complejo **C3**, que es el que presenta sustituyentes *orto* más dispares.

Tabla 13. Diferencias de energías calculadas y experimentales de los modelos calculados y de los complejos.

| Modelo | Orto-Sustituyentes | $\Delta E_{(anti \rightarrow syn)}$ (Kcal·mol ⁻¹) ^a | Complejo | K_{eq}^D (obs.) | ΔG_{exp} (Kcal·mol ⁻¹) ^d |
|----------|--------------------|---|------------|----------------------|--|
| A | Me, <i>i</i> Pr | +0.33 | C7 | 1.0 | 0.00 |
| B | Me, <i>t</i> Bu, | -0.61 | C10 | 4.0 | -0.82 |
| C | H, <i>t</i> Bu | -2.84 | C3 | 10.0 ^c | -1.02 |

a) Los valores negativos indican que el isómero más estable es el *syn*.

b) $K_{eq} = [\text{Isom. mayor.}]/[\text{Isom. minor.}]$. c) a 223 K. d) calculada desde K_{eq}

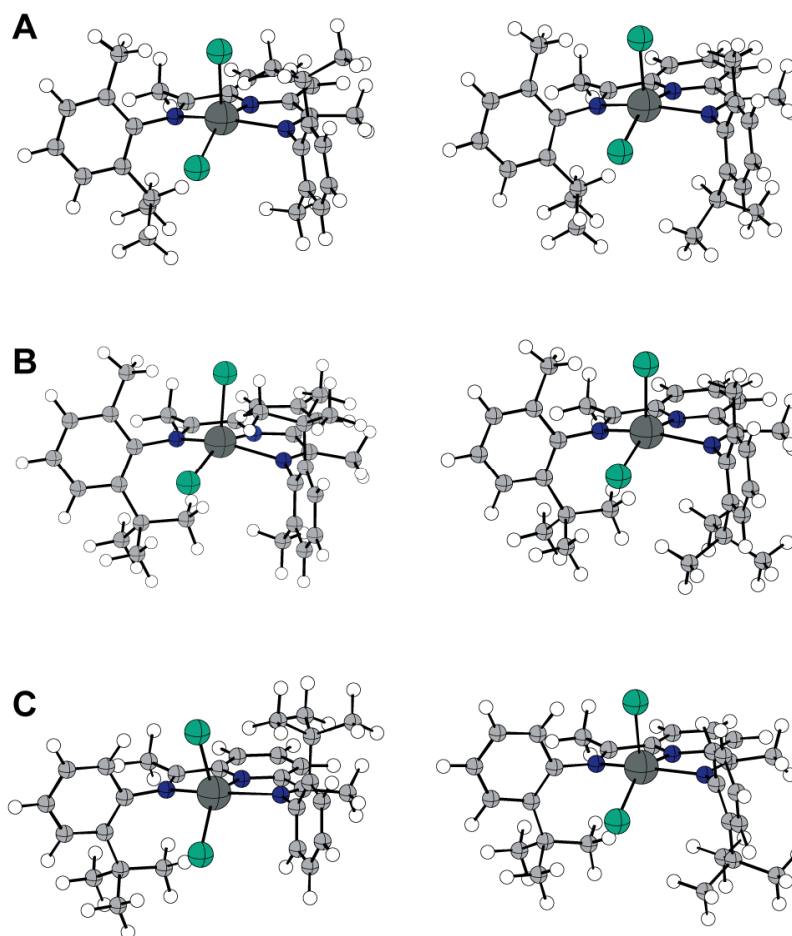


Figura 39. Estructuras optimizadas para los tres modelos moleculares mostrando diferentes sustituyentes en las posiciones orto de los grupos arilos: **A**, *i*-Pr y Me; **B**, *t*-Bu y Me, y **C**, *t*-Bu y H. El isómero *syn* se muestra a la derecha y el *anti* a la izquierda.

[II.7.] POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO.

El principal efecto que se puede esperar de la diferente configuración de los isómeros, es el que se produzca en la estereoquímica de la polimerización del propileno. Brookhart y Small estudiaron la polimerización de propeno catalizada por complejos de hierro con ligandos BIP a baja temperatura (-20 °C), y encontraron que, por lo general este tipo de catalizadores origina un polipropileno predominantemente isotáctico con un contenido de péntadas $[m]^4$ comprendido entre el 55 y el 67 %⁹. La isotacticidad del polímero se atribuyó a un mecanismo de control por el final de cadena. Cuando los complejos presenten sustitución no simétrica cabría esperar cierta capacidad por parte del isómero *anti* para inducir estereoselectividad, ya que este diastereoisómero es en realidad una mezcla racémica de dos enantiómeros quirales. Esta capacidad estaría ausente en el isómero *syn* que es una forma aquiral *meso*. El razonamiento que lleva a esta propuesta se fundamenta en que el ligando quiral podría ejercer un mecanismo de estereocontrol por centro enantiomórfico. En la Figura 40 se representa de manera esquemática el efecto de los sustituyentes aromáticos sobre la coordinación del monómero, que define la estereoquímica con que tiene lugar la inserción. Como se puede ver, en la conformación *anti* la coordinación puede ocurrir de manera indiferente por ambas caras del complejo, pero la disposición de los sustituyentes favorece siempre la misma geometría por lo que el polímero resultante es isotáctico. En la configuración *syn*, la aproximación del ligando es más favorable por una sola de las caras, la que se encuentra menos impedida, pero aquí ambas posibles orientaciones del ligando son igualmente probables, por lo que el ligando no ejerce efecto alguno sobre la estereoquímica de la inserción, y el polímero resultante será atáctico. Conviene mencionar que, entre otros catalizadores, Brookhart y Small investigaron el complejo **C7**, y encontraron que este produce un polipropileno ligeramente más isotáctico que los demás. Sin embargo, estos autores desconocían el fenómeno de isomería que se da en **C7**, al cual asignaron la configuración aquiral *syn* sobre la base de la anteriormente mencionada estructura cristalina del complejo $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{L7})(\mu\text{-Cl})(\text{FeCl}_3)]$, véase figura 37. Por esta razón, no dieron importancia al comportamiento de este catalizador, y concluyeron que los sustituyentes aromáticos no influyen en la estereoselectividad del proceso de polimerización.

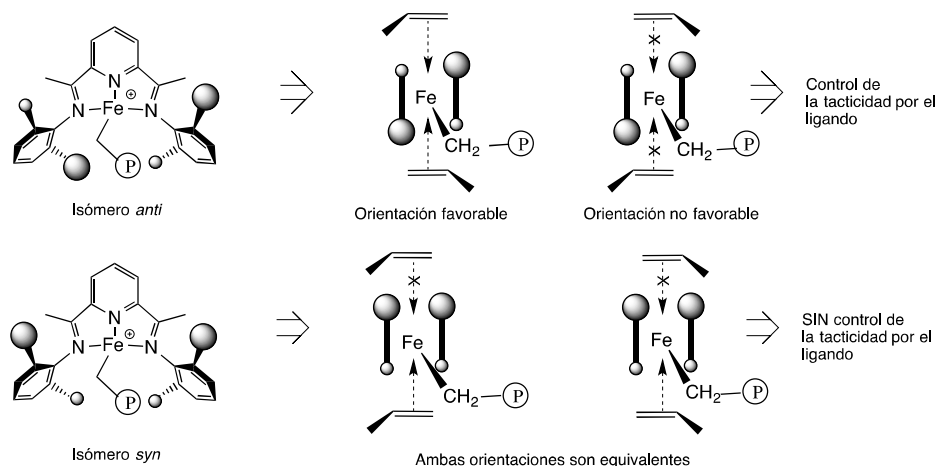


Figura 40. Efecto de los sustituyentes *ortho* sobre la orientación del monómero. Las figuras de la derecha representan de manera esquemática la configuración del ligando, visto desde un punto situado en el plano del ligando BIP, situado en el mismo lado en el que se enlaza la cadena polímera. Las esferas grande y pequeña representan los grupos isopropilo y metilo, respectivamente, y el trazo grueso simboliza a los anillos aromáticos.

La posibilidad de disponer de muestras prácticamente puras del complejo **C7** en sus formas **C7s** y **C7a** nos animó a investigar la polimerización de propeno con cada uno de estos isómeros. Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio Büchi enfriado con un baño a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se monitorizó la temperatura interna del reactor para que en ningún momento del experimento excediera $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de la extrapolación de los parámetros cinéticos correspondientes a la isomerización de **C7**, podemos deducir que, a esta temperatura, el ritmo de interconversión entre los isómeros es insignificante. Por tanto podemos asumir que el catalizador es estereoquímicamente estable bajo estas condiciones de reacción. Los resultados proporcionaron por primera vez evidencias de que en este caso concurren los dos posibles mecanismos de estereocotrol: el mecanismo de control por la cadena, y el control por centro enantiomórfico.

Los polímeros fueron caracterizados por GPC y su estereoquímica se estableció por análisis de péntadas de las señales del grupo metilo en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 41). Los datos de caracterización de los polímeros y los valores de actividad catalítica se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Datos de polimerización de propileno para los catalizadores **C7s** y **C7a**^a

| Exp | Catalizador ^b | Actividad ^c | M_w $\times 10^{-3}$ | M_n/M_w | % m^4 | % <i>mmrr</i> | % <i>mrrm</i> | <i>mrrm/mmrr</i> |
|--------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|------------|-------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | C7s | 118 | 10.6 | 1.6 | 51.5 | 4.2 | 18.6 | 4.47 |
| 2 | | 83 | 4.8 | 2.0 | 52.6 | 4.2 | 17.9 | 4.26 |
| 3 | | 77 | 8.3 | 1.4 | 53.9 | 4.0 | 17.0 | 4.22 |
| 4 | | 86 | 7.4 | 1.9 | 53.2 | 4.2 | 16.3 | 3.88 |
| Prom. | | 91 | 7.8 | 1.6 | 52.8 | 4.2 | 17.5 | 4.21 |
| 5 | C7a | 355 | 7.5 | 1.6 | 60.8 | 3.7 | 10.8 | 2.93 |
| 6 | | 367 | 7.6 | 1.4 | 66.7 | 3.3 | 9.8 | 3.01 |
| 7 | | 357 | 7.0 | 1.7 | 61.6 | 3.8 | 9.1 | 2.39 |
| 8 | | 251 | 8.4 | 1.5 | 64.3 | 3.7 | 9.2 | 2.49 |
| 9 | | 354 | 11.0 | 1.1 | 63.0 | 4.3 | 10.9 | 2.51 |
| Prom. | | 337 | 8.3 | 1.5 | 63.3 | 3.8 | 10.0 | 2.65 |

a) Condiciones de reacción: Disolvente, Tolueno, 100 mL, -6 °C, 2.3 bar, 40 – 60 min. b) Catalizador, 7.2 μ mol, cocatalizador, MMAO, Al/Fe = 1000. c) Actividad, Kg PP / Fe · h · bar.

Como se puede ver, los experimentos exhiben una excelente reproducibilidad, y en ellos se distinguen diferencias significativas a varios niveles. La forma *anti* quiral **C7a** es casi 3 veces más activa que la forma *syn*, y produce un polipropileno ligeramente más pesado que el **C7s**. Tanto el polímero procedente del isómero **C7a**, como del **C7s**, son predominantemente isotácticos, con un contenido no detectable de pentadas *mrrr* sindiotácticas. El alto contenido isotáctico (>50%) del polímero producido por el diastereoisómero *syn* aquiral indica que, como concluyeron Brookhart y Small, la mayor parte de la estereoselectividad procede del mecanismo de control isoespecífico de final de cadena (*chain-end control*).^{57b}

La huella característica del mecanismo de control por el final de cadena es la presencia de resonancias de aproximadamente igual intensidad debidas a las péntadas *mmmr* y *mrrm*, que se originan cuando el catalizador comete un error estereoquímico y se invierte la estereoselectividad del centro activo, originando bloques con configuración alternante, como se muestra en la Figura 42. Como se muestra en la misma figura, el mecanismo de esterocontrol por el ligando (*enantiomorphic site control*) produce una huella diferente, que se caracteriza por las péntadas *mmrr* y *mrrm*, con intensidades relativas 1:2. Estas péntadas indican que, una vez se comete un error estereoquímico, el centro activo favorece la recuperación de la estereoquímica original.

El mayor contenido isotáctico del polipropileno producido por **C7a** respecto al de **C7s** es debido a la disminución de las secuencias *mmmr* y *mrrm*, en relación con el resto de las pñtadas, mientras que las *mmrr* y *mrrm* (relación de intensidad aprox. 1:2) decrecen solo ligeramente. Esto confirma que en el primer caso concurren los dos mecanismos de estereocontrol, mientras que en el segundo solo opera el control por fin de cadena. Para **C7a**, la importancia relativa de los estereorregidos “autocorregidos” (es decir, característicos del control por el centro activo) respecto a los “persistentes” (típicos del control por el final de cadena), estimados a partir de la relación $[mmrm] / [mmrr]$ es aproximadamente el doble que para **C7s**. Los resultados anteriores demuestran que la configuración espacial de los sustituyentes aromáticos en los complejos de hierro con ligandos BIP sustituido de manera no simétrica permite inducir un cierto grado de estereoselectividad en la polimerización del propeno. En estos catalizadores, los mecanismos de estereocontrol a través del final de cadena y por el centro activo suman sus efectos, lo cual explica que el catalizador **C7** produzca un mayor grado de isotacticidad, incluso si no se han separado previamente los diastereoisómeros, tal como observaron Brookhart y Small. La operación simultánea de los dos mecanismos de estereoselección ha sido observada previamente en sistemas metalocénico, y conduce a polipropilenos cuyos espectros de RMN son muy parecidos a los que produce **C7**.⁷¹

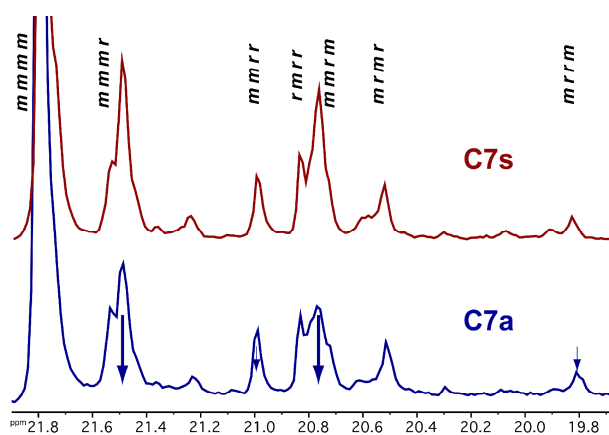


Figura 41: Comparación de los espectros de ^{13}C de RMN de los polímeros obtenidos de las formas diastereoisoméricas **C7s** y **C7a**. Las flechas indican la magnitud relativa del descenso de intensidad de las señales, como se indica en el texto.



| Mecanismo de estereoselección | Estereoerrores | Péntadas en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ |
|--------------------------------------|--|--|
| Control por final de cadena | $m\ m\ m\ r\ m\ m\ m$  | $m m m r + m m r m$ |
| Control por centro enantiomórfico | $m\ m\ r\ r\ m\ m\ m$  | $m m r r + m r r m + r r m m$ $(= 2\ m m r r + m r r m)$ |

Figura 42. Estereoerrores característicos de los mecanismos de estereocontrol, y su firma característica en el espectro de RMN de ^{13}C del polímero.

[II.8.] BIBLIOGRAFÍA

- 1 Blake, A. J.; Lavery, A. J.; Hyde, T. I.; Schroeder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 965.
- 2 Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Piironen, U.; Lehmus, P.; Repo, T.; Leskela, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 55.
- 3 Babik, S. T.; Fink, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 209.
- 4 Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
- 5 Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- 6 Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, Andrew J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221.
- 7 Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stroemberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- 8 Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 9.
- 9 Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2120.
- 10 Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palackal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *179*, 155.
- 11 Ma, Z.; Wang, H.; Qiu, J.; Xu, D.; Hu, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1280.
- 12 Kolb, P.; Demuth, D.; Newsam, J. M.; Smith, M. A.; Sundermann, A.; Schunk, S. A.; Bettonville, S.; Breulet, J.; Francoi, P. *Macrom. Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 280.
- 13 Small, B. L.; Brookhart, M.; Bemmett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.
- 14 Görl, C.; Alt, H. G. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4580.
- 15 Paulino, I. S.; Schuchardt U. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *211*, 55.
- 16 Hiya, K.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7916.
- 17 Quin, J.; Li, Y.; Hu, Y. *Polym. Internat.* **2000**, *49*, 5.
- 18 Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios Guerrero, I.; Meli, A. Passaglia, E.; Gragnoli, T. *Organometallics*, **2004**, *23*, 6087.
- 19 Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Frey, G. D.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *Organometallics*, **2006**, *26*, 988.
- 20 Ma, Z.; Sun, W. H.; Li, Z.-L.; Shao, C.-X.; Hu, Y.-L.; Li, X.-H. *Polym. Int.*, **2002**, *51*, 994.
- 21 Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Bobik Fones, B.; Fish, B. M.; Schifffhauer, M. F. *Organometallics*, **2008**, *27*, 1902.
- 22 Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics*, **2003**, *22*, 395.
- 23 a) Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palachal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal.* **2002**, *179*, 155. b) Kleigrewe, N.; Steffen, W.; Blömker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Erker, G.; Wasilke, J. C.; Wu, G.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13955.
- 24 Fontana, F.; Minisci, M. C.; Nogueira Barbosa, M. C.; Vismara, E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2866.
- 25 a) Whitesell, J. K. *Síntesis* **1983**, 517. b) Tennant, G. en *Comprehensive Organic Chemistry*. Barton, D.; Ollis, W. D., eds. Pergamon Press, Exeter, G. B., 1979.
- 26 Mendez, L.; Muñoz-Escalona, A.; Cámpora, J.; Carmona, E.; Lopez, M. *Eur. Pat. Appl.* 1,134,225, **2000**.
- 27 a) Store, G.; Dowd, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2718. b) Witting, G.; Frommeld, H. D.; Suchanek, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 683.
- 28 Rutherford, J. L.; Hoffmann, D.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 264.

- 29 McTavish, S.; Britovsek, G. J. P.; Smit, T. M.; Gibson, V. C.; White A. J. P.; Williams D. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *261*, 293.
- 30 Millione, S.; Cavallo, C.; Tedesco, C.; Grassi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1839.
- 31 Pelascini, F.; Wesolek, M.; Peruch, F.; Lutz, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4309.
- 32 Seitz, M.; Milius, W.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *261*, 246.
- 33 Kim, I.; Han, B. H.; Ha, C. S.; Kim, J.-K.; Suh, H. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6689.
- 34 Carmen M. Pérez Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, **2007**.
- 35 Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero-Ríos, I.; Motovani, G.; Meli, A.; Segarra, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *250*, 1391.
- 36 a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; Tellmann, K. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2002**, 1159. b) Cartes, M. A.; Palma, P.; Sandoval, J. J.; Cámpora, J.; Álvarez, E. *Inorg. Chimica Acta*, **2014**, *412*, 73.
- 37 a) Thompson M. C.; Busch. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1762. b) Hoss, R.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 375.
- 38 Cuando se emplea $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ en esta reacción, se obtiene una forma hidratada del complejo **F** que no da buenos resultados en la etapa siguiente.
- 39 Ionkin, A.; Marshall, W.; Adelman, D.; Fones, B.; Fish, B.; Schifffhauer, M. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2978.
- 40 Brasse, M.; Cámpora, J.; Davies, M.; Teuma, E.; Palma, P.; Álvarez, E.; Sanz, E.; Reyes, M. L. *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2111.
- 41 a) Krüger, H.-J. en *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Meunier, B., Ed.; Imperial College Press: London, **2000**; pp 363-413. b) Gopalan, R.S.; Kuldarni, G.U. *Inorg. Chem* **2003**, *42*, 8283. c) Higuchi, M.; Hitomi, Y.; Minami, H.; Tanaka, T.; Funabiki, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8810.
- 42 Jo, D. H. Que Jr. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4284.
- 43 a) Carugo, O.; Castellani, C. B.; Djinić, K.; Rizzi, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 837. b) Carugo, O.; Djinić, K.; Rizzi, M.; Castellani, C. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1551.
- 44 López, M.; Martín, C.; Prieto, O.; Sancho, J.; Cámpora J.; Palma, P.; Naz, A. M.; Pérez, C. M.; Eur. Pat. Appl. 2003166 (A1) **2008**. Fecha de prioridad 17/12/2008
- 45 Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics*, **2006**, *24*, 280.
- 46 Zang, Z.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, H.; Ke, Y.; Lu, Y.; Lu, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A.* **2005**, *230*, 1.
- 47 Alt, H. G. *Dalton Trans.* **2005**, 3271.
- 48 Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
- 49 Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Schneider, H.; Bielert, F.; Mihalios, D.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 74.
- 50 Jin, G.; Zhang, D. *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 1018.
- 51 Görl, C.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *273*, 118.
- 52 (a) Vega, W. M.; LaFuente Canas, P.; Muñoz-Escalona LaFuente, A.; Hidalgo Llinas, G.; Sancho Royo, J.; Méndez Llatas, U.S. Patent 5,824,620, 1998; *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 212539. (b) Hidalgo Llinas, G.; Pena Garcia, B.; Muñoz-Escalona LaFuente, A.; Sancho Royo, J. Eur. Pat. Appl. 802,203, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 331919.
- 53 Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*. Plenum Press, New York, **1990**. pg. 68
- 54 Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organometal. Chemistry* **1993**, *445*, 111.

- 55 (a) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355. (b) Ewen, J.A: *In catalytic Polymerisation of Olefins, Studies in Surface Science and Catalysis.*, Keii, T.; Soga, K.; Eds.; Elsevier: New York, **1986**;271.
- 56 (a) Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H-H.; Wild, F.R.W.P. *Angew. Chem., Int Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.(b) Röhl, W.; Brintzinger, H-H.; Rieger, B.; Zolk, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279.
- 57 (a) Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Oñate, E.; Killian, C.M.; Jonson, L.D.; White, P.S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2330. (b) Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Antinucci, S.; Pellechia, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9483. (c) Zou, H.; Ming Zhu, F.; Wu, Q.; Yan al, J.; An Lin, S.J. *Polym. Sci A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 1325.
- 58 Pellechia, C.; Pappalardo, D.; Mazzeo, M. *Macromol. Rapid Común.* **1998**, *19*, 651.
- 59 (a) Cámpora, J.; Cartes, M.A.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A.M.; Palma, P.; Pérez, C. M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3679. (b) Rodríguez-Delgado, A.; Cámpora, J.; Naz, A.M.; Palma, P.; López, M.; *Chem Commun.* **2008**, 5230.
- 60 Estructura cristalina de complejos FeBIP que muestran configuración *syn* (Cambridge Structural Database codes): FEQLUJ, FEQMAQ [4f]; MAZWEF, MAZWIT, MAZWOZ [4b]; XALLEB [3a].
- 61 Estructura cristalina de complejos FeBIP que muestran configuración *anti*: (CSD codes): EKINAN [4d], QELJAT, QELJEX, QELJIB [3k].
- 62 Estructuras FeBIP desordenadas (CSD codes): EMEHOT [3a]; QELJUN [3k].
- 63 Kenneth A. CONNOR en: *Chemical Kinetics: The study of reactions rates in solution*. Ed. VCH, Publishers Inc. **1990**, Chap, 3.1.
- 64 Se espera que el centro metálico invierta su configuración muy rápidamente a temperatura ambiente. Se ha medido una barrera de energía de ca. 10 kcal/mol para el complejo organometálico Fe(CH₂SiMe₃)₂(BIP^{mes})
- 65 La velocidad de intercambio en el punto de coalescencia se calcula con la fórmula $k = 1/\tau = \sqrt{2}\pi(\nu_a - \nu_b)$ donde la constante de velocidad k (en s⁻¹) representa la frecuencia de intercambio, τ (s) es el período de intercambio, y ν_a y ν_b son las posiciones (expresadas en Hz) de las señales en el espectro estático de los grupos que se intercambian. Véase P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Winheim, **2012**.
- 66 Algunos ejemplos: a) Lafon, O.; Lesot, P.; Fan, C. A.; Kagan, H. B. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3772. b) Pontes, R. M.; Basso, E. A.; dos Santos, F. P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1901. c) Matchett, S. A.; Zhang, G.; Frattarelli, D. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5440. d) Belyakov, P. A.; Shastin, A. V.; Strelenko, Yu. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 2473. e) Albéniz, A. C.; Calle, V.; Espinet, P.; Gómez, S. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4211.
- 67 Lii, J. H.; Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8566.
- 68 Tellmann, K.P.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *Organometallics* **2005**, *24*, 280
- 69 Carey, A. F.; Sundberg, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition. Part A, pp. 97-98. Plenum Press, New Cork and London, 1990.
- 70 a) McBane, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 919-922. b) Petersen, R. C. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3133
- 71 Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay and C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 628.

MATERIALES Y MÉTODOS
EXPERIMENTALES

CONSIDERACIONES GENERALES

Las preparaciones de los compuestos que se describen en la presente memoria se han llevado a cabo bajo atmósfera de argón, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos. Debido a la elevada reactividad que presentan algunos de los compuestos sintetizados frente al oxígeno y la humedad atmosféricos, el argón se purificó haciéndolo pasar a través de una columna que contenía un compuesto de Cr^{2+} soportado sobre sílice, y de otra con tamiz molecular (4 Å) activado a 400°C. Estas columnas tienen aproximadamente 65 cm de longitud y 6.5 cm de diámetro.

Los disolventes se han empleado anhidros y desoxigenados, recién destilados sobre agentes desecantes adecuados.

Los análisis elementales se han realizado en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en un espectrómetro Bruker modelo Vector 22, los de UV-Vis en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/visible Lambda 12 y los de RMN en espectrómetros Bruker modelos DPX-300, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. Las medidas del momento magnético han sido llevadas a cabo a la temperatura ambiente, en estado sólido (Balanza Magnética de Sherwood, modelo MSB-AUTO), y en disolución (Método Evans).

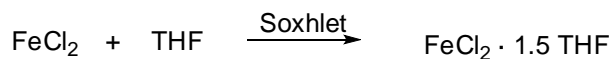
Los análisis cromatográficos se realizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 series, y los análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas en un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas Thermoquest Automass Multi. Instrumental. La caracterización de los polímeros obtenidos por Repsol-YPF se han realizado en el Centro de Tecnología Repsol-YPF (GPC a baja temperatura y RMN) y en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid (GPC a alta temperatura y DSC). Los GPC de los polímeros preparados en ISMAC se determinaron en un equipo Waters GPCV2000 equipado con detectores viscosimétrico y de índice de refracción.

Los estudios de difracción de rayos X han sido llevados a cabo por el Dr. Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* de Sevilla.

Algunos de los compuestos que se recogen en esta memoria, como el $\text{FeCl}_2\text{THF}_x$ y varios ligandos BIP y sus correspondientes halocomplejos de Fe(II), han sido preparados con anterioridad, pero se describen debido a las modificaciones que hemos introducido en los procedimientos experimentales. En estos casos, se acompaña la referencia donde puede encontrarse la síntesis original. Sus datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las tablas correspondientes.

[III].1. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS DE PARTIDA, $\text{FeCl}_2\text{THF}_{1,5}$ Y FeCl_2 DME

a) Preparación del complejo precursor $\text{FeCl}_2\text{THF}_{1,5}$ (Precursor A).¹



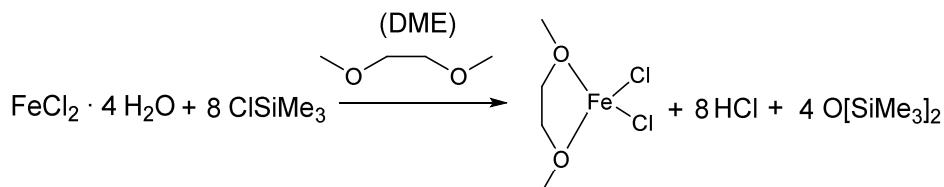
7.800 g (61.59 mmol) de FeCl_2 anhidro se colocan en un aparato extractor Soxhlet y se extraen con una mezcla de 250 ml de THF y 25 ml de ortoformiato de etilo. Cuando el THF comienza a refluir y se inicia la extracción, el disolvente se enturbia lentamente y adquiere un color rosa pálido. La extracción se continua durante 5 días manteniendo el disolvente a 140 ° C. Transcurrido este tiempo, el producto de color marrón claro se lava con una mezcla 1:10 de THF/hexano y se seca bajo presión reducida. Rdto: 13.300 g, 95 %.

Datos analíticos y espectroscópicos

A Sólido de color marrón claro. Peso molecular: 496.82 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C-O}) = 1026$

b) Preparación del complejo precursor FeCl_2 DME (Precursor B).²



En un matraz de 1 litro con 3 bocas se pesan 29.8 g. (0.15 moles, 1 eq) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ almacenado bajo atmósfera inerte. Se desoxigena el sistema, se coloca un refrigerante en la boca central y se adicionan 300 ml (3.5 moles, 23 eq) de DME seco. La salida del refrigerante debe de tener un sistema de recogida del HCl (trampa de NaOH) que debe controlarse periodicamente debido a que se puede bloquear. En una de

las bocas se situa un embudo de presión compensada, con 163 ml (1.25 moles, 8.3 eq) de ClSiMe_3 previamente desoxigenando. El ClSiMe_3 se adiciona lentamente y una vez terminada la adición se retira el embudo, y se calienta la mezcla hasta reflujo (85 °C) durante 12 horas. Trancurrido este tiempo, se deja enfriar hasta t.a. y se deja decantar el precipitado. Se retira el refrigerante y se separa el sólido por filtración, se lava con dos porciones de 100 ml de hexano, se filtra y se deja secando a vacío durante 3 días. El producto de color blanco, se debe de guardar en cámara seca ya que es muy higroscópico. Rdo: 99 %,

B Sólido de color blanco. Peso molecular: 216.87 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-1

[III].2.SÍNTESIS DE LIGANDOS 2,6-BIS(IMIDOIL)PIRIDINA (BIP).

[III].2.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos.

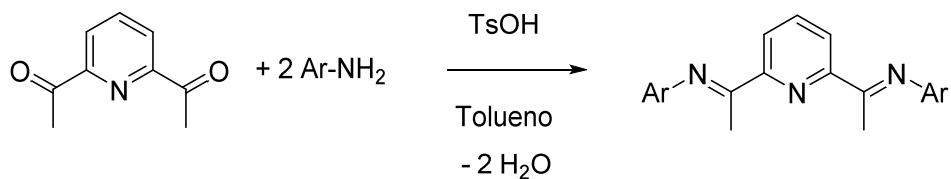


Tabla 1. Condiciones experimentales y rendimientos para los compuestos L1 – L14.

| Lig. | Ar | T. reac. (h) | Escala* | Disolvente** Cristalización | Rto. (%) |
|----------------------------------|----|--------------|---------|--------------------------------|----------|
| L1 ^{3,4,5,10,11} | | 4 | 15 | Hexano/metanol | 32 |
| L2 ^{6,8,10,12,17} | | 4 | 8 | Metanol | 55 |
| L3 ^{9,10,11,12,15,} | | 6 | 10 | Tolueno/Hexano/ Metanol | 20 |
| L4 ^{13,14} | | 8 | 30 | Hexano/Metanol | 64 |
| L5 ^{7,9,10,11,12,16,18} | | 5 | 18 | Metanol | 56 |
| L6 ^{7,9,10,12,16} | | 5 | 20 | Metanol | 87 |
| L7 ^{10,11,12} | | 12 | 10 | Metanol | 90 |
| L8 ^{7,9,10,12,15,16} | | 6 | 20 | Metanol | 75 |
| L9 | | 7 | 9 | Hexano | 16 |
| L10 | | 6 | 3,6 | Tolueno/Metanol | 54 |
| L11 | | 6 | 73 | Hexano | 44 |
| L12 ^{17,18} | | 10 | 20 | Hexano | 68 |
| L13 | | 25 | 10 | Hexano | 46 |
| L14 | | 4 | 8 | Hexano | 30 |

* en mmol ** En caso de varios disolventes, se utilizan de manera sucesiva y no simultanea

Los compuestos **L1** – **L14** se preparan siguiendo el siguiente método experimental: Se disuelve la 2,6-diacetilpiridina en 50 ml de tolueno seco, y a continuación se añaden 2.1 eq de la anilina correspondiente y unos miligramos de ácido p-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta bajo reflujo en un aparato Dean-Stark durante el tiempo especificado. Tras el cual se elimina el disolvente, se añaden 30 ml de hexano y se vuelve a evaporar. El residuo aceitoso obtenido se purifica mediante cristalización con el disolvente adecuado, obteniendo así los productos como sólidos de color amarillo. Los detalles y rendimientos se recogen en la Tabla 1.

Datos espectroscópicos para los compuestos L1-L14

L1 Peso molecular: 313,4 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1637, 1574$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.33 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.37 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.12 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, *p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.84 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, *o*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.40 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$).

L2 Peso molecular: 341.45 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1645, 1598, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.23 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.19 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.03 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.68 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.12 (s, 6H, *o*- CH_3).

L3 Peso molecular: 425.61 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1637, 1591, 1566$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.42 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.18 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.07 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.54 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.39 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 1.35 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

L4 Peso molecular: 441,57 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1640, 1570$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.65 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.02 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.58 (m, 4H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.40 (m, 4H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.24 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.22 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.01 (s, 6H, o-CH_3).

L5 Peso molecular: 369,5 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1644, 1592, 1567$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.07 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.94 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.23 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.04 (s, 12H, o-CH_3).

L6 Peso molecular: 397.56 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1637, 1579, 1567$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.45 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.89 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.88 (s, 4H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.20 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 12H, o-CH_3).

L7 Peso molecular: 425.61 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1639, 1589, 1567$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.17 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.07 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.01 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 2.83 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.02 (s, 6H, o-CH_3), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

L8 Peso molecular: 481.35 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1645, 1578, 1569$

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.92 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.17 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.09 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, *p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.76 (setp, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 1.15 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de ^1H : (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz): δ 8.49 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.28 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.20 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.91 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

L9 Peso molecular: 410,34 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1648, 1590, 1567$

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.48 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.92(t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.12 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.95 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz *p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.30 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.10 (s, 6H, *o*- CH_3).

L10 Peso molecular: 565.87 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1646, 1567$

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.28 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.08 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.22 (s, 6H, *o*- CH_3), 1.97 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 1.32 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN de ^1H : (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz): Se observan los dos isómeros: δ 8.52; 8.51 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.57 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.32 (m, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.23 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.00, 1.97 (s, 6H, *o*- CH_3), 1.47, 1.46 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (s, 18H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

L11 Peso molecular: 438.39 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1640, 1566$

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.90 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.09 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.94 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}(\text{Cl})$), 2.29 (s, 12H, *p*- CH_3 y $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.05 (s, 6H, *o*- CH_3).

L12 Peso molecular: 527.29 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1640, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.45 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.21 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.22 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.01 (s, 12H, *o*- CH_3).

L13 Peso molecular: 527.9 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1642, 1568$

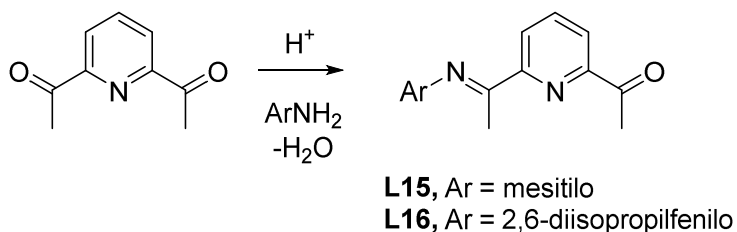
RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.28 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.97 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}(\text{Br})$), 2.29 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.28 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.05 (s, 6H, *o*- CH_3).

L14 Peso molecular: 657.03 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.60 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.31 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.28 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.07 (s, 6H, *p*- CH_3).

[III].2.2. Síntesis de ligandos BIP no simétricos: Método doble condensación.

a) Formación de las monoiminas L15 y L16.



Preparación de L15

La condensación se realiza por destilación azeotrópica en tolueno, en un aparato Dean-Stark. En un matraz de 250 ml con dos bocas, se disuelven 23.24 g (142.4 mmol) de 2,6 diacetilpiridina y 20.4 ml (142.4 mmol) de 2,4,6 trimetilnilina en 100 ml de tolueno seco junto con 5 mg de ácido paratoluensufónico (TsOH). Se calienta hasta 145 °C manteniendo el reflujo y la agitación magnética durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo se aumenta la temperatura a 155 °C y durante 40 minutos se concentra la mezcla de reacción en el mismo sistema, retirando el líquido que condensa en el extractor. Se deja que se enfríe a t.a. y el residuo sólido se extrae con 600 ml de hexano en caliente, desechando el residuo insoluble. Poco después de filtrar, el producto amarillo comienza a cristalizar. Después de dos horas se separan los cristales por filtración, obteniéndose una primera cosecha (11.47 g). Después de 12 horas, cristaliza una segunda cosecha (1.77 g), que se separa del mismo modo. Las aguas madre se guardan a 0° C, y de ellas precipita producto impuro. Esta fracción se separa también y se recrystaliza desde 50 ml de hexano caliente, obteniéndose una tercera cosecha de 6.40 g. El resto de las aguas madres se desechan. Rdto combinado: 49 %

L15 Peso molecular: 280,36 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1697$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1636$, 1579

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.88 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.77 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 1.98 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 100 MHz): δ 16.56 ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 18.13 ($o\text{-CH}_3$), 21.01 ($p\text{-CH}_3$), 25.95 ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$), 122.82 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 124.80 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 125.42 ($\text{CH}_{(\text{ar})}$), 128.87 ($p\text{-C}_{(\text{ar})}$), 132.66 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 137.54 ($o\text{-C}_{(\text{ar})}$), 146.31 ($\text{N-C}_{(\text{ar})}$), 152.71 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 155.95 ($\text{C}_{(\text{py})}$), 167.10 (s, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 200.38 (s, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$).

Preparación de **L16**

La condensación se realiza por destilación azeotrópica en tolueno en un aparato extractor Dean-Stark. En un matraz de 250 ml con dos bocas, se disuelven 6.52 g (40 mmol) de 2,6 diacetilpiridina y 3.94 g (20 mmol) de 2,6 diisopropilanilina en 100 ml de tolueno seco junto con 5 mg de ácido paratoluensulfónico (TsOH). Se calienta hasta 145 °C manteniendo el reflujo y la agitación magnética durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo se aumenta a 155 °C y durante 20 minutos se concentra la mezcla de reacción en el mismo sistema, retirando el líquido que condensa en el extractor. Se deja enfriar a t.a. durante 2 horas. Transcurrido este tiempo precipita una fracción sólida amarilla impura que se separa por filtración y se descarta. Al cabo de 3 días precipita otra fracción impura, que se separa del mismo modo y también se descarta. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo se lava con 2 x 50 ml de metanol a t.a. obteniendo el producto como un sólido de color amarillo. Rdto: 1.9 g, 30 %

L16 Peso molecular: 322,44 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1699$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1647$, 1578

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.13 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.94 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.16 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.78 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$), 2.70 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 1.14 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

b) Preparación de las iminas mixtas L17 – L26.

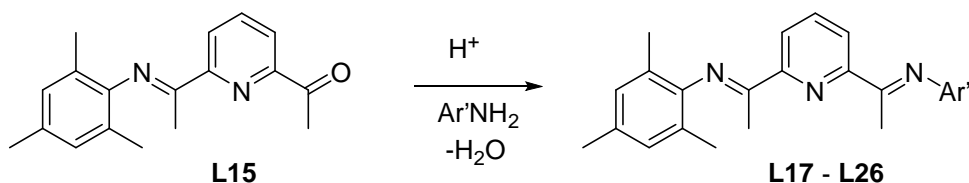


Tabla 2. Condiciones experimentales y rendimientos para los compuestos L17 – L26.

| Lig | Ar' | T. reac. (h) | Rto (%) | Lig | Ar' | T. reac. (hr) | Rto (%) |
|-----|-----|--------------|---------|-----|-----|---------------|-----------------|
| L17 | | 3 | 45 | L22 | | 7 | 76 |
| L18 | | 3 | 41 | L23 | | 5 | -- ^a |
| L19 | | 3 | 69 | L24 | | 5 | -- ^b |
| L20 | | 5 | 50 | L25 | | 4 | -- ^a |
| L21 | | 3 | 65 | L26 | | 10 | -- ^b |

a) No se ha podido aislar en estado puro. b) No se detecta su formación.

Preparación de L17, L18, L19, L20 y L21

Estos compuestos se sintetizaron siguiendo el procedimiento general que se describe a continuación: Sobre una disolución del L15 (1 eq) en 50 ml de tolueno seco, agitada a la temperatura ambiente, se añade 1 eq de la anilina correspondiente y unos miligramos de ácido p- toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta a reflujo en un aparato Dean-Stark durante 3 h. Tras este tiempo se elimina el disolvente por destilación, y el residuo aceitoso obtenido se cristaliza desde metanol, obteniéndose así los derivados de L17, L18, L19, L20 y L21 como sólidos cristalinos de color amarillo. Los tiempos de reacción y rendimientos se recogen en la Tabla 2.

Datos espectroscópicos para los compuestos L17 – L21:

L17 Peso molecular: 369,5 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1642, 1595, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.44 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.40 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.20 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.03 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.03$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.88(s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.29 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.12 (s, 3H, $o\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

L18 Peso molecular: 383,53 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1636, 1579$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.43 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.90 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.20 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.08 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.90 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.51 (c, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, CH_2CH_3), 2.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.30 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.24 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.02 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, CH_2CH_3).

L19 Peso molecular: 409,57

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1638, 1579$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.41 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.86 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.48 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.81 (t, 2H, CH_2), 2.44 (t, 2H, CH_2), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.77 (m, 4H, CH_2).

L20 Peso molecular: 405,53

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) 1638, 1576$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.49 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.94 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.86-7.81 (m, 1H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.63 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.51-7.45 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.90 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.85-6.82 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.40 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

L21 Peso molecular: 419,56

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1640, 1571$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.60 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.50 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.95 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.60-7.54 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.43-7.35 (m, 3H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.90 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.29 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.23 (s, 3H, $\text{Me-CH}_{(\text{ar})}$), 2.21 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

Preparación de **L22**

Sobre una disolución de **L15** (1.4 g, 5 mmol) en 55 ml de benceno seco se añade 1 eq de 2-isopropilanilina (0.73 ml, 5 mmol) y unos 5 miligramos de ácido paratoluensulfónico (TsOH). (Se usa benceno en vez de tolueno porque posee menor punto de ebullición). Después de calentar 7 horas bajo reflujo con agitación magnética en un aparato Dean-Stark, se concentra en el mismo sistema y el residuo aceitoso se purifica mediante cristalización con metanol, obteniendo el derivado **L22** como un sólido cristalino de color amarillo. Rdto: 1.52 g, 76 %

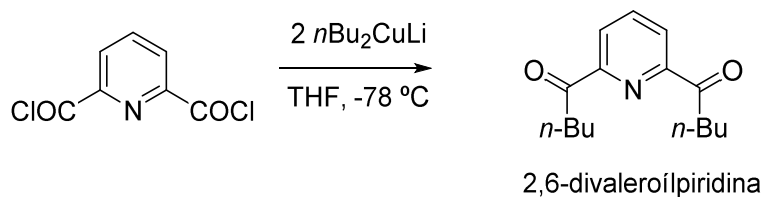
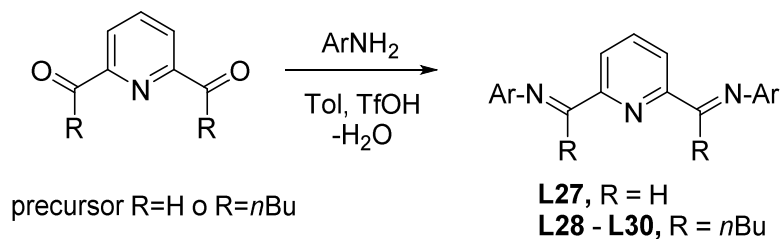
L22 Peso molecular: 397,56 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1639, 1579, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.44, (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.39, (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.89 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.18 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.11 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.89 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.63 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 3.00 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.18 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

Preparación de **L23, L24, L25 y L26**

El procedimiento de síntesis de estos ligandos se realizó en las mismas condiciones que el anterior. Sin embargo, los compuestos **L23** y **L25** no se obtuvieron con suficiente pureza. Los compuestos **L24** y **L26** no se formaron en estas condiciones.

[III].2.3. Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP.**1º PASO****2º PASO****Tabla 3.** Condiciones experimentales y rendimientos para los compuestos **L27 – L30**.

| Lig. | Ar | α -R | T. reac. (h) | Precursor, mmoles* | Disolvente Cristalización | Rto. (%) |
|------------|----|-------------|--------------|--------------------|---------------------------|----------|
| L27 | | H | 4 | 1 | Metanol | 67 |
| L28 | | n-Bu | 17 | 14 | Metanol | 59 |
| L29 | | n-Bu | 30 | 3 | Metanol | 63 |
| L30 | | n-Bu | 34 | 5 | Metanol | 25 |

(*) En el caso de **L27**, el precursor es la piridin-2,6-dicarbaldéhid. En los casos de **L28-L30**, el precursor es la 2,6-divaleroilpiridina.

Preparación de L27

Se disuelven 0.158 g (1.17 mmol) de piridin-2,6-dicarbaldéhid (precursor) en 50 ml de tolueno seco. A continuación se añaden 0.39 ml (2.4 mmol) de 2-metil-6-isopropilanilina y unos miligramos de ácido p-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas en un aparato Dean-Stark. Tras este tiempo se elimina parcialmente el disolvente, y el residuo aceitoso obtenido se purifica mediante cristalización con metanol, obteniéndose así el producto **L27** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.315 g, 67 %

L27. Peso molecular: 247.33 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1642, 1587, 1565$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.35 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.35 (s, 2H, $\text{H}-\text{C}=\text{N}$), 7.98 (s, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.17 (s, 2H, $p\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.06 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.06 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 3.02 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.18 (s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Preparación de la 2,6-divaleroilpiridina

Sobre una suspensión de CuI (1.54 g., 8.1 mmol) en 30 ml de THF enfriados a -78 °C se adicionan 9.81 ml (16 mmol) de una disolución 1.63 M de $^n\text{BuLi}$ en pentano. La mezcla se agita 10 min a esta temperatura y 0.5 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo, sobre dicha disolución enfriada de nuevo a -78 °C se añade gota a gota una disolución de 2,6-bis(clorocarbonil)piridina (0.816 g, 4 mmol) en 15 de THF pasando de color anaranjado a violeta. La mezcla se agita durante toda la noche a t.a. La mezcla se expone al aire, se añaden 15 ml de MeOH seguidos de 200 ml de una disolución saturada de NH_4Cl en agua y se extrae 3 veces con 200 ml de eter etílico. La fracción orgánica se lava 2 veces con 50 ml de una disolución 1M de NaOH y se seca durante 3 horas sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se disuelve en hexano, se concentra y se enfría a -20 °C, desechando el primer sólido que precipita. Al eliminar el hexano bajo vacío, el producto se obtiene como un aceite de color amarillo. Rdto: 0.940 g, 95 %.

Peso molecular: 247.33 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.14 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 3.21 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.72 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, CH_2CH_2), 1.42 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, CH_2CH_2), 0.94 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 14.23 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 22.86 (CH_2), 26.86 (CH_2), 37.68 (CH_2), 125.06 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 138.25 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 152.77 ($\text{C}_{(\text{py})}$), 202.03 (s, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{O}$).

Preparación de **L28**, **L29** y **L30**,

Se disuelven 1 eq de 2-6-divaleroilpiridina en 50 ml de tolueno seco. A continuación se añaden 2 eq de la anilina correspondiente y unos miligramos de ácido p-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta a reflujo durante un tiempo en un aparato Dean-Stark. A continuación se elimina parcialmente el disolvente, y el residuo aceitoso obtenido se purifica mediante cristalización con metanol, obteniendo así el derivado correspondiente como un sólido de color amarillo. Rdto: **L28**; 4.32 g, 59 %. **L29**, 1.00 g, 62.5 %, **L30**; 0.66 g, 25 %

L28 Peso molecular: 525.73 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1634, 1567 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.59 (d, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.00 (t, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.81 (d, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.63 (d, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.55 (d, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.38 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.70 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.27 (s, 6H, o- CH_3), 1.40 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.05 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.58 (t, 6H, CH_2CH_3).

L29 Peso molecular: 509.77 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1639, 1568 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.33 (d, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.89 (t, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.14 (d, 4H, m- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.06 (t, 2H, p- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.77 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.66 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.21 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.21 (d, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (t, 6H, CH_2CH_3).

L30 Peso molecular: 565.44 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1628, 1578 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.36 (d, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.90 (t, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.16 (d, 4H, m- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.02 (t, 2H, p- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.81 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.68 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.20 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.20 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (t, 6H, CH_2CH_3).

[III].2.4. Modificación de los sustituyentes α -imino (tipo silóxido) en los ligandos BIP.

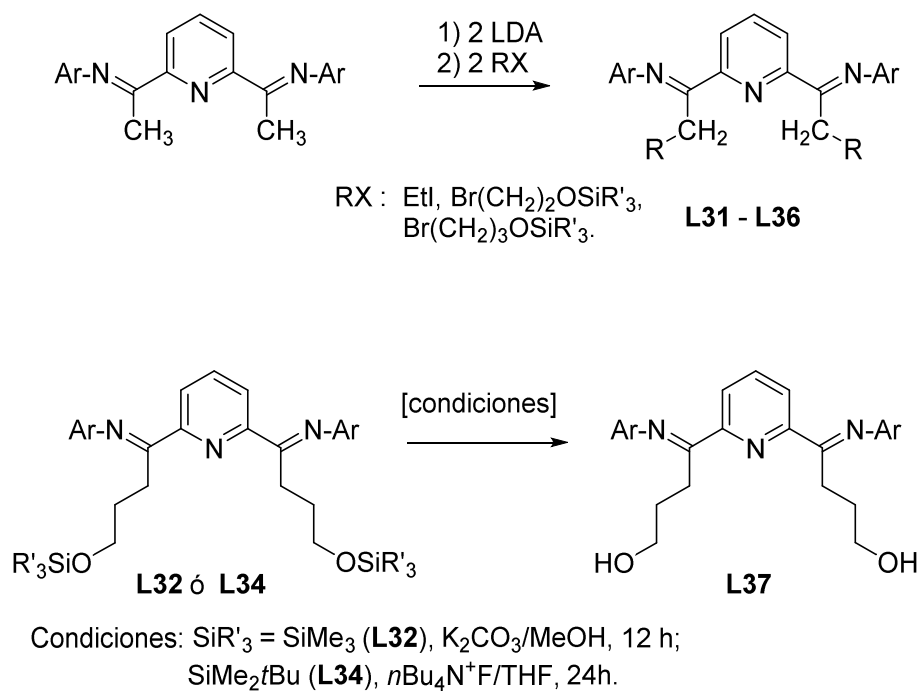


Tabla 4. Rendimientos para los compuestos L31 – L37.

| Lig. | Ar | α -R | Rto ^a (%) | Lig. | Ar | α -R | Rto ^a (%) |
|------|----|--|----------------------|------|----|--|----------------------------|
| L31 | | <i>n</i> -Et | 57 | L35 | | (CH ₂) ₄ OSiEt ₂ ^t Pr | 81 |
| L32 | | (CH ₂) ₃ OSiMe ₃ | 71 ^b | L36 | | (CH ₂) ₄ OSiMe ₂ ^t Bu | 73 |
| L33 | | (CH ₂) ₃ OSiEt ₃ | 86 | L37 | | (CH ₂) ₃ OH | 57 0 32 ^c |
| L34 | | (CH ₂) ₃ OSiMe ₂ ^t Bu | 92 | | | | |

a) Correspondiente a la etapa de condensación. b) Este ligando no há sido aislado em estado puro.
 c) Rendimientos correspondientes a la hidrólisis Del grupo sililo **L32** o **L34**, respectivamente

Preparación de **L31**

Sobre una disolución de 0.64 ml (4.6 mmol) de NH^iPr_2 en 20 ml de THF, enfriados a -30°C , se adicionan 2.58 ml (4.4 mmol) de una disolución 1.7 M de $^n\text{BuLi}$ en pentano. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo dicha disolución se añade gota a gota sobre 0.964 g (2 mmol) del ligando **L8** disuelto en THF, cambiando el color hacia rojo oscuro. La mezcla se calienta a reflujo durante 12 h, tornándose muy oscura, y a continuación se añaden 1.1 ml (8 mmol) de IMe. Se continúa la agitación durante 24 h a 60°C y la mezcla se enfría a t.a. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 4 x 40 ml de hexano. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, y a continuación se calienta durante una noche a 70°C a vacío para eliminar los volátiles, obteniéndose el producto como un sólido de color amarillo que se recristaliza con MeOH en caliente. Rdto: 0.616 g, 60%.

L31 Peso molecular: 509.77 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1638, 1570 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.33 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0 \text{ Hz}$, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8 \text{ Hz}$, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.15 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2 \text{ Hz}$, *m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.08 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, *p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.81 (c, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 2.76 (setp, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, CH_2CH_3).

Preparación de **BrCH₂CH₂OSiMe₂^tBu²⁰**

Sobre una disolución de 2-Bromoetanol (3.73 ml, 50 mmol) y NEt₃ (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH₂Cl₂, agitada a la t.a. se añaden 7.8 g (50.1 mmol) de ClSiMe₂^tBu y una pequeña cantidad de DMAP. La mezcla se agita durante 24 h a la t.a., observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al HCl·NEt₃, que se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. De la disolución resultante se evapora el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 10.000 g, 84%.

Peso molecular: 239.23 g/mol

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 500 MHz): δ 3.85 (t, 2H, CH₂OSiMe₂^tBu), 3.36 (t, 2H, CH₂-Br), 0.86 (s, 9H, OSiMe₂^tBu), 0.05 (s, 6H, OSiMe₂^tBu).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 125 MHz): δ 63.5 (CH₂OSiMe₂^tBu), 33.4 (CH₂-Br), 25.8 (OSiMe₂^tBu), 18.4 (C_q), -5.2 (OSiMe₂^tBu).

Preparación de **BrCH₂CH₂CH₂OSiEt₂ⁱPr**

Sobre una disolución de 3-Bromopropanol (7.55 g, 50 mmol) y NEt₃ (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH₂Cl₂, agitada a 0° C se añaden 9.43 ml (50.1 mmol) de ClSiEt₂ⁱPr y una pequeña cantidad de DMAP. La mezcla se agita durante 24 h a la t.a., observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al HCl·NEt₃, que se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. De la disolución resultante se evapora el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 6.780 g, 51%.

Peso molecular: 267.28 g/mol

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ 3.75 (t, 2H, CH₂OSiEt₂ⁱPr), 3.50 (t, 2H, CH₂-Br), 2.02 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 0.96 (m, 12H, OSi(CH₂CH₃)₂(CH(CH₃)₂), 0.59 (c, 4H, OSi(CH₂CH₃)₂ⁱPr).

Preparación de **BrCH₂CH₂CH₂OSiMe₂^tBu**

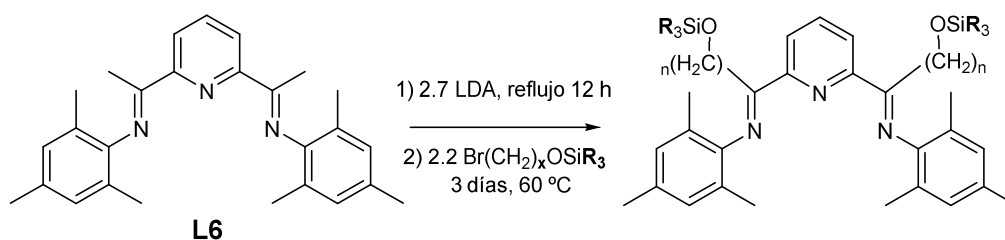
Sobre una disolución de 3-Bromopropanol (7.55 g, 50 mmol) y NEt₃ (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH₂Cl₂, agitada a la t.a. se añaden 7.8 g (50.1 mmol) de ClSiMe₂^tBu y una pequeña cantidad de DMAP. La mezcla se agita durante 24 h a la t.a., observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al HCl·NEt₃, que se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. De la disolución resultante se evapora el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 7.340 g, 58%

Peso molecular: 253.25 g/mol

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 400 MHz): δ 3.70 (t, 2H, CH₂OSiMe₂^tBu), 3.49 (t, 2H, CH₂-Br), 2.00 (q, 2H, CH₂CH₂CH₂), 0.86 (s, 9H, OSiMe₂^tBu), 0.04 (s, 6H, OSiMe₂^tBu);

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75 MHz): δ 60.6 (CH₂OSiMe₂^tBu), 35.8 (CH₂CH₂CH₂), 30.9 (CH₂-Br), 26.2 (OSiMe₂^tBu), 18.6 (C_q), -5.1 (OSiMe₂^tBu).

b) Preparación de ligandos BIP



| x | n | R | α -R | Lig. |
|---|---|---------------------------------|--|------------|
| 2 | 3 | Me ₃ | (CH ₂) ₃ OSiMe ₃ | L32 |
| 2 | 3 | Et ₃ | (CH ₂) ₃ OSiEt ₃ | L33 |
| 2 | 3 | Me ₂ ^t Bu | (CH ₂) ₃ OSiMe ₂ ^t Bu | L34 |
| 3 | 4 | Et ₂ ⁱ Pr | (CH ₂) ₄ OSiEt ₂ ⁱ Pr | L35 |
| 3 | 4 | Me ₂ ^t Bu | (CH ₂) ₄ OSiMe ₂ ^t Bu | L36 |

Preparación de **L34**

Sobre una disolución de 1.54 ml (11.0 mmol) de NHⁱPr₂ en 30 ml de THF, enfriados a -78°C, se adicionan 6.41 ml (10.9 mmol) de una disolución 1.7 M de ⁿBuLi en pentano. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 1 h a la t.a. Tras este tiempo dicha disolución se añade gota a gota sobre 1.590 g (4 mmol) del ligando **L6** disuelto en THF, cambiando el color hacia rojo oscuro. La mezcla se calienta a reflujo durante 12 h, tornándose muy oscura, y a continuación se añaden 1.67 ml (8.8 mmol) de BrCH₂CH₂OSiMe₂^tBu. Se continúa la agitación durante 3 días a 60°C cambiando el color hacia rojo oscuro. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 40 ml de hexano. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, y a continuación se calienta durante una noche a 70°C a vacío para eliminar los volátiles, obteniéndose el producto como un aceite de color rojo. Rdto: 2.630 g, 92%.

L34 Peso molecular: 714.18 g/mol

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 500 MHz): δ 8.37 (d, 2H, 3-CH_(py)), 7.87 (t, 1H, 4-CH_(py)), 6.85 (s, 4H, *m*-CH_(ar)), 3.47 (t, 4H, CH₂OSiMe₂^tBu), 2.69 (m, 4H, CH₂CH₂C=N), 2.26 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.01 (s, 12H, *o*-CH₃), 1.63 (m, 4H, CH₂CH₂C=N), 0.74 (s, 18 H, OSiMe₂^tBu), -0.12 (s, 12H, OSiMe₂^tBu);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 170.3 ($\text{C}=\text{N}$), 154.9 ($\text{C}_{(\text{py})}$), 145.8 ($\text{C}_{(\text{ar})}-\text{N}$), 137.0 ($p\text{-C}_{(\text{ar})}$), 132.1 ($o\text{-C}_{(\text{ar})}$), 128.7 ($\text{CH}_{(\text{ar})}$), 125.0 ($3\text{-CH}_{(\text{py})}$), 122.8 ($4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 63.1 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 26.7 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 25.8 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 20.7 ($p\text{-CH}_3$), 18.1 ($o\text{-CH}_3$), -5.4 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$).

Preparación de **L32**

Mediante un procedimiento análogo al anterior se preparó el derivado **L32** partiendo de 2 mmoles de ligando y del compuesto $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{OSiMe}_3$. Este compuesto se obtiene con un grado de pureza inferior a los derivados anteriores Rdto: 0.94 g, 75%.

L32 Peso molecular: 630.02 g/mol

RMN de ^1H : (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.36 (d, 2H, $3\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.86 (s, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 3.44 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), 2.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.27 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.02 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.64 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), -0.06 (s, 18H, OSiMe_3).

Preparación de **L33**

La preparación de **L33** se realiza de manera análoga al **L34**, partiendo del compuesto $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{OSiEt}_3$. Rdto: 2.470 g, 86%.

L33 Peso molecular: 714.18 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.37 (d, 2H, $3\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $4\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.85 (s, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 3.46 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$), 2.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.27 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.66 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 0.81 (t, 18 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.44 (c, 12H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 170.3 ($\text{C}=\text{N}$), 154.9 ($\text{C}_{(\text{py})}$), 145.8 ($\text{C}_{(\text{ar})}-\text{N}$), 137.0 ($p\text{-C}_{(\text{ar})}$), 132.1 ($o\text{-C}_{(\text{ar})}$), 128.6 ($\text{CH}_{(\text{ar})}$), 125.1 ($3\text{-CH}_{(\text{py})}$), 122.8 ($p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 62.9 ($\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$), 30.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 26.6 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 20.7 ($p\text{-CH}_3$), 18.1 ($o\text{-CH}_3$), 6.7 ($\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 4.3 ($\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

Preparación de **L35**

Mediante un procedimiento análogo al de la preparación de **L34** se preparó el derivado **L35** partiendo del compuesto $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$. Rdto: 2.500 g, 81%.

L35 Peso molecular: 770.29 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.37 (d, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 6.87 (s, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 3.43 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$), 2.69 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.28 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.03 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.44 (m, 8H, CH_2CH_2), 0.89 (m, 24 H, $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$), 0.51 (c, 8H, $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr})$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 170.8 (C=N), 155.2 ($\text{C}_{(\text{py})}$), 146.0 ($\text{C}_{(\text{ar})\text{-N}}$), 137.2 ($p\text{-C}_{(\text{ar})}$), 132.3 ($o\text{-C}_{(\text{ar})}$), 128.9 ($\text{CH}_{(\text{ar})}$), 125.4 (3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 123.0 (4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 62.7 ($\text{CH}_2\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$), 33.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 23.5 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 21.0 ($p\text{-CH}_3$), 18.4 $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr})$, 18.1 $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr})$, 17.5 ($o\text{-CH}_3$), 12.97 ($\text{OSi}(\text{Et})_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 3.3 $\text{OSi}(\text{Et})_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$.

Preparación de **L36**

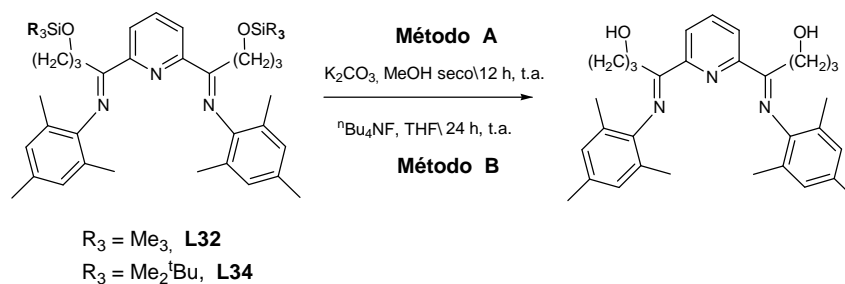
La preparación de **L36** se realiza de manera análoga a la de **L34** partiendo del compuesto $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$. Rdto: 2.170 g, 74 %

L36 Peso molecular: 742.24 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.38 (d, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 6.87 (s, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 3.41 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 2.69 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.29 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.03 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.63 (m, 8H, CH_2CH_2), 0.80 (s, 18 H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), -0.07 (s, 12H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 170.9 (C=N), 155.2 ($\text{C}_{(\text{py})}$), 146.1 ($\text{C}_{(\text{ar})\text{-N}}$), 137.3 ($p\text{-C}_{(\text{ar})}$), 132.3 ($o\text{-C}_{(\text{ar})}$), 128.9 ($\text{CH}_{(\text{ar})}$), 125.4 (3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 123.1 (4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 62.9 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 33.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 23.5 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 21.0 ($p\text{-CH}_3$), 18.5 ($o\text{-CH}_3$), -5.1 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$).

c) Desprotección de L32 y L34 para preparar L37



Preparación de L37

Método A.²¹

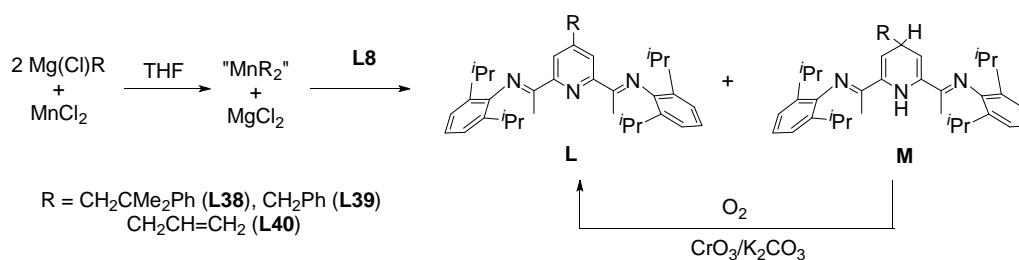
Sobre 0.600 g (0.95 mmol) del compuesto **L32** se añaden 20 ml de MeOH seco y 15 mg de K_2CO_3 . La mezcla de color marrón, se agita a la t.a. durante toda la noche. Durante este tiempo el color de la mezcla cambia a verde. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 20 ml de C_6H_6 seco. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, quedando un sólido amarillo, el cual se vuelve a extraer con 10 ml de hexano y se seca bajo vacío, aislándose el compuesto **L37** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.265 g, 57%.

Método B.²²

Sobre 10 ml (2 mmol) de una disolución 0.2 M en THF del compuesto **L34** se añaden 10 ml (10 mmol) de una disolución 1 M de tBu_4NF en THF. La mezcla de color marrón oscuro se agita a la t.a. durante 2 días. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 100 ml de una disolución saturada de $NaHCO_3$. El producto se extrae tres veces con éter dietílico (3 x 40 ml respectivamente) y se separan las fases. Las fases orgánicas se juntan y se secan sobre $MgSO_4$ anhidro, la suspensión se filtra y el disolvente se elimina bajo presión reducida. El residuo resultante se cromatografía en columna con una mezcla hexano-acetato de etilo (2:1), aislándose **L37** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.313 g, 32 %.

L37. Peso molecular: 485.66 g/mol

RMN de 1H : ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ 8.41 (d, 2H, 3- $CH_{(py)}$), 7.90 (t, 1H, 4- $CH_{(py)}$), 6.86 (s, 4H, $m-CH_{(ar)}$), 3.50 (t, 4H, CH_2OH), 2.74 (m, 4H, $CH_2CH_2C=N$), 2.27 (s, 6H, $p-CH_3$), 2.01 (s, 12H, $o-CH_3$), 1.69 (m, 4H, $CH_2CH_2C=N$). La señal de OH no se observa.

[III].2.5. Modificación del anillo central de los ligandos BIP

| Lig | R | Rto (%) | M |
|-----|-------------------------------------|---------|-----|
| L38 | CH ₂ CMe ₂ Ph | 71 | M38 |
| L39 | CH ₂ Ph | 81 | M39 |
| L40 | CH ₂ CH=CH ₂ | 72 | M40 |

Preparación de L38

Sobre una suspensión de MnCl₂ (187 mg, 1.48 mmol) en 20 ml de THF a -78 °C, se añaden 2.4 ml de una disolución 1.3 M en Et₂O de Mg(Cl)CH₂CMe₂Ph (3.1 mmol). La mezcla de reacción, cuyo color pasa del rosado a verde pálido, se mantuvo bajo agitación a esta temperatura durante 10 minutos, dejandola alcanzar la t.a. de una forma gradual. Su color cambió hasta adoptar un tono marrón. Tras 10-15 min a t.a. la mezcla de reacción se tornó marrón pálido y fue transferida sobre una suspensión del ligando **L8** (580 mg, 1.19 mmol) en hexano a -78 °C. La mezcla resultante cambió a marrón oscuro instantáneamente y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 10 min. Se retiró el baño y se dejó que la mezcla alcanzara la t.a de forma progresiva, observándose que el color evolucionaba de marrón oscuro a púrpura tras 90 min. Tras este tiempo, se añadió un exceso (8-10 ml) de MeOH. Los componentes volátiles de la mezcla fueron eliminados bajo vacío y el aceite anaranjado resultante se extrajo con 3 x 25 ml de hexano y 2 x 20 ml de tolueno. El aceite naranja obtenido al evaporar la disolución fue identificado como una mezcla 1:2 de **L** y **M**. La mezcla aceitosa fue redisolta en THF, y la disolución se agitó al aire con una cantidad catalítica de CrO₃ (10 mg, 10 mol %) y 1.5 g de K₂CO₃ durante 1 h a t.a. El disolvente y los volátiles fueron eliminado bajo vacío y el ligando **L38** fue extraído en hexano (2x 15 ml). Se aisló como un sólido amarillo después de filtrar y evaporar el disolvente. Rdto: 0.52 g. 71 %.

L38. Peso molecular: 613,93 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1641, 1590, 1553 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.17 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.22 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.65 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 2.89 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 7.13-7.02 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.22-7.16 (m, 5H, $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 8.22 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 75 MHz): δ 16.9 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 23.0, 23.2 (CHMe_2), 26.9 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 28.4 (CHMe_2), 38.3 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 49.9 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 123.2 (*m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 123.9 (*p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 124.3 (3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 125.8 (*p*- $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 125.9 (*o*- $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 128.0 (*m*- $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 135.6 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 146.8 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 147.2 (4- $\text{C}_{(\text{py})}$), 148.9 (s, $\text{C}_{(\text{ar})}$), 154.6 (2- $\text{C}_{(\text{py})}$), 166.8 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$).

Datos espectroscópicos de **M38**

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{H}-\text{N}) 3376 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) 1637, 1589, 1555 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 0.97 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.05 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.23 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.42 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.60 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.04 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 2.60 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 3.33 (m, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 4.71 (sa, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.14-6.95 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.47-7.13 (m, 5H, $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 8.17 (sa, NH);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 15.0 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 22.5, 22.6 (CHMe_2), 28.3 (CHMe_2), 28.8 (4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 29.4 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 37.2 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 55.2 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 106.4 (3- $\text{C}_{(\text{py})}$), 123.7 (*m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 123.8 (*p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 124.9 (2- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 125.1 (*p*- $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 125.5 (*o*- $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 128.0 (*m*- $\text{CH}_{(\text{ar})\text{Ph}}$), 136.5 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 146.3 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 149.4 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 159.5 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$).

Preparación de **L39**

Sobre una suspensión de MnCl_2 (150 mg, 1.19 mmol) en 20 ml de THF a $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 2.5 ml de una disolución de 0.97 M en Et_2O de $\text{Mg}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ph}$ (2,42 mmol). La mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 10 minutos. Se retiró el baño frío y se agitó durante 60 min más a la t.a. La mezcla resultante fue transferida sobre una suspensión del ligando **L8** (0.46 g, 0.95 mmol) en tolueno (30 ml) a -78°C . Los cambios de color fueron similares a los observados en la preparación del ligando

L38. Se retiró el baño y se dejó que la mezcla alcanzara la t.a. de forma progresiva. Tras este tiempo, se añadió un exceso (8-10 ml) de MeOH. Los componentes volátiles de la mezcla fueron eliminados bajo vacío obteniéndose un sólido amarillo (0.41 g, 92 %) compuesto principalmente del derivado de dihidropiridina **M38**. Una porción de 0.10 g del sólido fue disuelto en THF y la disolución agitada al aire junto con CrO₃ (10 mg, 10 mol %) y 1 g de K₂CO₃ durante 1 h a la t. a. Los volátiles fueron eliminados bajo presión reducida. El residuo fue extraído con 20 ml de hexano. Después de concentrar y enfriar, el ligando **L39** fue aislado como un sólido cristalino. Rdto: 0.09 g. 81 %.

L39. Peso molecular: 571,85 g/mol

IR (nujol, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1644, 1592, 1554 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ¹H (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ 1.15 (d, 12H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 1.17 (d, 12H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 2.29 (s, 6H, CH₃C=N), 2.91 (sept, 4H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 3.59 (s, 2H, CH₂(benc)), 6.90-7.12 (m, 6H, CH_(ar)), 7.21-7.19 (m, 5H, CH_{(ar)Ph}), 8.53 (s, 2H, 3-CH_(py)).

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 298 K, 75 MHz): δ 17.0 (CH₃C=N), 22.9, 22.6 (CHMe₂), 28.5 (CHMe₂), 41.2 (CH₂(benc)), 122.7 (CH_(ar)), 123.2 (CH_(ar)), 124.0 (3-CH_(py)), 126.4 (CH_(Ph)), 128.5 (CH_(ar)), 129.0 (CH_(ar)), 135.6 (C_(ar)), 146.7 (C_(ar)), 147.7 (2-C_(py)), 151.7 (C_(ar)), 155.6 (C_(ar)), 166.8 (CH₃C=N).

Datos espectroscópicos de **M39**

IR (nujol, cm⁻¹): $\nu(\text{H-N}) 3377 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) 1630, 1587, 1554 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ¹H (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ 1.08 (d, 12H, ³J_{HH}=6.5 Hz, CHMe₂), 1.12 (d, 12H, ³J_{HH}=7.0 Hz, CHMe₂), 1.65 (s, 6H, CH₃C=N), 2.82-2.74 (Señales superpuestas, 6H, CHMe₂ y CH₂(Ph)), 3.75 (m, 1H, 4-CH_(py)), 5.0 (d, ³J_{HH}=3.97 Hz, 2H, 3-CH_(py)), 7.11-7.21 (m, 11H, CH_(ar), CH_{(ar)benc}), 8.87 (s, 1H, NH_(py)).

RMN de ¹³C{¹H} **RMN de ¹³C{¹H}** (C₆D₆, 298 K, 100 MHz): δ 15.4 (CH₃C=N), 22.9, 23.3 (CHMe₂), 28.7 (CHMe₂), 28.8 (CHMe₂), 38.5 (4-CH_(py)), 46.3 (CH₂(benc)), 104.6 (3-CH_(py)), 123.4 (*m*-CH_(ar)), 124.2 (*p*-CH_(ar)), 126.4 (*p*-CH_{(ar)Ph}), 128.6 (*m*-CH_{(ar)Ph}), 129.7 (*o*-CH_{(ar)Ph}), 136.2 (*o*-C_(ar)), 136.3 (*o*-C_(ar)), 137.5 (2-C_(py)), 139.3 (C_{(ar)Ph}), 146.5 (C_(ar)), 159.7 (CH₃C=N).

Preparación de L40

Una suspensión de MnCl_2 (200 mg, 1.58 mmol) en 20 ml de THF fue enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, y 1.66 ml de una disolución 2M en THF (3.32 mmol) de cloruro de alilmagnesio fue añadida lentamente a la suspensión. Se retiró el baño frío, y se continuó la agitación durante 15 min. a $0\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación fue transferida sobre una suspensión del ligando **L8** en 20 ml de hexano agitada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. El baño frío se retiró transcurridos 10 min. Se continuó la agitación durante 50 min, y la suspensión púrpura oscura resultante fue tratada con 5 ml de MeOH. Se eliminaron los componentes volátiles bajo vacío, quedando un aceite de color marrón que fue extraído con hexano (3 x 30 ml). La evaporación de los extractos combinados dejó 470 mg (88%) de una espuma de color amarillo, compuesta casi exclusivamente por la dihidropiridina **M40**. Una porción de 0.10 g de este producto fue disuelto en THF, y esta disolución fue expuesta al aire y agitada durante 1 h con una cantidad catalítica de CrO_3 (10 mg, 10 mol %) y 1 g de K_2CO_3 a t.a. El disolvente y los volátiles fueron eliminados bajo presión reducida. La mezcla fue extraída con 20 ml de hexano. Tras filtrar y evaporar el disolvente se obtuvo el producto **L40** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.082 g. 72 %.

L40. Peso molecular: 521,79 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1644, 1592, 1554\text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ 1.14 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.6\text{ Hz}$, CHMe_2), 1.16 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9\text{ Hz}$, CHMe_2), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.76 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.6\text{ Hz}$, CHMe_2), 3.56 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.6\text{ Hz}$, CH_2), 5.18 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.05-5.99 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.17-7.04 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 8.30 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$).

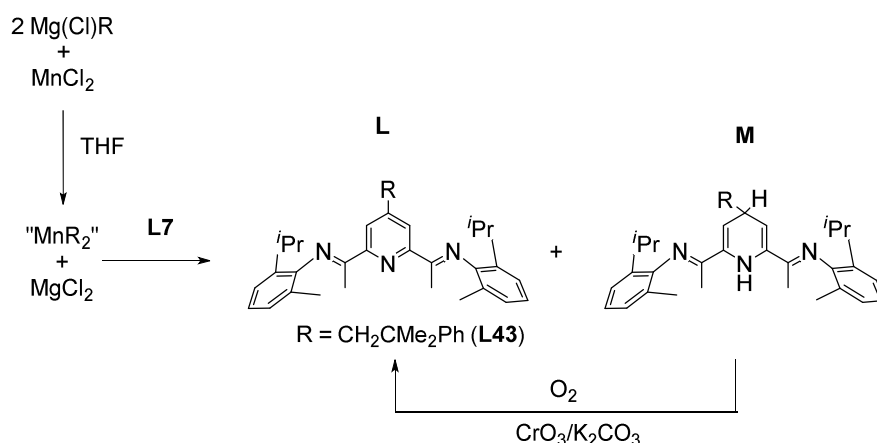
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 17.6 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 23.3, 22.5 (CHMe_2), 28.5 (s, CHMe_2), 40.1 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.7 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.6 (3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 123.3 (*m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 135.6 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.1 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 146.7 (4- $\text{C}_{(\text{py})}$), 150.5 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 155.6 (2- $\text{C}_{(\text{py})}$), 167.4 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$).

Datos espectroscópicos de **M40**

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{H-N})$ 3377 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=N})$ 1644, 1592, 1559 cm^{-1}

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 1.01 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.03 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.08 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.84 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C=N}$), 2.39 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz CH_2), 2.59 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 2.62 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 3.6 (m, 1H, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$) 5.10-5.11 (m, 2H, CH=CH_2), 5.13 (m, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 5.90 (m, 1H, CH=CH_2), 6.92-7.01 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 8.33 (sa, 1H, N-H).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 15.5 ($\text{CH}_3\text{C=N}$), 22.6 (CHMe_2), 23.1 (CHMe_2), 28.2 (CHMe_2), 35.6 (4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 43.9 ($\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 104.3 (3- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 116.6 ($\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 122.7 (*p*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 123.0 (2- $\text{C}_{(\text{py})}$), 123.3 (*m*- $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 135.7 ($\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 135.9 (*o*- $\text{C}_{(\text{ar})}$), 145.9 ($\text{C}_{(\text{ar})}$), 159.14 ($\text{CH}_3\text{C=N}$).

Preparación de **L43**

Sobre una suspensión de MnCl_2 (187 mg, 1.48 mmol) en 20 ml de THF a -78 $^\circ\text{C}$, se añaden 2.43 ml de una disolución 1.3 M de $\text{Mg}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ en Et_2O (3.16 mmol). El color de la mezcla de reacción cambió de rosado a verde pálido. Tras agitarla durante 10 minutos a la misma temperatura, se retiró el baño frío y se dejó alcanzar la t.a. de forma gradual. El color de la mezcla cambió un tono marrón. Se continuó la agitación durante 10-15 min a la t.a. El color final es marrón pálido. La mezcla, que contiene el

reactivo "Mn(CH₂CMe₂Ph)₂", fue transferida sobre una suspensión del ligando **L7** (580 mg, 1.19 mmol), agitada en THF a - 78°C. La mezcla resultante cambió a marrón oscuro instantáneamente. Se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 10 min. De nuevo se retira el baño y se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente de forma progresiva, observándose que el color evoluciona de marrón oscuro a púrpura tras 90 min. Al cabo de este tiempo, se añade un exceso (8-10 ml) de MeOH. Los componentes volátiles de la mezcla se eliminan bajo vacío y el aceite anaranjado resultante se extrae con 3 x 25 ml de hexano y 2 x 20 ml de tolueno, dejando un residuo sólido de color marrón pálido. La disolución se lleva a sequedad, resultando un aceite anaranjado (0.65 g, 89 %) que se identifica como una mezcla 1:2 de las correspondientes piridina y dihidropiridina (**L** y **M** en el esquema). El aceite se vuelve a disolver en THF, y la disolución se agitó al aire con una cantidad catalítica de CrO₃ (10 mg, 10 mol %) y 1.5 g de K₂CO₃ durante 1 h a t.a. El disolvente y los volátiles fueron eliminados bajo vacío y el ligando **L43** fue extraído en hexano (2x 15 ml). Se aisló como un sólido amarillo después de filtrar y evaporar el disolvente. Rdto: 0.52 g, 71 %.

L43. Peso molecular: 557.83 g/mol

IR (nujol, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1643, 1619, 1591, 1555 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ 1.10 (d, 6H, ³J_{HH}=5.4 Hz, CHMe₂), 1.14 (d, 6H ³J_{HH}=5.4 Hz, CHMe₂), 1.17 (s, 6H, CH₂CMe₂Ph), 1.95 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.24 (s, 6H, CH₃C=N), 2.72 (sept, 2H, ³J_{HH}=5.4 Hz, CHMe₂), 3.00 (s, 2H, CH₂CMe₂Ph), 6.99-7.28 (m, 11 H, CH_(ar) y CH_{(ar)Ph}), 7.95 (s, 2H, 3-CH_(py)).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75 MHz): δ 17.1 (CH₃C=N), 18.4 (*o*-CH₃), 23.1, 23.4 (CHMe₂), 28.5 (CH₂CMe₂Ph), 29.3 (CHMe₂), 39.1 (CH₂CMe₂Ph), 50.8 (CH₂CMe₂Ph), 123.4 (*m*-CH_(ar)), 124.2 (*p*-CH_(ar)), 125.3 (3-CH_(py)), 126.1 (*p*-CH_{(ar)Ph}), 127.9 (*o*-CH_{(ar)Ph}), 128.3 (*m*-CH_{(ar)Ph}), 136.6 (C_(ar)), 147.8 (C_(ar)), 147.9 (C_(py)), 148.9 (C_(ar)), 154.6 (C_(py)), 167.4 (CH₃C=N).

[III].3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y COBALTO BASADOS EN LIGADOS BIP.

[III].3.1. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP simétricamente sustituidos.

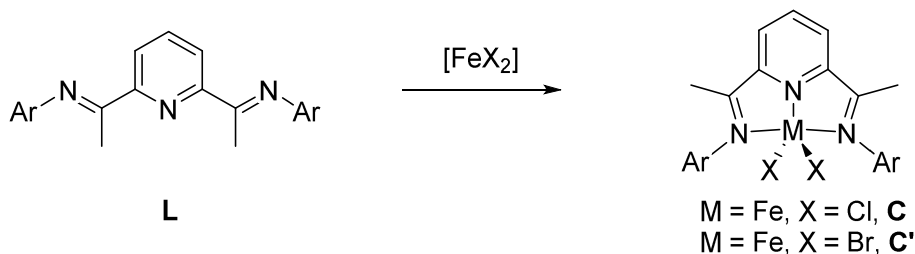


Tabla 5. Relación de complejos simétricos, rendimientos y pesos moleculares.

| Comp. | Lig.(L) | X | Ar | $[\text{FeX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b | PM (g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^(c) | Tabla RMN ^(d) |
|---|------------|----|----|---------------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------------------|--------------------------|
| C3 ^{9,10,11,12,15,} | L3 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.8 / 60 | 552.36 | I-1 | I-B |
| C4 ^{13,14} | L4 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 100 / 99 | 568.32 | I-1 | I-B |
| C5 ^{7,9,10,11,12,16,18} | L5 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 20 / 99 | 496.25 | I-1 | I-A |
| C6 ^{7,9,10,12,16} | L6 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2 / 90 | 608.47 | I-1 | I-A |
| C7 ^{10,11,12} | L7 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 4 / 81 | 552.36 | I-1 | I-B |
| C'7 | L7 | Br | | FeBr_2 | 2 / 71 | 641.26 | I-1 | I-B |
| C8 ^{7,9,10,12,15,16} | L8 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2 / 92 | 608.47 | I-1 | I-A |
| C9 | L9 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.4 / 60 | 537.09 | I-1 | I-B |
| C10 ^e | L10 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.8 / 60 | 692.63 | I-2 | I-B |
| C11 ^e | L11 | Cl | | -- | 28 / 99 | 565.14 | I-2 | I-B |
| C12 ^{17,18} | L12 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 5 / 80 | 527.29 | I-2 | I-A |
| C13 | L13 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 3 / 84 | 654.05 | I-2 | I-B |
| C14 | L14 | Cl | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.5 / 67 | 783.78 | I-2 | I-B |

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (d) Tabla datos de RMN de ^1H (e) Preparados también por el método plantilla (ver sección [III].3.6).

Procedimiento General.

Sobre una suspensión del precursor de Fe correspondiente (1 eq) en 20 ml de THF, se añade lentamente una disolución del ligando correspondiente (1.1 eq) en 10 ml de THF a la t.a. La mezcla cambia rápidamente de color amarillo claro a un color intenso, el cual varía dependiendo de la naturaleza del ligando. El rápido cambio de color se ve acompañado con la aparición de un precipitado del mismo color. Se agita 12 h. a la t.a. La mezcla se filtra, y el sólido obtenido se lava con 20 ml de eter dietílico y 20 ml de hexano y se seca bajo vacío. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 5.

*Preparación de **C4***

En un matraz se prepara una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (19.78 gramos, 99.5 mmoles) en 150 ml de THF. Aparte, se disuelven 48.57 gramos (110 mmoles) del ligando **L4** en 190 ml de THF. Se adiciona lentamente la disolución del ligando sobre el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla cambia rápidamente de color, al tiempo que precipita un sólido de color verde intenso. Se lava el matraz del ligando con 10 ml de THF que se adicionan a la mezcla de reacción. La mezcla se agita 24 h a la t.a. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava 3 veces con 150 ml de eter dietílico y se seca bajo vacío 2 días a t.a. y 24 horas a 40 °C. Rdto.: 99 %. Datos analíticos y espectroscópicos: véase Tabla 5.

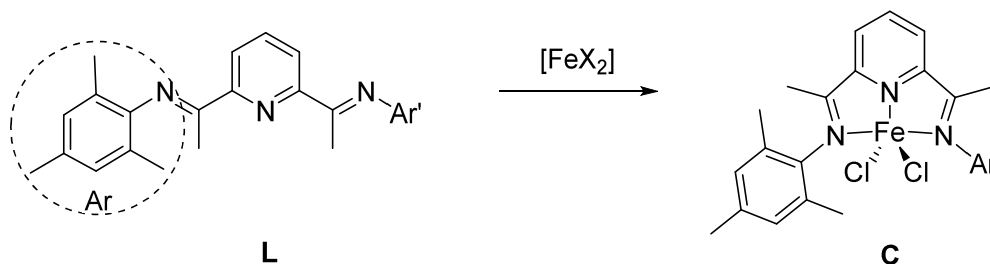
[III].3.2. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP no simétricos con Ar Ar' *

Tabla 6. Relación de complejos no simétricos, rendimientos y pesos moleculares.

| Comp. | Lig.(L) | Ar' | $[\text{FeX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b | PM (g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^(c) | Tabla RMN ^(d) |
|-------------------|---------|-----|---------------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------------------|--------------------------|
| C17 | L17 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.4 / 93 | 496.25 | I-2 | I-D |
| C18 | L18 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.8 / 78 | 510.28 | I-2 | I-D |
| C19 | L19 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2 / 90 | 536.32 | I-2 | I-D |
| C20 | L20 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.4 / 77 | 532.29 | I-2 | I-D |
| C21 | L21 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 2.5 / 91 | 546.31 | I-3 | I-D |
| C22 | L22 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.8 / 60 | 524.31 | I-3 | I-D |
| C23 | L23 | | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1 / 82 | 558.32 | I-3 | I-D |
| C24 | (e) | | (e) | 1.3 / 35 | 550.22 | I-3 | I-D |
| C25 | (e) | | (e) | 0.5 / 36 | 510.28 | I-3 | I-D |
| C26 | (e) | | (e) | | | | |
| C41 | (e) | | (e) | 1.6 / 80 | 608.47 | I-3 | I-D |
| C42 ^{*e} | (e) | | (e) | 0.8 / 23 | | I-3 | I-D |

(*) Ar = mesitilo en todos los casos excepto **C42**, en el que es 2,6-diisopropilfenilo. (a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (d) Tabla datos de RMN de ^1H . (e) Preparado por el método plantilla (ver sección [III].3.7).

Procedimiento general

Sobre una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 eq) en 20 ml de THF, se añade lentamente una disolución del ligando correspondiente (1.1 eq) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color amarillo claro a un color intenso. Este cambio de color se ve acompañado con la aparición de un precipitado del mismo color. Se agita 24 h. a la t.a. La mezcla se filtra, y el sólido obtenido se lava con

10 ml de hexano y se seca bajo vacío. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 6.

[III].3.3. Complejos FeX₂(BIP) con ligandos BIP que presentan sustituyentes α-imino distintos de Me.

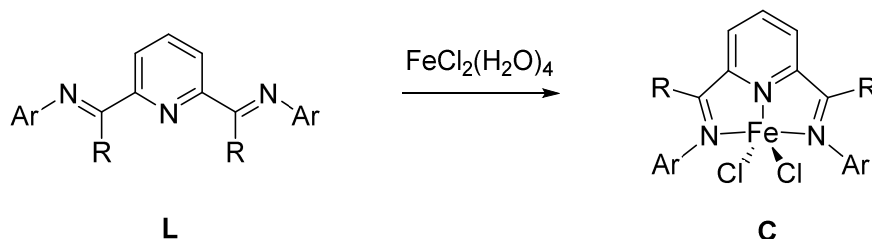


Tabla 7. Relación de complejos con R Me, rendimientos y pesos moleculares.

| Comp. | Lig.(L) | R | Ar | Esc. /Rto. ^a | PM(g/mol) | Tabla Anal. Y Espec. ^b | Tabla RMN ^c |
|------------------------|------------|--------------|----|-------------------------|-----------|-----------------------------------|------------------------|
| C27 | L27 | H | | 0.7 / 79 | 524.31 | I-4 | I-E |
| C28^d | L28 | <i>n</i> -Bu | | 6.0 / 98 | 652.48 | I-4 | I-E |
| C29 | L29 | <i>n</i> -Bu | | 1.5 / 77 | 636.52 | I-4 | I-E |
| C30 | L30 | <i>n</i> -Bu | | 1.0 / 65 | 692.63 | I-4 | I-E |

(a) Escala (mmol) / Rendimiento (%). (b) Datos de análisis, μ_{eff} (m. B.), UV-Vis (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹). (c) Tabla de datos de RMN de ¹H. (d) Preparado también por el método plantilla (ver sección [III].3.6).

Procedimiento General

Sobre una suspensión de FeCl₂ 4H₂O en 25 - 50 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del ligando (1.1 equivalentes) en 35 - 50 ml de THF a la t.a. El color de la mezcla cambia inmediatamente a verde intenso. Se continúa la agitación durante 24 h y la mezcla se filtra para eliminar el FeCl₂ que no ha reaccionado. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 20 ml de hexano y se agita durante 10 min, observándose la aparición de un precipitado de color verde o azul. La suspensión se filtra y el sólido se seca bajo vacío. Los compuestos **C28** y **C29** se han obtenido en forma de 2 isómeros en proporción 60:40 y 50:50, respectivamente. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 7.

[III].3.4. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino funcionalizados.

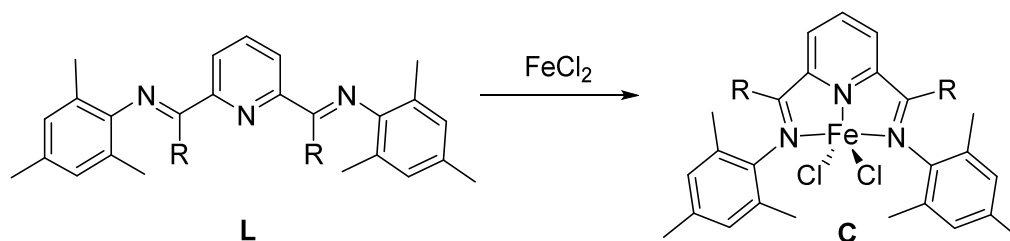


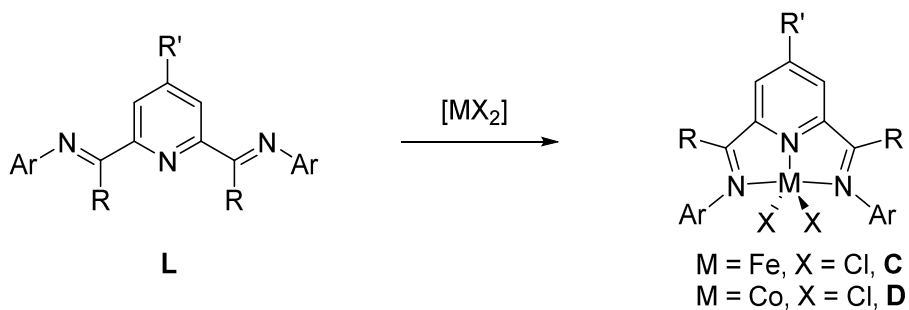
Tabla 8. Relación de complejos, rendimientos y pesos moleculares

| Comp. | Lig.(L) | R | Esc. /Rto. ^a | PM(g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^b | Tabla RMN ^c |
|------------|------------|---|----------------------------|-----------|--------------------------------------|---------------------------|
| C33 | L33 | (CH ₂) ₃ OSiEt ₃ | 3.4 / 71 | 840.93 | I-4 | I-F |
| C34 | L34 | (CH ₂) ₃ OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu | 1.8 / 84 | 840.93 | I-4 | I-F |
| C35 | L35 | (CH ₂) ₄ OSiEt ₂ - <i>i</i> -Pr | 2.5 / 83 | 770.29 | I-4 | I-F |
| C36 | L36 | (CH ₂) ₄ OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu | 0.5/ 58 | 742.24 | I-4 | I-F |
| C37 | L37 | (CH ₂) ₃ OH | 2.5 / 61 | 611.18 | I-4 | I-F |

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹). (c) Tabla datos de RMN de ¹H

Procedimiento General

Sobre FeCl₂ anhidro, se añade gota a gota una disolución que contiene el ligando correspondiente (1 equiv) en 20 - 40 ml de THF a la t.a. El color de la mezcla cambia inmediatamente a verde intenso. Se agita a dicha temperatura durante 24 h y la mezcla se filtra para eliminar el FeCl₂ que no ha reaccionado. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 20 ml de hexano y se agita durante 10 min, observándose la aparición de un precipitado de color verde. La suspensión se filtra y el sólido se seca bajo vacío. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 8.

[III].3.5. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP modificados en el anillo central de piridina.

Tabla 9. Relación de complejos, rendimientos y pesos moleculares

| Comp. | L | Ar | R' | $[\text{MX}_2]^a$ | Esc. /Rto. ^b | PM (g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^c | Tabla RMN ^d |
|-----------------------|------------|----|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|-----------------------------------|------------------------|
| C8 | L8 | | H | | <i>Véase Tabla 5</i> | | I-1 | I-A |
| C38 | L38 | | $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.2 / 85 | 740.67 | I-5 | I-G |
| C39 | L39 | | CH_2Ph | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 1.0 / 45 | 698.59 | I-5 | I-G |
| C40 | L40 | | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | 0.8 / 40 | 648.53 | I-5 | I-G |
| C43 | L43 | | $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ | $\text{FeCl}_2(\text{DME})$ | 0.6/50 | 712,67 | I-5 | I-H |
| D8⁹ | L8 | | H | CoCl_2 | 3.1 / 91 | 611.55 | I-5 | I-A |
| D38 | L38 | | $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ | CoCl_2 | 1.0 / 58 | 743.76 | I-5 | I-G |
| D39 | L39 | | CH_2Ph | CoCl_2 | 0.8 / 46 | 701.68 | I-5 | I-G |
| D40 | L40 | | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | CoCl_2 | 0.9 / 54 | 651.62 | I-5 | I-G |

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (d) Tabla datos de RMN de ^1H

Preparación de C38, C39, C40

Sobre una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 eq) en 10 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del ligando **BIP** correspondiente (1.1 eq), en 10 ml de THF a t.a. La mezcla cambia rápidamente de color, y precipita un sólido de color intenso. Se agita 12 h a t.a. La mezcla se filtra, y el sólido obtenido se lava con 10 ml de eter dietílico y 10 ml de hexano y se seca bajo vacío. En el caso del compuesto **C40**, la reacción se lleva a cabo en eter dietílico para que precipite directamente en el medio de reacción. La mezcla se filtra y el sólido se lava con 10 ml de eter dietílico y 10 ml de hexano, y seguidamente el producto azul se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 . La disolución resultante se filtra por celita y se lleva a sequedad durante 12 horas. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase la Tabla 9.

Preparación de C43

Sobre una suspensión de color blanco de FeCl_2 (dme) (96 mg, 0.57 mmol) en 10 ml de hexano, se añade gota a gota una disolución amarilla del ligando **L43** (349.74 mg, 0.63 mmol), en 10 ml de hexano a t.a. La mezcla cambia lentamente a color verde, y al cabo de las horas torna a azul intenso. Se agita 12 h a la misma temperatura. Se elimina el disolvente de la mezcla bajo vacío. El producto se extrae con 20 ml de CH_2Cl_2 . Se elimina el CH_2Cl_2 de la disolución bajo vacío, el residuo se lava con dietil éter (2 x 20 ml) y hexano (2 x 20 ml). El producto azul se recrystaliza de una mezcla CH_2Cl_2 /hexano en proporción 4/1 y precipita con pureza analítica tras 15 días a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (45.5 mg). De las aguas madres, se obtiene una segunda fracción de producto (145.5 mg). Rdto: (191 mg) 50 %. El espectro de RMN de ^1H de este producto corresponde a una mezcla 1:1 de los isómeros *anti* y *syn*. Por recrystalización desde una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:1 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo una muestra que contenía principalmente el isómero *syn* (**C43s**), véase la Tabla 9.

Preparación de D8

Sobre una suspensión de color azul de CoCl_2 (0.129 g, 1 mmol) en 10 ml de THF, se añade lentamente una disolución del ligando **L8** (0.53 g, 1.1 mmol) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color azul claro a naranja oscuro, y el sólido azul va desapareciendo hasta que se disuelve. A medida que pasa el tiempo, va apareciendo un precipitado marrón. Se agita 12 h. a la temperatura ambiente. La mezcla se filtra, y el sólido obtenido se lava con 3 x 20 ml de hexano y se seca bajo vacío. Los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto, se recogen en la Tabla 9.

Preparación de D38, D39 y D40

Sobre una suspensión de CoCl_2 (1 eq) en 10 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del derivado piridina-diimina correspondiente (1.1 eq), en 10 ml de THF a t.a. La mezcla cambia rápidamente de color, que se ve acompañado por la aparición de un precipitado de color marrón. Se agita 24 h a t.a. La mezcla se filtra, y el sólido obtenido se lava con 10 ml de hexano y se seca bajo vacío. En el caso del compuesto **D40**, la reacción se lleva a cabo en eter dietílico para que precipite directamente en el medio de reacción. La mezcla se filtra y el sólido se lava con 10 ml de eter dietílico y 10 ml de hexano, y seguidamente el compuesto **D40** azul se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 . La disolución resultante se filtra por celita y se lleva a sequedad durante 12 horas. Los datos analíticos y espectroscópicos de estos compuestos se recogen en la Tabla 9.

[III].3.6. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura simétrica por métodos “plantilla”

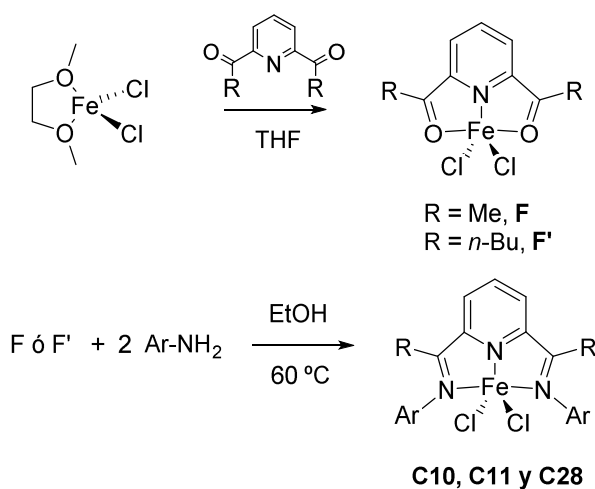


Tabla 10. Relación de complejos simétricos preparados por método plantilla, rendimientos y pesos moleculares

| Comp. | R | Ar | Esc. /Rto. ^a | PM (g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^b | Tabla RMN ^c |
|------------|--------------|----|-------------------------|------------|-----------------------------------|------------------------|
| C10 | Me | | 4.1 / 10 | 537.09 | I-2 | I-B |
| C11 | Me | | 107.1 / 90 | 565.14 | I-2 | I-B |
| C28 | <i>n</i> -Bu | | 5.7 / 77 | 568.32 | I-4 | I-E |

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (c) Tabla datos de RMN de ^1H .

*Preparados también a partir de los ligandos **L10**, **L11** y **L28**

Preparación de **F**

En la cámara seca, se pesan 23.54 g. (140 mmoles) de FeCl_2 (dme). Una vez fuera el matraz de la cámara seca, se suspende el sólido blanco en 120 ml de CH_2Cl_2 y se adicionan 27.4 g (168 mmol) de 2,6-diacetilpiridina disueltos en 80 ml de CH_2Cl_2 , adquiriendo la mezcla un color morado. La mezcla se agita durante 24 horas, y transcurrido este tiempo se deja decantar, se filtra y el producto morado resultante se lava con 2 x 100 ml de CH_2Cl_2 . Una vez filtrado, el producto se seca bajo vacío durante 2 días y se guarda en la cámara seca. Rdto: 30.94 g, 76.5 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para **F**:

Peso molecular: 289.92 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (MeOH), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : No ofrece información

*Preparación de **F'***

Sobre 1.4 g (6.4 mmol) de FeCl_2 (dme) suspendidos en 20 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del ligando (2.02 g, 7 mmol) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. El color de la mezcla cambia inmediatamente a violeta intenso. Se continúa la agitación durante 3 días y la mezcla se filtra para eliminar el FeCl_2 que no ha reaccionado. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se lava con eter y hexano. La mezcla se filtra y el sólido se seca bajo vacío. Rdto: 1.24 g, 52 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para **F'**:

F': Peso molecular: 374.08 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (MeOH), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : Espectros en CD_2Cl_2 poco informativos.

*Preparación de **C10***

Se adicionan 0.6 ml de la 2-cloro-6-metil anilina (4.1 mmol) sobre una suspensión de **F** (0.345 g, 1.2 mmol) en 20 ml de EtOH. La mezcla se calienta a 60 °C durante 48 h. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se filtra y el sólido de color azul resultante se lava con 30 ml de eter dietílico, 20 ml de EtOH y 20 ml de hexano. Rdto 0.055 g, 10 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 10.

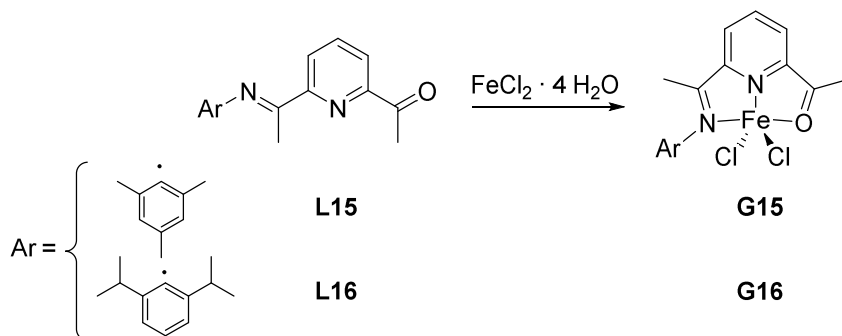
Preparación de C11

En un matraz se pesan 30.94 g (107.1 mmol) de **F** almacenado bajo atmósfera inerte. Se añaden 100 ml de EtOH previamente desoxigenado. La 2-cloro-4,6-dimetil anilina (166.68 g, 1071.0 mmol) se tritura previamente en un mortero y se pasa a un matraz, en el que se desoxigena. Esta anilina se disuelve en 200 ml de EtOH (se calienta si hace falta) y se adiciona sobre el compuesto **F** a t.a. La mezcla se agita a 85 °C durante 36 horas, tras las cuales se enfría y se decanta. Parte del líquido se separa primero y el resto se filtra. El sólido se lava primero con 150 ml de EtOH, y 2 x 100 ml de eter dietílico. Se seca durante 2 días homogeneizando el sólido de vez en cuando. Rdto. 54.17 g, 90 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 10.

Preparación de C28

Se adicionan 0.9 g de la 2 metil-naftilanilina (5.7 mmol) sobre una suspensión rojiza de **F'** (0.54 g, 1.44 mmol) en 20 ml de EtOH. La mezcla se calienta a 45 °C durante 7 días. Transcurrido ese tiempo, la mezcla de color verde se lleva a sequedad y el sólido de color verde resultante se lava con 3x30 ml de eter dietílico, y se seca bajo vacío. Rdto 0.73 g, 77 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 10.

[III].3.7. Síntesis de complejos FeCl₂(BIP) con estructura no simétrica por métodos “plantilla”



Preparación de G15

Sobre una suspensión de FeCl₂ 4H₂O (9.08 g, 45.7 mmol) en 100 ml de THF, se añade gota a gota una disolución de **L15** (13.24 g, 47.22 mmol) en 130 ml de THF, agitada a la t.a. La mezcla tiene un color azul oscuro y se observa la formación de un precipitado del mismo color. Tras agitar toda la noche a la t.a., la mezcla se filtra y el sólido obtenido se lava con 100 ml de eter y 100 ml de hexano y se seca bajo vacío durante 48 horas. Rdto 18.5 g, 99 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para **G15**:

G15 Peso molecular: 407.12 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂ Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹): Tabla I-6

RMN de ¹H: Tabla I-C

Preparación de G16

Sobre una suspensión de FeCl₂ 4H₂O (0.129 g, 0.65 mmol) en 10 ml de THF, se añade lentamente una disolución de **L16** (0.24 g., 0.74 mmol) en 10 ml de THF a la t.a. La mezcla cambia rápidamente de color amarillo claro a un color azul intenso. El rápido cambio de color se ve acompañado con la aparición de un precipitado del mismo color. Se agita 12 h. a la t.a. La mezcla se filtra, y el sólido obtenido se lava con 20 ml de eter dietílico y 20 ml de hexano y se seca bajo vacío. Rdto 99% 0.291 g.

Datos analíticos y espectroscópicos para **G15**:

G16 Peso molecular: 449.19 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : Tabla I-C

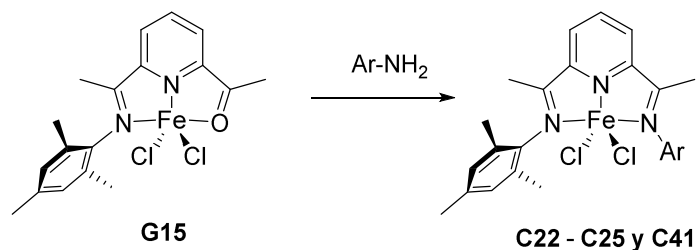


Tabla 11. Relación de complejos no simétricos preparados por método plantilla, rendimientos y pesos moleculares

| Comp. | Ar | Esc. /Rto. ^a | PM (g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^b | Tabla RMN ^c |
|------------|----|-------------------------|------------|-----------------------------------|------------------------|
| C22 | | 51/ 97 | 524.31 | I-3 | I-D |
| C23 | | 1 / 82 | 558.32 | I-3 | I-D |
| C24 | | 1.3 / 35 | 550.23 | I-3 | I-D |
| C25 | | 0.7 /36 | 510.28 | I-3 | I-D |
| C41 | | 1.96 / 80 | 608.13 | I-3 | I-D |

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (c) Tabla datos de RMN de ^1H .

Preparación de **C22**

Sobre una suspensión de **G15** (20.8 g, 51 mmol) en 150 ml de clorobenceno seco, se añaden 14.89 ml (102 mmol) de la 2-ⁱPr-anilina. La mezcla se agita 6 días a 55 °C. Tras este tiempo se separa la fase líquida, y el sólido azul se lava con 2 x 50 ml de eter dietílico y 50 ml de hexano, se vuelve a filtrar, y se seca bajo vacío durante 3 días. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de C23

Sobre una disolución del **G15** (0.407 g, 1 mmol) en 25 ml de 1,2-dicloroetano, se añade gota a gota una disolución de 2-aminobifenilo (0.338 g, 2 mmol) en 10 ml del mismo disolvente. La mezcla de color verde oscuro, se agita 3 días a la temperatura ambiente, y 2 días a 40 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava con 15 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de C24

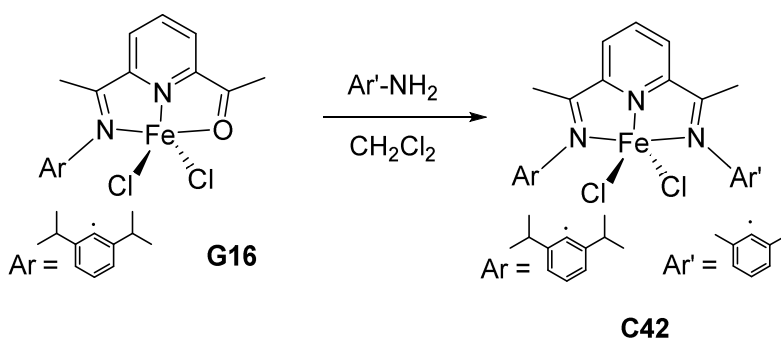
Sobre una disolución del **G15** (0.524 g, 1.3 mmol) en 15 ml de diclorometano, se añade gota a gota la 2-trifluorometilanilina (0.82 ml, 6.5 mmol). La mezcla de color verde oscuro, se agita 2 días a 60 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido azul resultante se lava con 15 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de C25

Sobre una disolución del **G15** (0.284 g, 0.7 mmol) en 30 ml de diclorometano, se añade gota a gota la 2,5-dimetilanilina (0.62 ml, 5 mmol). La mezcla de color verde oscuro, se agita 3 días a la t.a., y 2 días a 40 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava con 15 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de **C41**

Sobre una disolución del **G15** (0.800 g, 1.96 mmol) en 35 ml de diclorometano, se añade gota a gota una disolución de la 2-iodoanilina (0.861 g, 3.93 mmol) en 20 ml del mismo disolvente. La mezcla de color verde oscuro, se agita 3 días 55 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava con 2 x 15 ml de éter dietílico y 2 x 15 ml de hexano, se filtra, y se seca bajo vacío. Rdto: 0.950 g, 80 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de **C42**

Sobre una disolución del **G16** (0.351 g, 0.78 mmol) en 10 ml de 1,2-diclorometano, se añade gota a gota la 2,6 dimetil anilina (0.9 ml, 7.8 mmol). La mezcla de color azul, se agita 3 días a 55 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava con 2 x 20 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Rdto: 0.100 g, 23%.

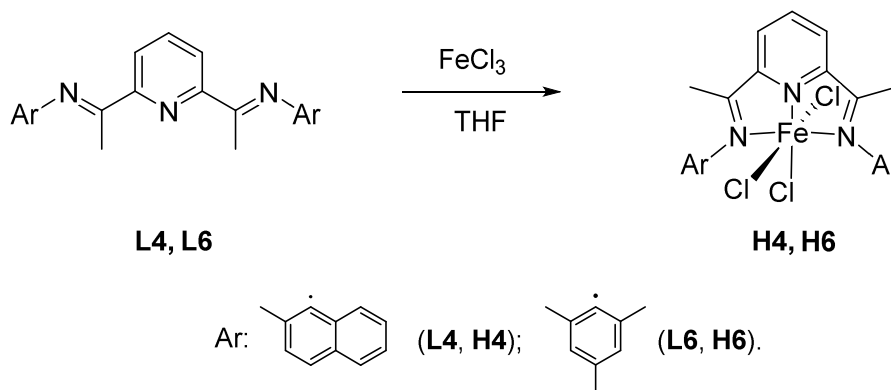
Datos analíticos y espectroscópicos para **C42**:

C42 Peso molecular: 552.36 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-3

RMN de ^1H : Tabla I-D

[III].3.8. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP: Síntesis de complejos FeCl₃(BIP)



Preparación de H4

Sobre 0.648 g (4 mmol) de FeCl₃ anhidro en 20 ml de THF, se adiciona una disolución del ligando **L4** (1.980 g, 4.5 mmol) en 15 ml de THF. La mezcla de color marrón oscuro se deja agitando durante 12 horas. Tras este tiempo se filtra la suspensión y el sólido se lava 3 x 20 ml de éter. El producto de color marrón oscuro se seca bajo vacío. Rdto. 2.050 g, 85 %

H4 Peso molecular: 603.77 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹): Tabla I-6

Preparación de H6

Sobre 0.85 g (5.2 mmol) de FeCl₃ anhidro en 20 ml de THF, se adiciona una disolución del ligando **L6** (2.25 g, 5.7 mmol) en 15 ml de THF. La mezcla de color marrón oscuro se deja agitando durante 3 horas. Tras este tiempo la suspensión se filtra y el sólido se lava con 2 x 30 ml de éter. El producto de color marrón oscuro se seca bajo vacío. Rdto. 2.570 g, 88 %

H6 Peso molecular: 559.76 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹): Tabla I-6

[III].3.9. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP y ligandos catecolato

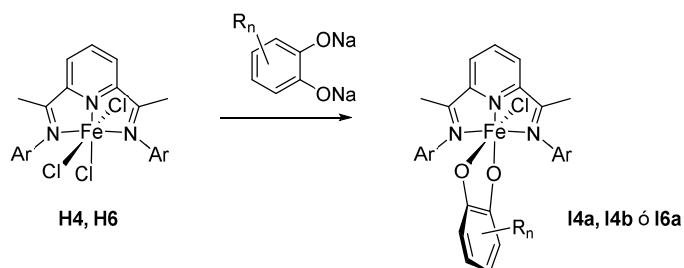


Tabla 12. Relación de complejos catecolato de Fe(II), rendimientos y pesos moleculares

| Comp. | Ar | Catec. | Esc. /Rto. ^a | PM (g/mol) | Tabla Anal. y Espec. ^b |
|------------|----|--------|-------------------------|------------|-----------------------------------|
| I4a | | | 1.2 / 63 | 778.74 | I-6 |
| I4b | | | 1.2 / 33 | 753.17 | I-6 |
| I6a | | | 1.2 / 75 | 734.73 | I-6 |

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}).

Preparación de **I4a**

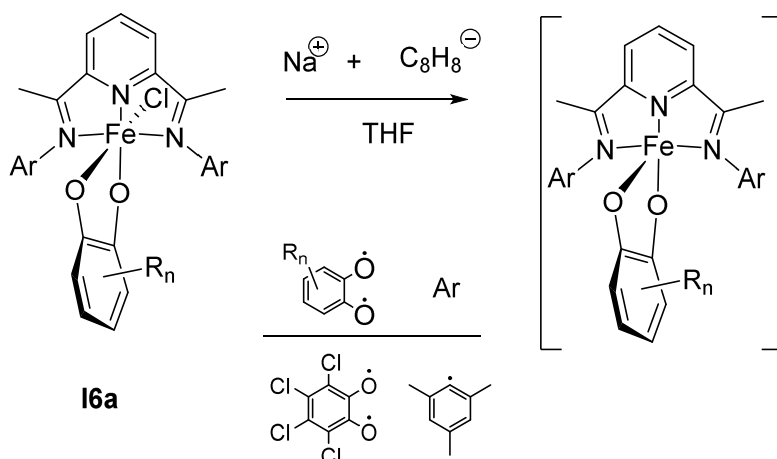
Sobre 0.075 g (3.12 mmol) de HNa, se adiciona una disolución de tetraclorocatecol (0.297 g, 1.2 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de color marrón claro se calienta a 60°C durante 5 horas. Tras este tiempo la suspensión se centrifuga y la disolución se añade gota a gota sobre una suspensión del complejo **H4** (0.725 g, 1.2 mmol) en 20 ml de THF a la t.a. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 horas cambiando el color paulatinamente hacia violeta oscuro. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido resultante se lava con 2 x 20 ml de hexano y se extrae con 35 ml de CH_2Cl_2 , se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se lava con 3 x 20 ml de éter. Tras secar a vacío se aisla el compuesto **I4a** como un sólido de color negro. Rdto: 0.591 g, 63%. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 12.

*Preparación de **I4b***

Sobre 0.075g (3.12 mmol) de HNa, se adiciona una disolución de 2,4 diterbutylcatecol (0.266 g, 1.2 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de color marrón claro se calienta a 60°C durante 4 horas. Tras este tiempo la suspensión se centrifuga y la disolución azul pálido se añade gota a gota sobre una suspensión del complejo **H4** (0.725 g, 1.2 mmol) en 20 ml de THF a la t.a. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 horas cambiando el color paulatinamente hacia azul oscuro. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido negro resultante se lava con 2 x 20 ml de hexano y se extrae con 2x40 ml de CH₂Cl₂, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se lava con 2x 30 ml de hexano. Tras secar a vacío se obtiene el compuesto **I4b** como un sólido de color negro. Rdto: 0.297 g, 33%. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 12.

*Preparación de **I6a***

Sobre 0.075g (3.12 mmol) de HNa, se adiciona una disolución de tetraclorocatecol (0.297 g, 1.2 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de color marrón claro se calienta a 60°C durante 5 horas. Tras este tiempo la suspensión se centrifuga y la disolución se añade gota a gota sobre una suspensión del complejo **H6** (0.672 g, 1.2 mmol) en 20 ml de THF a la t.a. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 horas cambiando el color paulatinamente hacia violeta oscuro. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido resultante se extrae con 35 ml de CH₂Cl₂, se filtra y a la disolución se añade hexano hasta turbidez. Tras enfriar a -30°C, se obtiene el compuesto **I6a** como un sólido cristalino de color negro. Rdto: 0.660 g, 75%. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 12.

[III].3.10. Reducción del complejo catecolato Fe(tetraclorocatecolato)(BIP)*Preparación de disolución de Naftaleno-Na 0.25 M*

Preparamos una disolución de Na-naftaleno 0.25 M. Para ello, sobre 0.184 g (8 mmol) de Na suspendidos en 20 ml de THF se adicionan 0.6 g (5 mmol) de naftaleno en estado sólido. Al cabo de una hora la suspensión adquiere color verde intenso. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se filtra.

Reducción de 16a

Sobre una suspensión de **16a** (0.440 g, 0.6 mmoles) en 15 ml de THF se adicionan 2.4 ml de la disolución de Na-naftaleno (0.6 mmol, 0.25 M). La reacción cambia de color oscuro a color violeta. Se deja agitando 12 horas tras las cuales se lleva a sequedad bajo vacío. A continuación se extrae el residuo con 20 ml de CH₂Cl₂. Se concentra la disolución y se deja precipitar en frío. El producto no se obtiene con suficiente pureza analítica. Datos espectroscópicos comentados en la sección [1.1.]2.4.

[III].3.11. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos FeX₂(BIP).

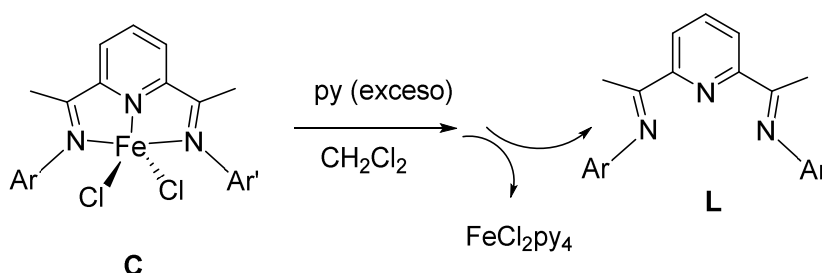


Tabla 13. Relación de ligandos obtenidos, rendimientos y pesos moleculares

| C | Ar | Ar' | L | Esc. /Rto. ^a | PM de L (g/mol) | Datos RMN y Espec. ^b |
|------------|----|-----|------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|
| C7 | | | L7 | 0.1 / 81 | 425.61 | Sección [III].2.1. |
| C19 | | | L19 | 0.1 / 94 | 409,57 | Sección [III].2.2.b |

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Datos de RMN de ¹H, ¹³C, IR (nujol, cm⁻¹).

Obtención de L7 por metátesis de C7

Sobre una disolución de **C7** en 10 ml de CH₂Cl₂ (0.055 g, 0.1 mmol) en agitación y a t.a., se añaden gota a gota 0.3 ml (3.7 mmol) de py seca. El color azul inicial cambia a amarillo-verdoso. Transcurridos 15 minutos de agitación, la mezcla se lleva a sequedad y se deja a vacío durante 12 horas. A continuación, el sólido se extrae con 2 x 15 ml de hexano y se lleva la disolución a sequedad obteniendo el ligando **L7** como un sólido amarillo. Rdto: 0.034 g, 81 %.

Obtención de L19 por metátesis de C19

Se usa el mismo procedimiento empleado para obtener **L7**. Se aíslan 0.030 g. (94 %) de **L19** como un sólido de color amarillo.

[III].4. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS CON DIFERENTE PROPORCIÓN DE ISÓMERÓS

A continuación se describen los métodos seguidos para equilibrar y rectificar las mezclas de isómeros. A manera de ejemplo se describen los procedimientos seguidos para el complejo **C7**. Con los complejos **C7'** y **C29** se siguen procedimientos análogos.

a) Obtención de una mezcla en equilibrio de C7a y C7s (equilibrado): Una muestra de **C7a** (es decir, una muestra del complejo **C7** tal como precipita durante su síntesis) se disuelve en diclorometano, y la disolución se mantiene a la temperatura ambiente durante 24 h. El equilibrio se alcanza también al calentar la muestra a 40 °C durante 3 h. El RMN de ^1H del sólido obtenido al llevar la muestra a sequedad indica que es una mezcla 1:1 de **C7a** y **C7s**.

b) Rectificación de las mezclas de C7a y C7s. Una muestra de **C7** que contiene los isómeros **C7a/C7s** (1:1, 0.1 g, 0.18 mmol) se suspende en 10 ml de hexano en una ampolla con válvula tipo *young*, y sobre la mezcla agitada se añade poco a poco diclorometano, dejando periódicamente decantar el sólido para observar el color de la disolución. Cuando se añade aproximadamente el mismo volumen de diclorometano (unos 10 ml) se observa que la fase líquida presenta un tono ligeramente azulado (el complejo comienza a disolverse). Se cierra la ampolla y se continúa la agitación durante 3 días, al cabo de los cuales se filtra el sólido y se seca en vacío. Se toma una muestra para registrar su espectro de RMN en CD_2Cl_2 , que indica que el sólido contiene **C7s** prácticamente puro. El mismo procedimiento usando THF produce muestras puras de **C7a**.

[III].5.PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO (Parte I de Resultados y Discusión)

a) Experimentos con catalizadores [FeX₂(BIP)] inmovilizados sobre SiO₂ (REPSOL).

Todos los experimentos de polimerización han sido llevados a cabo usando catalizadores soportados sobre SiO₂-MAO (15 mol % Al) en heptano, a 4 bar, en presencia de TIBA como "scavenger", a 70 °C y 90 °C, en presencia y ausencia de 1-hexeno.

b) Experimentos en fase homogénea con complejos de Fe(II) y Co(II) estabilizados con ligandos BIP modificados en el anillo central de la piridina.

Estos ensayos de polimerización se realizaron a la presión atmosférica (1.1 bar) y 30 °C, usando MAO como agente activador. Todos los experimentos se llevaron a cabo en un volumen de disolvente de 100 ml, con 4 μmol de catalizador y relación Fe/Al = 500. El sistema experimental estaba formado por una línea de vacío convencional con entrada alternativa de N₂ o etileno. La temperatura se reguló con un baño termostático de agua.

Se preparan disoluciones del catalizador y del cocatalizador (MAO) pesando las cantidades necesarias en la cámara seca, y diluyéndolas en CH₂Cl₂ y tolueno, respectivamente. Estas disoluciones se mantienen bajo atmósfera de nitrógeno hasta el momento de la adición. El disolvente (tolueno, 100 ml) se satura con etileno sometándolo a tres ciclos consecutivos de vacío y gas, y agitando bajo atmósfera de etileno durante 30 minutos. A continuación se añaden de forma consecutiva los volúmenes adecuados de las disoluciones de catalizador y cocatalizador. Las adiciones deben ser rápidas, y separadas entre sí por un minuto para permitir que la mezcla se haga homogénea antes de añadir el segundo componente.

Transcurrido el tiempo prescrito para la reacción, se cierra la llave de paso del etileno y se abre el matraz adicionándole unos mililitros de etanol acidificado con HCl. La mezcla de reacción se transfiere sobre 250 ml de etanol acidificado en un vaso de precipitados. El matraz se lava con otros 150 ml de etanol acidificado para arrastrar los restos de polímero. La mezcla se deja agitando durante 12 horas, y se filtra. El residuo filtrado se lava con etanol y se seca por succión. A continuación se completa el secado del producto en una estufa a 75 °C conectada a una bomba de vacío durante al menos 4 horas y se pesa.

[III].6. PROCEDIMIENTO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO. (Parte II de Resultados y Discusión)

Las reacciones de polimerización de propileno se han llevado a cabo en un reactor de vidrio Büchi POLYCLAVE-BMD 300, termostatzado con baño circulatorio de agua-etilenglicol y provisto con una sonda interna PT-100 para el control de la temperatura. El reactor se carga con 100 ml de tolueno seco y desoxigenado. Se conecta a la línea de polimerización de propileno, equipada para medir el consumo. El baño circulatorio se fija a -10 °C y la temperatura interna del reactor se estabiliza a -7°C. El reactor se carga y descarga en tres ciclos con propileno a una presión de 2.3 bar para retirar la atmósfera de nitrógeno y se agita a la misma presión hasta que cesa el consumo, lo que indica que el disolvente está saturado de monómero. La polimerización se inicia tras la adición secuencial de la cantidad preestablecida de cocatalizador (MMAO, 4 ml, 1.8 M en heptano) y el catalizador correspondiente (4 ml, 1.8 mM en CH₂Cl₂) a través de un puerto con septum. La temperatura interna y el consumo de monómero se miden de manera continua a lo largo del experimento. Una vez alcanzado el tiempo de reacción especificado, se finaliza la reacción añadiendo 10 ml de metanol acidificado. El contenido del reactor se vierte en un vaso de precipitados de 500 ml que contiene 250 ml de metanol y la suspensión resultante agita durante 12 h. El polímero se separa por filtración, se lava varias veces con etanol, se seca bajo vacío y finalmente se deja a 100 ° C hasta que el peso adquiere un valor constante.

[III].7. ESTUDIOS CINÉTICOS.

Las reacciones de isomerización se siguieron por RMN de ^1H . Para realizar estas medidas, se prepararon muestras (4-6 mg) de los complejos (**C7a**, **C'7a**, **C29a** o **C10**) o ligandos (**L10**) en 0.6 ml de CD_2Cl_2 , y se llevaron a la sonda del espectrómetro, que previamente fue estabilizada a la temperatura deseada para la medida. Para una correcta medida, las muestras deben estar totalmente disueltas. La temperatura real de la sonda, a la que tiene lugar el experimento, se determinó de manera independiente por medio de una muestra de calibrado (etilenglicol en DMSO). La muestra se estabilizó a la temperatura de la sonda durante 4-5 min antes de comenzar las medidas. A lo largo del experimento, se registran espectros de ^1H de manera regular, que proporcionan información sobre el cambio de las proporciones relativas de los isómeros. En general, el experimento se prolonga hasta que no se observan cambios, signo de que se ha alcanzado el equilibrio químico. Sin embargo, esto no siempre es posible, ya que en algunos experimentos el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio hubiese sido demasiado largo. Al final del experimento se comprueba el volumen de la muestra para tener un valor exacto de su concentración. Los espectros de RMN dinámicos obtenidos a diferentes temperaturas fueron simulados con el software gNMR.

[III].8. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

La caracterización de los polímeros obtenidos por Repsol-YPF se ha realizado en el Centro de Tecnología Repsol-YPF (GPC y RMN) y en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid (GPC y DSC). Las medidas de GPC se realizaron en un equipo PL-GPC220 de Waters 150c instrument (Milford, MA) que usa dos detectores online: un viscosímetro diferencial (150R DV) y un refratómetro diferencial (DRI) como detector de concentración. Los valores de masas moleculares reportadas han sido obtenidas con un detector DV con calibración universal.

Tabla I-1: Datos analíticos y espectroscópicos

| COMPUESTO | μ_{eff} (m.B) | ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a | Esc. /Rto. | COLOR | λ (nm) ϵ (A.M ⁻¹ cm ⁻¹) | IR ^b |
|------------------------------|-----------------------------|--|---------------|--------|--|-----------------------------------|
| | | C H N | | | | |
| FeCl₂(dme) | 5.6 ^d | 21.50 4.72 (22.15) (4.65) | 150/99 % | Blanco | n.d. ^c | ν (C-O) = 1095, 1056, 1029 |
| C3^e | 5.5 ^d | n.d. ^c | 1.8/60 % | Azul | 686 (2278) | ν (C=N) = 1615, 1586 |
| C4^e | 5.28 ^d | 65.21 4.76 7.39 (65.51) (4.79) (7.39) | 100/99 % | Verde | 715 (2394) | ν (C=N) = 1623, 1589 |
| C5^e | 5.24 ^d | n.d. ^c | 20/99 % | Azul | 701 (1756) | ν (C=N) = 1620, 1587 |
| C6^e | n.d. ^c | n.d. ^c | 2/90 % | Azul | 704 (1272) | ν (C=N) = 1589, 1559, 1528 |
| C7^e | 5.7 ^d | 62.22 6.23 7.53 (63.06) (6.39) (7.61) | 4/81 % | Azul | 696 (3238) | ν (C=N) = 1625, 1587 |
| C7 | 5.5 ^d | 53.95 5.27 6.60 (54.32) (5.50) (6.55) | 2/71 % | Azul | 686 (2643) | ν (C=N) = 1613, 1584 |
| C8^e | n.d. ^c | n.d. ^c | 2/92 % | Azul | 695.6 (2150) | ν (C=N) = 1605, 1557 |
| C9 | n.d. ^c | n.d. ^c | 0.4/60 % | Azul | 717 (1523) | ν (C=N) = 1627, 1551 |

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c n.d.: no determinado. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-2: Datos analíticos y espectroscópicos

| COMPUESTO | I ^{eff} (m.B) | ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a | Esc. /Rto. | COLOR | λ (nm) ϵ (A.M ⁻¹ cm ⁻¹) | IR ^b |
|------------------------|---------------------------|--|---------------|--------------|--|-----------------------------------|
| | | C H N | | | | |
| C10 | 5.33 ^d | n.d. ^c | 1.5/ 43 % | Azul | 674 (1298) | ν (C=N) = 1605, 1579 |
| C11^e | n.d. ^c | 53.55 4.74 7.87 (53.13) (4.46) (7.44) | 28/ 99 % | Azul | 709 (1811) | ν (C=N) = 1627, 1590 |
| C12^e | n.d. ^c | 45.56 3.67 5.97 (45.91) (3.85) (6.42) | 5/ 80 % | Azul | 705 (793) | ν (C=N) = 1630, 1595 |
| C13 | n.d. ^c | n.d. ^c | 3/ 84 % | Morado | 707 (1497) | ν (C=N) = 1620, 1589 |
| C14 | 5.5 | 35.44 2.33 5.15 (35.25) (2.44) (5.36) | 1.5/ 67 % | Azul-verdoso | 710 (2360) | ν (C=N) = 1615, 1582, 1550 |
| C17 | n.d. ^c | 60.11 5.91 7.17 (60.51) (5.48) (8.47) | 1.4/ 93 % | Azul | 714 (2574) | ν (C=N) = 1627, 1588 |
| C18 | n.d. ^c | 61.01 6.05 7.04 (61.20) (5.73) (8.23) | 0.8/ 78 % | Azul | 708 (1526) | ν (C=N) = 1625, 1588 |
| C19 | n.d. ^c | 62.45 6.24 6.98 (62.71) (5.83) (7.83) | 2/ 90 % | Morado | 715 (2042) | ν (C=N) = 1626, 1588 |
| C20 | n.d. ^c | 62.37 5.29 7.56 (63.18) (5.11) (7.89) | 1.4/ 77 % | Verde | 718 (2079) | ν (C=N) = 1620, 1587 |

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c n.d.: no determinado. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-3: Datos analíticos y espectroscópicos

| COMPUESTO | μ_{eff} (m.B) | ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a | | | Esc./Rto. | COLOR | λ (nm) ϵ (A.M ⁻¹ cm ⁻¹) | IR ^b |
|------------------------|-----------------------------|--|-------------------|-------------------|-----------|--------------|--|-----------------------------------|
| | | C | H | N | | | | |
| C21 | n.d. ^c | 63.29 (63.76) | 5.89 (5.35) | 6.61 (7.69) | 2.5/ 91 % | Azul-verdoso | 709 (2193) | ν (C=N) = 1625, 1588 |
| C22 | 4.97 ^d | 60.85 (61.85) | 5.81 (5.96) | 7.71 (8.01) | 0.8/ 60 % | Azul | 708 (1872) | ν (C=N) = 1621, 1587 |
| C23 | n.d. ^c | 65.64 (64.54) | 5.833 (5.24) | 7.42 (7.53) | 1/ 82 % | Verde | 705 (925) | ν (C=N) = 1619, 1587 |
| C24 | n.d. ^c | n.d. ^c | n.d. ^c | n.d. ^c | 1.3/ 35 % | Azul | 703 (1719) | ν (C=N) = 1627, 1604, 1583 |
| C25 | n.d. ^c | 59.44 (61.20) | 5.62 (5.73) | 7.90 (8.23) | 0.5/ 36 % | Verde | n.d. ^c | ν (C=N) = 1623, 1585 |
| C41 | n.d. ^c | n.d. ^c | n.d. ^c | n.d. ^c | 1.6/ 80 % | Verde | n.d. ^c | ν (C=N) = 1613, 1587 |
| C42^e | 5.5 ^d | n.d. ^c | n.d. ^c | n.d. ^c | 0.8/ 23 % | Azul | 696 (2140) | ν (C=N) = 1619, 1585 |

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c n.d.: no determinado. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-4: Datos analíticos y espectroscópicos

| COMPUESTO | μ_{eff} (m.B) | ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a | | | Esc./Rto. | COLOR | λ (nm) ϵ (A M ⁻¹ cm ⁻¹) | IR ^b |
|------------------------|-----------------------------|--|----------------|----------------|-----------|-------------------------------|--|---|
| | | C | H | N | | | | |
| C27^e | n.d. ^c | 61.62 (61.85) | 6.21 (5.96) | 7.46 (8.01) | 0.7/ 79 % | Verde disuelto Gris sólido | 739 (437) | ν (C=N) = 1589 |
| C28 | 5.5 ^d | 67.83 (68.11) | 6.22 (6.02) | 6.54 (6.44) | 6/ 98 % | Verde | 717 (2330) | ν (C=N) = 1607, 1581 |
| C29 | 5.48 | 65.39 (66.04) | 7.29 (7.44) | 6.36 (6.60) | 1.5/ 77 % | Azul | 697 (2400) | ν (C=N) = 1575 |
| C30 | 5.22 | 66.39 (67.63) | 7.42 (8.00) | 6.05 (6.07) | 1/ 65 % | Azul | 696 (2648) | ν (C=N) = 1573 |
| C33 | n.d. ^c | 58.24 (61.42) | 7.53 (8.03) | 4.77 (5.00) | 3.4/ 71 % | Verde | 699 (1261) | ν (C=N) = 1613, 1582 ν (Si-C) = 1263 |
| C34 | n.d. ^c | 60.29 (61.42) | 7.80 (8.03) | 5.05 (5.00) | 1.8/ 84 % | Verde | n.d. ^c | ν (C=N) = 1617, 1585 ν (Si-C) = 1257 |
| C35 | n.d. ^c | 60.16 (62.93) | 8.13 (8.43) | 4.51 (4.68) | 2.5/ 83 % | Verde | 702 (1962) | ν (C=N) = 1612, 1580 ν (Si-C) = 1255 |
| C36 | n.d. ^c | 61.33 (62.20) | 8.10 (8.24) | 5.04 (5.00) | 0.5/ 58 % | Verde | n.d. ^c | ν (C=N) = 1613, 1581 ν (Si-C) = 1255 |
| C37 | n.d. ^c | 60.37 (60.80) | 6.83 (6.42) | 6.04 (6.86) | 61 % | Azul claro | n.d. ^c | ν (C=N) = 1615, 1582 ν (OH) = 3386 |

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emisión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c n.d.: no determinado. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-5: Datos analíticos y espectroscópicos

| COMPUESTO | μ_{eff} (m.B) | ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a | Esc. /Rto. | COLOR | λ (nm) ϵ (A.M ⁻¹ cm ⁻¹) | IR ^b |
|------------|-----------------------------|--|---------------|--------------------|--|--------------------------|
| | | C H N | | | | |
| C38 | 5.39 ^d | n.d. ^c | 1.2/ 85 % | Verde | 689 (1337) | ν (C=N) = 1625, 1580 |
| C39 | 5.24 ^d | 68.55 (68.77) 7.35 (7.07) 6.07 (6.02) | 1/ 45 % | Azul | 689 (2731) | ν (C=N) = 1593 |
| C40 | 5.2 ^d | 65.11 (66.67) 7.12 (7.30) 6.12 (6.48) | 0.8/ 40 % | Azul | 692 (2484) | ν (C=N) = 1595 |
| D38 | 4.76 | 69.15 (69.44) 7.50 (7.45) 5.11 (5.65) | 1/ 58 % | Marrón- Naranja | λ = 361 (1466) λ = 444 (650) λ = 705 (126) | ν (C=N) = 1597 |
| D39 | 4.97 | 67.89 (68.47) 6.87 (7.04) 5.72 (5.99) | 0.8/ 46 % | Marrón- Naranja | λ = 367 (2121) λ = 444 (948) λ = 703 (189) | ν (C=N) = 1597 |
| D40 | 4.8 ^d | 65.79 (66.36) 7.29 (7.27) 6.24 (6.45) | 0.9/ 54 % | Marrón Naranja | λ = 350 (2300) λ = 430 (980) λ = 703 (150) | ν (C=N) = 1597 |
| D8 | 4.6 ^d | 64.82 (64.81) 7.43 (7.09) 6.15 (6.87) | 1/ 76 % | Marrón | λ = 364 (1403) λ = 447 (574) λ = 701 (135) | ν (C=N) = 1617, 1581 |
| C43 | 5.15 ^d | 66.31 (66.67) 6.99 (7.42) 5.85 (5.42) | 0.6/ 50 % | Azul | 685 (1421) | ν (C=N) = 1589 |

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c n.d.: no determinado. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética.

Tabla I-6: Datos analíticos y espectroscópicos

| COMPUESTO | μ_{eff} (m.B) | ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a | | | | Esc. /Rto. | COLOR | λ (nm) ϵ (A M ⁻¹ cm ⁻¹) | IR ^b |
|---------------|-----------------------------|--|----------------|-----------------|------------|---------------|-------------------|--|-----------------|
| | | C | H | N | | | | | |
| F | 5.37 ^d | 37.73 (37.28) | 3.58 (3.13) | 4.55 (4.83) | 140/ 77 % | Morado | 552 (91) | ν (C=N) = 1588 ν (C=O) = 1675 | |
| F* THF | 4.92 ^d | 49.50 (48.16) | 5.26 (5.66) | 3.88 (3.74) | 6.4/ 52 % | Morado | n.d. ^c | ν (C=N) = 1590 ν (C=O) = 1667 | |
| G15 | n.d. ^c | 54.14 (54.20) | 5.40 (5.46) | 5.91 (6.32) | 45.7/ 99 % | Azul | 707 (722) | ν (C=N) = 1618, 1589 ν (C=O) = 1671 | |
| G16 | 5.9 ^d | n.d. ^c | | | 0.65/ 99 % | Azul | 702 (823) | ν (C=N) = 1611 ν (C=O) = 1666 | |
| H4 | n.d. ^c | 62.03 (61.67) | 4.52 (4.51) | 6.97 (6.96) | 4/ 85 % | Naranja | n.d. ^c | ν (C=N) = 1620, 1584 | |
| H6 | 5.9 ^d | 57.53 (57.93) | 5.69 (5.58) | 7.23 (7.51) | 5.2/ 88 % | Naranja | 368 (7872) | ν (C=N) = 1615, 1584 | |
| I4a | n.d. ^c | 56.97 (57.07) | 3.52 (3.49) | 5.02. (5.40) | 1.2/ 63 % | Negro | n.d. ^c | ν (C=N) = 1624, 1586 | |
| I4b | 5.96 ^d | 68.85 (71.76) | 6.00 (5.58) | 4.91. (4.91) | 1.2/ 33 % | Negro | n.d. ^c | ν (C=N) = 1623, 1585 | |
| I6a | 5.8 ^d | 54.81 (53.95) | 4.46 (4.25) | 5.45 (5.72) | 1.2/ 75 % | Violeta-negro | n.d. ^c | ν (C=N) = 1619, 1585 | |

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c n.d.: no determinado. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética.

Tabla I-A: Complejos de Fe(II) y Co(II) con ligandos BIP simétricos (sin isómeros)

| | Anillo piridina | | R-C=N | R ₁ =R ₅ | | R ₂ =R ₄ | R ₃ |
|------------|-----------------|-------------|-----------------|---|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| | H3 | H4 | CH ₃ | Grupo Isopropilo CH(CH ₃) ₂ | Metilo CH ₃ | H | Metilo CH ₃ |
| C5 300 | 83.72 (34) | 35.26 (41) | -21.5 (38) | | 12.06 (68) | 16.01 (20) | -11.29 (16) |
| C6 400 | 83.64 (83) | 34.26 (94) | -21.96 (81) | | 12.82 (128) | 15.73 (58) | |
| C8 400 | 81.88 (48) | 82.41 (33) | -37.65 (39) | -5.34 (68) | 22.57 (281) | 14.95 (22) | 21.99 (52) |
| D8 300 | 116.53 (78) | 49.71 (37) | 4.52 (36) | -17.41 (23) | -83.90 (243) | 10.02 (23) | -10.94 (22) |
| C12 400 | 84.89 (156) | 28.77 (186) | -20.16 (181) | | 13.14 (168) | 16.63 (37) | -8.68 (23) |

Claves para la lectura de las tablas de RMN

- Todos los espectros están realizados en CD₂Cl₂ salvo que se especifique otro disolvente.
- Los compuestos están ordenados según su semejanza estructural.
- En aquellos casos en los que el compuesto existe como una mezcla de isómeros se ha procurado separar sus señales, aunque no siempre ha sido posible distinguirlos. En estos casos se proporciona un listado único para ambos isómeros.
- En la columna inicial se indica el código de compuesto y el campo del instrumento.
- Para cada señal se especifica su desplazamiento químico (ppm) y su anchura media (entre paréntesis).
- n.d.: la señal no ha podido ser asignada

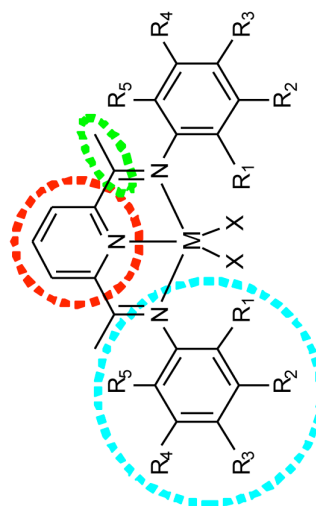


Tabla I-A

Tabla I-B

Tabla I-B: Complejos de Fe(II) con ligandos BIP simétricos (con isómeros)

| | Anillo de piridina | | R-C=N | | R ₁ | | Fenilo | | R ₅ | | | R ₂ =R ₄ | | R ₃ | | |
|-----------------|--------------------|-------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|--------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|------------|----------------|---|--|
| | H3 | H4 | CH _s | CH _s | Metilo | H | H | H | CH(CH ₃) ₂ | CH(CH ₃) ₂ | CH(CH ₃) ₂ | Butilo (CH ₂) ₃ | H | Metilo | H | Butilo (CH ₂) ₃ |
| C3 300 | 79.03 (138) | 67.41 (404) | -24.02 (326) | | | -45.23 (427) | | | | | | -2.13 (271) | 17.13 (79) | | | -14.44 (165) |
| C4a y s 300 | 79.59 (36) | 41.99 (39) | -24.99 (52) | | 23.72 (80) | | 17.23 | | | | | | 19.25 (18) | | | -13.91 (44) |
| | 79.52 | 40.10 | -25.07 (s) | | 20.31 | | 11.20 | | | | | | 9.13 (18) | | | -13.99 (s) |
| | | | | | | | -2.59 | | | | | | | | | |
| C7a 400 | 81.29 (41) | 60.87 (44) | -29.87 (34) | | 8.19 (99) | | | | -2.24 (54) | -4.91 (18) | -16.23 (280) | | 15.96 (19) | | | -11.03 (25) |
| C7s 400 | 81.04 (47) | 60.34 (28) | -29.17 (34) | | 5.03 (104) | | | | 4.58 (52) | -5.37 (18) | -11.61 (280) | | 15.10 (19) | | | -10.96 (19) |
| C7a 400 | 76.09 (51) | 71.05 (29) | -26.13 (29) | | 8.94 (107) | | | | 2.02 (60) | -4.09 (19) | n.d. | | 15.16 (18) | | | -11.52 (17) |
| C7s 400 | 75.87 (39) | 72.48 (28) | -26.65 (34) | | 10.60 (117) | | | | -0.03 (47) | -4.17 (22) | n.d. | | 15.81 (21) | | | -11.52 (s) |
| C9a 300 | 86.57 (40) | 35.39 (26) | -23.70 (23) | | 2.98 (69) | | | | | | | | 20.40 (18) | | | -11.6 (18) |
| C9s 300 | 83.57 | 34.90 | -21.26 | | 8.79 | | | | | | | | 12.25 (14) | | | -10.83 |
| C10a 400 | 83.61(139) | 52.22 (364) | -17.07 (88) | | -5.96 (202) | | | | | | | 1.64 (10) | 16.42 (19) | | | -7.67 (90) |
| C10s 400 | 88.42 | 45.62 (127) | -15.54 (18) | | 3.86 (85) | | | | | | | 2.35 (7) | 13.54 (12) | | | -13.04 (115) |
| C11a y s 400 | 85.49 | 33.31 (31) | -20.99 | | 9.15 (87) | | | | | | | | 19.65 | | | |
| | 83.08 (37) | 31.38 | -23.37 (29) | | 3.78 | | | | | | | | 12.32 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 18.69 | | | |
| C13a 500 | 84.54 (73) | 39.75 (92) | -26.31 (76) | | 1.49 (116) | | | | | | | | 15.44 (12) | | | |
| C13s 500 | 81.67 (82) | 38.20 (128) | -23.51 (85) | | 10.90 (134) | | | | | | | | 19.69 (36) | | | |
| C14a 400 | 88.14 (63) | 38.23 (227) | -27.10 (66) | | 1.72 | | | | | | | | 11.62 (31) | | | |
| C14s 400 | 84.40 | 36.70 | -23.50 | | 10.96 (120) | | | | | | | | 17.79 (34) | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 16.02 (34) | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 21.03 (15) | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 12.52 (54) | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 19.05 (22) | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 17.01 (27) | | | |

Tabla I-C: Complejos Intermedios tipo G de Fe(II)

| | Anillo pirdina | | R-C=O | R-C=N | R ₁ =R ₅ | | R ₂ =R ₄ | R ₃ | |
|------------|----------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-------------|
| | H3 | H4 | CH ₃ | CH ₃ | Grupo Isopropilo | Metilo | H | Metilo | H |
| G15 300 | 87.86 (54) | -3.74 (44) | 40.58 (56) | -17.90 (44) | CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| | 74.28 (45) | | | | | 12.62 (75) | 9.66 (19) | 17.71 (12) | |
| G16 300 | 88.34 (50) | 8.24 (40) | 34.88 (48) | -23.19 (40) | | | | | |
| | 73.95 (43) | | | | n.d. | | 9.21 (21) | | -13.91 (21) |

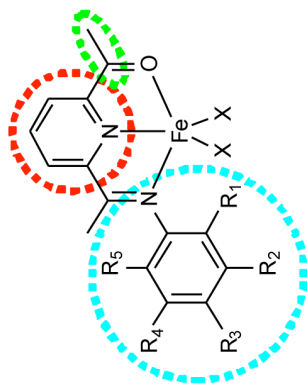


Tabla I-C

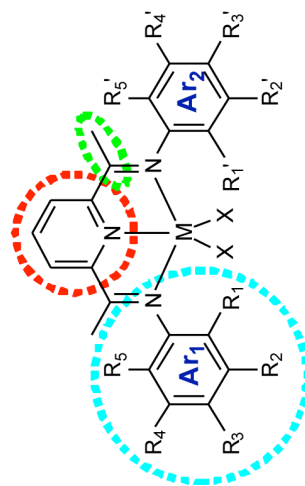


Tabla I-D

Tabla I-D: Complejos de Fe(II) con ligandos BIP no simétricos.

| | | Anillo piridina | | R-C=N | | Ar ₁ | | | | | | Ar ₂ | | | | | | |
|-----|-----|-----------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| | | H3 | H4 | CH3 | CH2 | R ₁ =R ₃ | R ₂ =R ₄ | R ₃ | Fenilo | Grupo isopropilo | Grupo etilo | Metilo | H | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | |
| | | | | | | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | CH ₂ | CH ₃ | H | H | Metilo | H | |
| C17 | 300 | 84.35 (63) | 18.49 (46) | -2.22 (40) | 22.06 (190) | 18.13 (22) | 20.84 (15) | | | | | 14.63 (75) | 17.56 (60) | -12.50 (25) | 12.9 | | | |
| C18 | 400 | 82.22 (27) | 31.78 (70) | -8.86 (37) | 23.14 (225) | 16.93 (18) | 21.36 (6) | | | | -0.94 (21) | n.d. | 18.56 (177) | -13.09 (16) | n.d. | | | |
| C22 | 400 | 81.41 (65) | 30.75 (91) | -12.50 (54) | 24.11 (207) | 15.98 (65) | 21.61 | | 6.22 (244) | n.d. | | | 19.43 (140) | -12.50 (54) | 11.85 (146) | | | |
| C23 | 300 | 84.34 (66) | 22.44 (84) | -7.42 (44) | 21.89 | 16.57 (22) | 21.91 (15) | | 7.46 (15) | | | | 19.67 (44) | -11.01 (29) | 12.37 (44) | | | |
| C24 | 400 | 83.84 (39) | 41.51 (34) | -13.25 (34) | 25.02 (576) | 17.22 (22) | 22.4 (15) | | | | | | 20.04 (488) | -13.94 (24) | n.d. | | | |
| C25 | 400 | 83.22 (70) | 24.33 (129) | -5.64 (73) | 22.36 (158) | 18.01 (65) | 21.11 (32) | | | | | 9.5 (147) | 17.67 (39) | -13.18 (41) | -6.42 (39) | | | |
| C41 | 400 | 85.05 (66) | 28.57 (185) | -0.91 (78) | 9.50 (147) | 12.66 (80) | 21.23 (17) | | | | | | 18.29 (198) | -13.61 (37) | 13.06 (100) | | | |
| C42 | 400 | 81.87 (59) | 66.92 (132) | -27.60 (66) | 8.1 (68) | 15.73 (24) | -10.32 (19) | | | | | | 14.91 (72) | -12.01 (22) | | R2 | R1 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C19 | 300 | 82.76 (51) | 4.197 (73) | -5.82 (36) | 23.00 (157) | 18.16 (66) | 20.81 (15) | | | | | | 19.35 (65) | -13.22 (22) | n.d. | | | |
| C20 | 300 | 83.61 (62) | 21.82 (22) | 0.55 (44) | 19.42 (249) | 16.03 (32) | 20.64 (15) | | | | | | 15.79 (72) | -14.51 (29) | n.d. | | | |
| C21 | 300 | 82.69 (66) | 25.79 (80) | -12.04 (47) | 23.47 (65) | 16.27 (22) | 21.46 (22) | | | | | 15.6 (110) | 19.84 (29) | -12.40 (32) | 10.78 (29) | 4.91 (29) | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

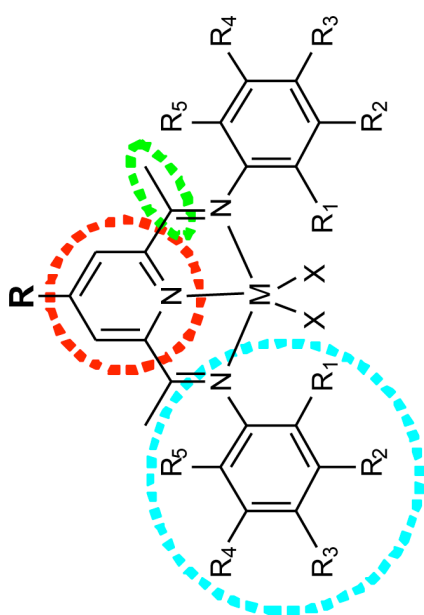


Tabla I-G

Tabla I-H

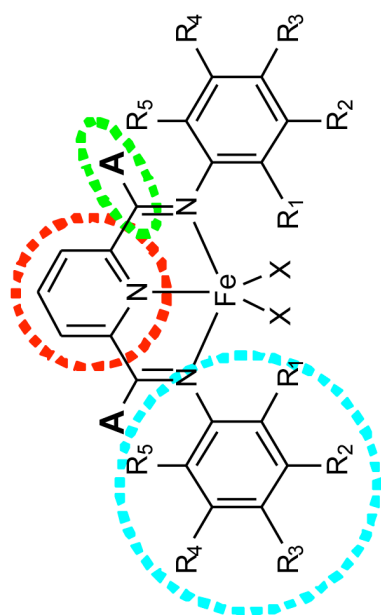


Tabla I-E

Tabla I-F

[III].9.BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Kern, R. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1105
- ² Boudjouk, P. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1592.
- ³ Blake, A. J.; Lavery, A. J.; Hyde, T. I.; Schroeder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 965.
- ⁴ Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Piironen, U.; Lehmus, P.; Repo, T.; Leskela, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 55.
- ⁵ Babik, S. T.; Fink, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 209.
- ⁶ Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
- ⁷ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J. *Chem. Commun.* **1998**; 849.
- ⁸ Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, Andrew J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221.
- ⁹ Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stroemberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- ¹⁰ Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 9.
- ¹¹ Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2120.
- ¹² Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palackal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *179*, 155.
- ¹³ Z. Ma, Z.; Wang, H.; Qiu, J.; Xu, D.; Hu, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1280.
- ¹⁴ Kolb, P.; Demuth, D.; Newsam, J. M.; Smith, M. A.; Sundermann, A.; Schunk, S. A.; Bettonville, S.; Breulet, J.; Francoi, P. *Macrom. Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 280.
- ¹⁵ Small, B. L.; Brookhart, M.; Bemmett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.
- ¹⁶ Hiya, K.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7916.
- ¹⁷ Görl, C.; Alt, H. G. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4580.
- ¹⁸ Paulino, I.S.; Schuchardt, U. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *211*, 55.
- ¹⁹ Kaul, F.A.R.; Puchta, G.T.; Shneider, H.; Bielert, F.; Mihalios, D.; Herrmann, W.A. *Organometallics* **2002**, *21*, 74
- ²⁰ Greene, T.W. *Protective Groups in Organic Síntesis*, **1981**, cap. 2, 39
- ²¹ Hurst, D. T.; McInness, A. G. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2004.
- ²² Hallgreen, J. E.; Eschbach, C. S.; Seyferth, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2547.

CONCLUSIONES

Conclusiones

- 1) Se han sintetizado y caracterizado más de cuarenta complejos de Fe y Co conteniendo diferentes ligandos BIP, muchos de ellos previamente desconocidos. Para ello, además de las metodologías clásicas de síntesis, se han puesto a punto varias otras:
 - i) Métodos de síntesis de ligandos BIP por condensación sucesiva.
 - ii) Método plantilla, que no requiere el aislamiento previo del ligando BIP.
 - iii) Funcionalización de los ligandos BIP en las posiciones α -imino.
 - iv) Alquilación selectiva del anillo central de piridina con compuestos organomanganosos.
 - iv) Métodos *redox* a través de intermedios de Fe(III).
- 2) Se han asignado los espectros de RMN de ^1H de los complejos de todos los complejos paramagnéticos de Fe(II), estableciendo relaciones empíricas entre sus estructuras y la anchura y posición de sus señales.
- 3) En colaboración con la empresa Repsol, se han evaluado los diferentes complejos de Fe(II) como catalizadores para la polimerización de etileno. La actividad catalítica de los complejos de Fe(II) y Co(II) no se ve alterada de manera significativa por la introducción de grupos alquilo en la posición 4 del anillo de piridina.
- 4) Los complejos **C4**, **C11**, **C17** y **C28** fueron identificados como catalizadores que cumplen con las especificaciones de productividad, de M_n y M_w adecuadas para ser utilizados en combinación con catalizadores metalocénicos en la producción de polímeros bimodales. Las pruebas en la planta de REPSOL permitieron obtener polietilenos con las especificaciones técnicas del grado PE100 utilizado para la elaboración de tubería para la conducción de fluidos e instalaciones eléctricas.
- 5) Los complejos de Fe(II) con ligandos BIP cuyos grupos arilo presentan sustituyentes diferentes en las posiciones *o* y *o'* presentan el fenómeno de atropoisomería.

Conclusiones

- 6) La estabilidad conformacional de los atropoisómeros depende de los tamaños de los sustituyentes en los grupos o , o' y de la posición α de la imina. Se pueden distinguir tres situaciones:
 - i) La interconversión de los atropoisómeros es suficientemente lenta para permitir su separación a la temperatura ambiente.
 - ii) La interconversión de los atropoisómeros es lenta en la escala de tiempo de RMN pero demasiado rápida para permitir su aislamiento.
 - iii) La interconversión de los atropoisómeros es rápida en la escala de tiempo de RMN a la temperatura ambiente.

- 7) En el caso del catalizador **C7** fue posible separar y establecer la configuración de los atropoisómeros *syn* (**C7s**, forma *meso*) y *anti* (**C7a**, quiral). Esto permitió investigar de manera separada su actividad catalítica en la polimerización del propileno.

- 8) El catalizador **C7a** es más estereoselectivo que el **C7s**, ya que produce un polipropileno con mayor contenido isotáctico. Esto es debido a que en el primer caso concurren los mecanismos de estereoselección por final de cadena y de control enantiomórfico por el centro activo.