



COMPLEJOS DE Mn y Cr PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Carmen María Pérez Rodríguez

Sevilla, 2006



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Instituto de Investigaciones Químicas
(Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja)
Departamento de Química Inorgánica

COMPLEJOS DE Mn y Cr PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Carmen María Pérez Rodríguez
Sevilla, 2006

COMPLEJOS DE Mn y Cr PARA LA POLIMERACIÓN DE OLEFINAS

por

Carmen María Pérez Rodríguez

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctora en Química
Sevilla, 2006

Fdo.: Carmen María Pérez Rodríguez

DIRECTOR:

Fdo.: Juan Cámpora Pérez
Investigador Científico (CSIC)

Agradecimientos:

Después de tantos años dedicados a la elaboración de este trabajo, son muchas las personas a las que me gustaría expresar mi gratitud, por hacer que mi estancia aquí haya sido lo más grata posible.

En primer lugar, a mi director de tesis, el Dr. Juan Cámpora, así como a la Dra. Pilar Palma, por la ayuda y confianza depositadas en mí, y por su dedicación en la elaboración de esta Memoria.

Al Prof. Ernesto Carmona por permitirme formar parte de su grupo de investigación, y la ayuda prestada siempre que ha sido necesaria.

A la empresa Repsol-YPF por el contrato concedido para la realización de esta Tesis Doctoral.

Agradecer también al personal de seguridad, cafetería, mantenimiento, secretaría, biblioteca, almacén y limpieza, por las facilidades ofrecidas durante todo este tiempo.

A todos los miembros del IIQ, y en particular a los del grupo de organometálicos, por contar con su apoyo cuando fue necesario.

A los compañeros de los tres laboratorios, por haber compartido con ellos tanto buenos como malos momentos. Especialmente a May, de la que he aprendido muchísimo y de la que nunca he recibido un “no” por respuesta, a Irene e Isabel, que además de compañeras se han convertido en buenas amigas; y como no, a Rafa, Andrés y Diego, por mostrarme su amistad en todo momento. Y a ti Almudena, que aunque lleves poco tiempo con nosotros, he llegado a ver lo buena persona que eres, te deseo lo mejor.

A Luz, por los buenos consejos que siempre me ha dado, gracias por tu cariño, y a Javi y Julia, mis “orgánicos” favoritos, por saber que siempre podré contar con vosotros.

A mis amigas de fuera del trabajo, pues a pesar de lo poco que nos vemos, nunca se han olvidado de mí.

A Manolo, por esa “química” que hay entre nosotros, por todas las cosas que he aprendido de tí, por darme ánimos y hacer que nunca perdiera la ilusión, y lo más importante, por hacerme la persona más feliz de este mundo. Ya sabes que conocerte ha sido lo mejor que me ha pasado en la vida.

A mis padres y hermanas

A Manolo

*La constancia es la virtud por la que
todas las obras dan fruto
(Arturo Graf)*

Índice

Abreviaturas empleadas.....	1
Consideraciones generales.....	5
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	15
1.- Conceptos básicos.....	15
2.- Polímeros.....	18
2.1.- Definiciones básicas.....	18
2.2.- Polimerización.....	19
2.3.- Aditivos y procesado.....	19
2.4.- Las poliolefinas.....	20
2.4.1.- Características estructurales de las poliolefinas.....	20
2.4.1.a.- El peso molecular.....	21
2.4.1.b.- Tacticidad y estereorregularidad.....	23
2.4.1.c.- Grado de ramificación.....	24
2.5.- Polietileno.....	25
2.5.1.- Propiedades.....	25
2.5.1.a.- Térmicas.....	26
2.5.1.b.- Mecánicas.....	26
2.5.1.c.- Otras propiedades.....	27
2.5.2.- Aplicaciones.....	28
3.- Catalizadores para la polimeración de olefinas.....	29
3.1.- Catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta.....	29
3.2.- Catalizadores homogéneos.....	32
3.2.1.- Catalizadores metalocénicos.....	33
3.2.2.- Catalizadores no metalocénicos.....	38
3.2.3.- Nuevos catalizadores de Ni, Pd, Fe y Co.....	40

CAPÍTULO I

I.1.-INTRODUCCIÓN.....	51
1.- Complejos alquílicos y arílicos de Mn(II).....	52
1.1.- Alquilos y arilos de Mn(II) sin ligandos auxiliares.....	53
1.1.1.- Derivados aniónicos.....	54
1.1.2.- Derivados neutros.....	56
1.1.3.- Monoalquil y monoarilderivados.....	58
1.2.- Alquilos y arilos de Mn(II) estabilizados por ligandos auxiliares.....	59
2.- Complejos de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina y 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.....	68
2.1.- Derivados de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina.....	69
2.2.- Derivados de los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.....	77
I.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	83
1.- Derivados halogenados de Mn(II).....	86
2.- Derivados alquílicos de Mn(II).....	92
2.1.- Complejos alquílicos de Mn con ligandos nitrogenados bi- y tridentados.....	104
2.2.- Alquilos catiónicos de Mn(II).....	115
2.3.- Derivados alquílicos de Mn(II) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.....	122
I.3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	131
I.3.0.-Reactivos y técnicas empleadas.....	131
I.3.1.- Derivados halogenados de Mn(II).....	133
I.3.1.a.- Preparación de complejos con ligandos neutros.....	133
I.3.1.b.- Preparación de complejos con ligandos aniónicos.....	138
I.3.2.- Derivados alquílicos de Mn(II).....	143
I.3.2.a.- Preparación de los productos de partida.....	143
I.3.2.b.- Complejos alquílicos de Mn con ligandos nitrogenados bidentados.....	150
I.3.2.c.- Complejos alquílicos de Mn con ligandos nitrogenados tridentados.....	153
I.3.2.d.- Alquilos catiónicos de Mn(II).....	162

I.3.2.e.- Derivados alquílicos de Mn(II) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.....	169
I.3.2.f.- Reactividad del complejo 32 frente al CO y al 2,6-dimetilfenilisonitrilo.....	173
I.3.3.- Determinación del momento magnético efectivo.....	175
 CAPÍTULO II	
II.1.- INTRODUCCIÓN.....	185
1.- Catalizadores de Cr que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo.....	186
2.- Catalizadores de Cr sin ligandos ciclopentadienilo.....	193
3.- Reacciones de trimerización y oligomerización selectiva de olefinas.....	201
 II.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	207
1.- Complejos con ligandos neutros 2,6-bis(pirazolil)piridina.....	209
2.- Complejos con ligandos aniónicos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.....	215
3.- Complejos con ligandos 2,5-bis(aminometil)pirrolilo.....	223
4.- Consideraciones finales.....	226
 II.3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	231
II.3.1.- Preparación del compuesto de partida.....	231
II.3.2.- Complejos de Cr(III) con ligandos 2,6 bis(pirazolil)piridina.....	232
II.3.2.a.- Preparación de los ligandos.....	232
II.3.2.b.- Preparación de los complejos.....	234
II.3.3.- Complejos de Cr(III) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.....	236
II.3.4.- Complejos de Cr(III) con ligandos 2,5-bis(aminoil)pirrolilo.....	240
II.3.4.a.- Preparación de los ligandos.....	240
II.3.4.b.- Preparación de los complejos.....	242
II.3.5.- Experimentos de polimerización a baja presión.....	243
 CONCLUSIONES.....	249

Abreviaturas empleadas

a) Abreviaturas generales

α	indicador de posición (primera)
β	indicador de posición (segunda)
γ	indicador de posición (tercera)
η	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>tert</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
Pyim(R)	N-(2,6-dialquilfenil)-2-(imidoil)piridina
PydiIm(R)	N-(2,6-dialquilfenil)-2,6-(bisimidoil)piridina
PirrIm(R)	N-(2,6-dialquilfenil)-2-(imidoil)pirrol
PirrdiIm(R)	N-(2,6-dialquilfenil)-2,5-(bisimidoil)pirrol
Bipy	2,2'-bipiridilo
pz	anillo de pirazolilo, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$
Py	piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
DMAP	4-dimetilaminopiridina, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$
Xy	2,6-dimetilfenilo, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$
THF	tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Et ₂ O	éter etílico (dietil-éter), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
dmpe	1,2-bis(dimetilfosfo)etano, $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$
tmda	N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
DMF	N,N-dimetilformamida, $\text{HON}(\text{CH}_3)_2$

Abreviaturas

MMAO	metilaluminoxano modificado
TIBA	triisobutilaluminio
Al ₂ Me ₆	trimetilaluminio
ins.	insoluble
inact.	inactivo
ν	frecuencia de tensión de un enlace (cm ⁻¹)
IR	infrarrojo
μ	momento magnético
m.B	magnetón de Bohr
ORTEP	tipo de representación de datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program)

b) Abreviaturas para resonancia magnética nuclear (RMN)

δ	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
C _{ar}	carbono cuaternario
ⁿ J _{AB}	constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados n enlaces

CONSIDERACIONES GENERALES

Consideraciones generales

El desarrollo de nuevos catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas constituye en estos momentos uno de los campos de investigación más activos en Química Organometálica.^a Aunque los catalizadores heterogéneos de Ziegler-Natta fueron desarrollados a partir de la década de los años 50, y son ampliamente utilizados en la actualidad en la producción industrial de polímeros, los primeros catalizadores homogéneos tecnológica y económicamente viables no fueron descubiertos hasta treinta años después.^b El descubrimiento reciente por parte de Brookhart de nuevos catalizadores basados en complejos de Ni y Pd, ha creado grandes expectativas en lo que al desarrollo de catalizadores dotados de nuevas prestaciones se refiere.^c En la actualidad, existe una importante línea de investigación en el Departamento de Química Organometálica y Catálisis Homogénea del Instituto de Investigaciones Químicas, auspiciada en parte por la empresa Repsol-YPF, S.A., orientada al diseño y desarrollo de nuevos catalizadores homogéneos para la polimerización del etileno y otras olefinas, en el seno del cual se ha desarrollado el presente trabajo.

La presente Tesis Doctoral consta de dos capítulos bien diferenciados. En el capítulo I se aborda la síntesis de derivados halogenados y alquílicos de Mn(II) estabilizados mediante ligandos nitrogenados neutros y aniónicos. Uno de los metales menos estudiados en el campo de la polimerización de olefinas es el Mn. Sin embargo, no existen razones evidentes que impidan su utilización para la síntesis de nuevos catalizadores, sobre todo si se tiene en cuenta la gran variedad de estados de oxidación y números de coordinación que caracteriza la Química Organometálica y de transición de este elemento. Como punto de partida, se ha estudiado la síntesis de nuevos complejos de Mn(II) que contienen ligandos donadores tridentados, rígidos y muy voluminosos,

^a S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.

^b J. Scheirs, W. Kaminsky, "Metallocene-Based Polyolefins", eds. J. Wiley and Sons, Chichester, 2000.

^c a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414; b) C. M. Killian, A. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11664.

propiedades que caracterizan a los sistemas catalíticos más eficaces de Fe(II) y Co(II).^d Asimismo, se ha estudiado de manera breve la reactividad de estas especies frente a la inserción de monóxido de carbono e isonitrilos orgánicos.

En el capítulo II se ha abordado la síntesis de complejos halogenados de Cr(III), estabilizados por ligandos también nitrogenados, estudiando en este caso la actividad catalítica de dichos compuestos en la polimerización de etileno, mediante el empleo de distintos alquilos de aluminio como cocatalizadores. Aunque los catalizadores homogéneos de polimerización basados en complejos de Cr han sido estudiados por autores como **Jolly**^e y **Theopold**,^f en la presente Memoria hemos extendido nuestras investigaciones a la síntesis y estudio de nuevos complejos de este elemento que contienen ligandos similares a los utilizados con el Mn, para establecer de esta manera elementos de comparación que pueden resultar de gran interés.

La estructura de esta Tesis Doctoral es la siguiente: un primer apartado denominado Introducción General donde se hace un breve resumen acerca de los polímeros, los catalizadores y sus propiedades. A continuación cada capítulo se divide en tres partes: Introducción, Discusión de Resultados y Parte Experimental, apareciendo las referencias bibliográficas a pie de página y de manera independiente para cada sección.

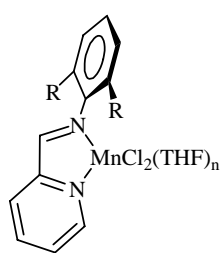
A continuación se muestra la relación de los compuestos preparados y caracterizados en esta Memoria.

^d a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. Titavish, G. A. Sloan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849; c) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.

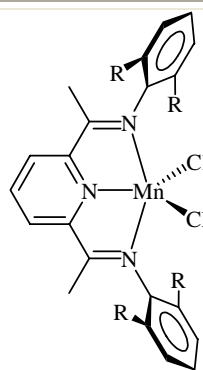
^e A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2234.

^f a) K. H. Theopold, *CHEMTECH*, **1997**, *27*, 26; b) K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 15.

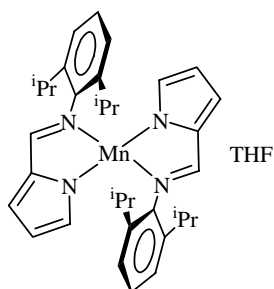
Compuestos preparados en el Capítulo I



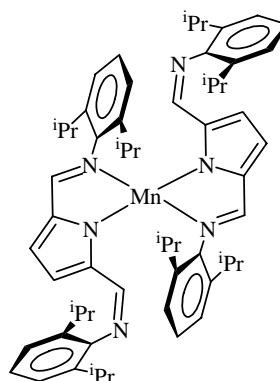
R= Me, n= 1 2
R= *i*Pr, n= 0 3



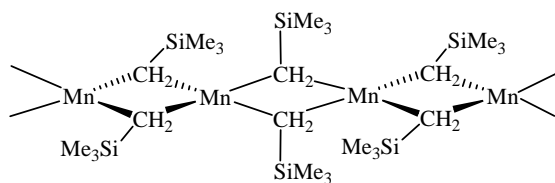
R= Me, 4
R= *i*Pr, 5



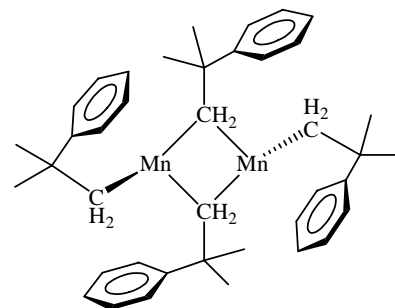
6



7

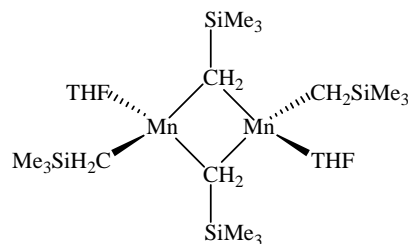


8



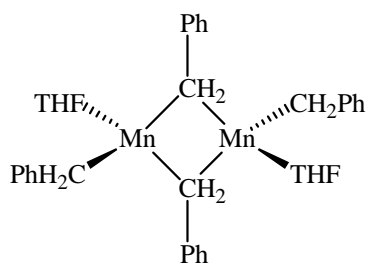
9

$\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$
10



11

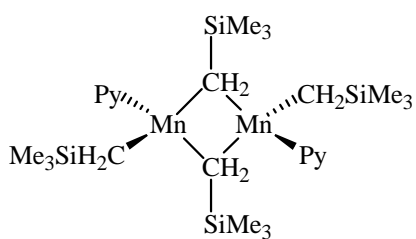
Compuestos preparados en el Capítulo I



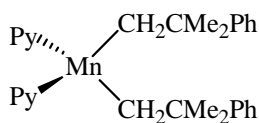
12



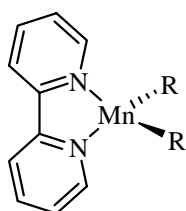
R = CH_2Ph , 13



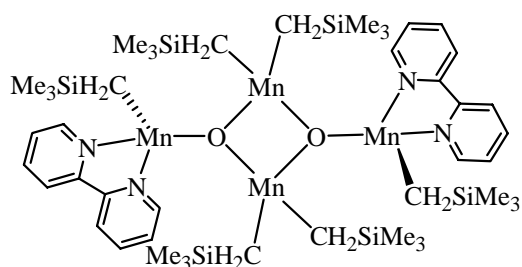
14



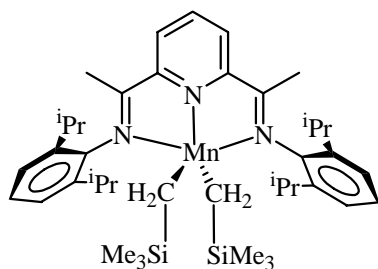
15



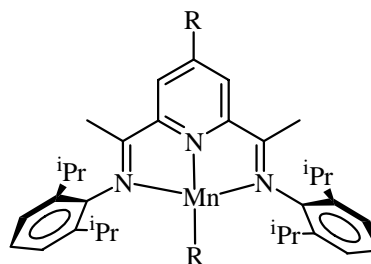
R = CH_2SiMe_3 , 16
R = $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, 17



18

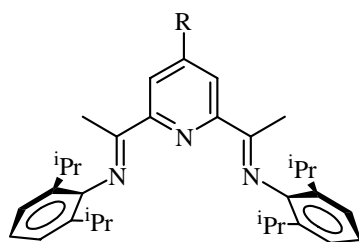


19

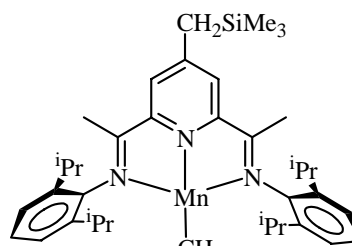


R = $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, 20; CH_2Ph , 21

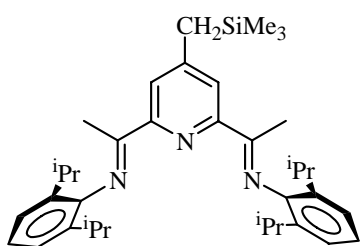
Compuestos preparados en el Capítulo I



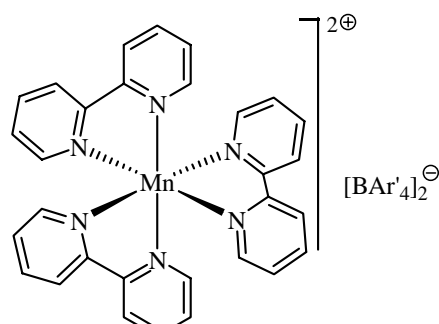
R = CH₂CM₂Ph, **22**; CH₂Ph, **23**



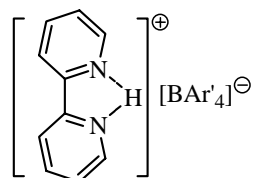
24



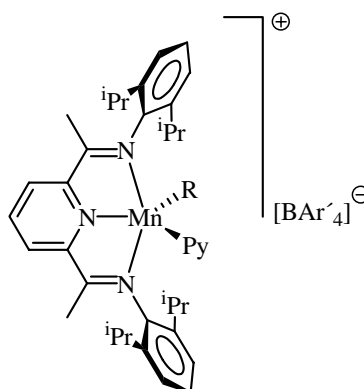
25



26



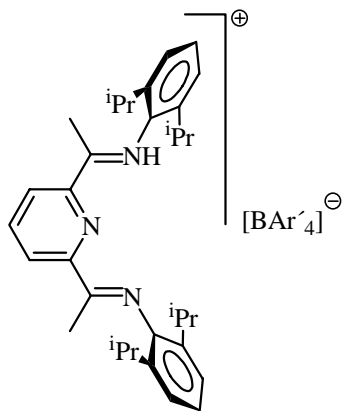
27



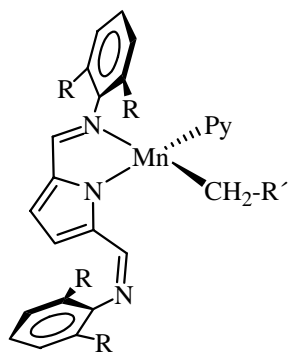
R = CH₂SiMe₃, **28**

R = CH₂CM₂Ph, **30**

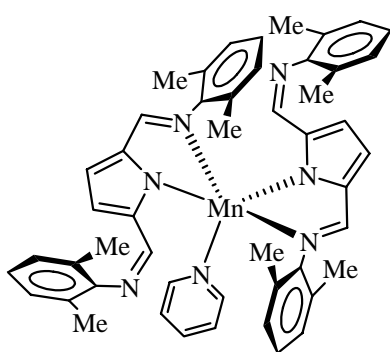
Compuestos preparados en el Capítulo I



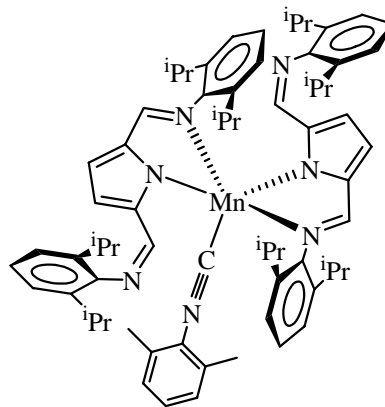
29



R	R'	
Me	SiMe ₃	31
<i>i</i> Pr	SiMe ₃	32
<i>i</i> Pr	CMe ₂ Ph	33

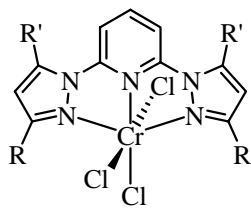


34

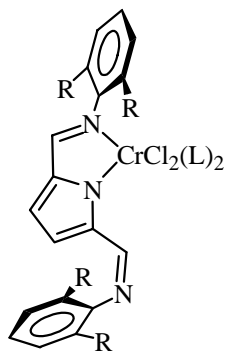


35

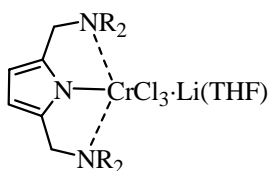
Compuestos preparados en el Capítulo II



R	R'	
Me	Me	1
ⁱ Pr	H	2
^t Bu	H	3
Mes	H	4



- L= THF, R = ⁱPr, **5**
- L= NCMe, R= ⁱPr, **6**
- L= Py, R= ⁱPr, **7**
- L= Py, R= Me, **7'**
- L= 4-CNPy, R= ⁱPr, **8**
- L= 4-^tBuPy, R= ⁱPr, **9**
- L= 4-DMAP, R= ⁱPr, **10**



NR₂ = NMe₂, **11**

NR₂ = N , **12**

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.-Conceptos básicos

2.- Polímeros

3.- Catalizadores para la polimerización de olefinas

1.- CONCEPTOS BÁSICOS ¹

La catálisis homogénea ha experimentado un espectacular desarrollo en los últimos años por sus crecientes aplicaciones en la preparación selectiva de productos básicos de alto valor añadido. Por su naturaleza interdisciplinar, se ha hecho acreedora de aportaciones importantes desde ámbitos muy diversos de la química académica y el sector productivo. Antes de discutir los aspectos más específicamente relacionados con esta Memoria, es conveniente definir algunos conceptos básicos utilizados en este campo.

Un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse en dicha reacción. El catalizador se combina con los reactivos para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico.

El efecto de un catalizador es puramente cinético, acelerando una reacción que es posible termodinámicamente. Esta propiedad del catalizador permite que la reacción transcurra por una ruta alternativa, la cual presenta una barrera de activación menor que la

¹ a) G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Britzinger, '*Ziegler Catalysts*', (Recent Scientific Innovations and Technological Improvements), eds. Springer-Verlag: Berlín, 1995, caps. 1 y 2; b) P. T. Gomes, '*Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea*', eds. L. A. Oro, E. Sola: Zaragoza, 2000, cap.7.

de la reacción no catalizada. El catalizador no afecta a la energía libre de Gibbs de la reacción entre reactivos y productos, por lo que no ejerce influencia alguna sobre el equilibrio termodinámico.

Una propiedad importante de un catalizador es su *actividad*, que puede ser definida de varias maneras. El *número de repetición* (o *turnover number*) expresa el número de moles de producto obtenido por mol de catalizador, y proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción. La velocidad del catalizador se expresa habitualmente como *frecuencia de repetición* (TOF), que se define como la cantidad de moles de producto formados por unidad de tiempo dividida por la cantidad de moles de catalizador. Un catalizador activo presentará valores altos tanto de frecuencia como de número de repetición.

La *selectividad* se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para producir un producto deseado, generalmente la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados.

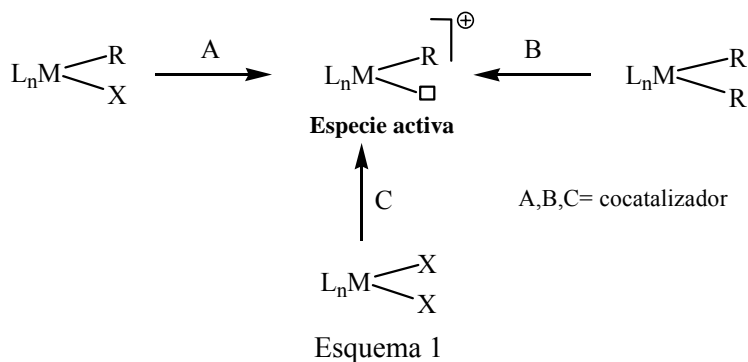
Los catalizadores pueden ser *homogéneos* si se encuentran en la misma fase que los reactivos. Esto normalmente significa que están presentes como solutos en una mezcla de reacción líquida. De lo anterior también se puede entender que el catalizador es una entidad discreta, y en el caso de los catalizadores homogéneos que incorporan metales de transición, significa que el catalizador es un complejo o una combinación de complejos.

Los catalizadores son *heterogéneos* si están presentes en una fase diferente a la de los reactivos. En procesos de catálisis heterogénea, el catalizador suele estar presente en la superficie de una fase sólida y los reactantes en fase líquida o gas. La reacción catalizada ocurre en la interfase, es decir, en la superficie del catalizador.

En catálisis se persigue obtener elevadas actividades y selectividades bajo condiciones de reacción suaves. Una de las ventajas de los catalizadores homogéneos es que permiten una fácil dispersión del calor cuando las reacciones son muy exotérmicas. En procesos catalizados por complejos de metales de transición se suele trabajar a temperaturas inferiores a 200°C, y no existen problemas de difusión de calor y materia, lo cual conduce a reacciones controladas cinéticamente.

El mayor problema de la catálisis homogénea, en su aplicación industrial, es la separación del catalizador de los productos que se forman en la misma fase. A pesar de que los procesos catalíticos en fase homogénea son cada vez más utilizados en la industria, su número sigue siendo muy inferior a los procesos en fase heterogénea.

La gran mayoría de las transformaciones catalíticas homogéneas utilizan como catalizadores complejos de los elementos de transición. Para dar lugar a una especie catalíticamente activa, cualquier complejo soluble debe ser capaz de generar vacantes coordinativas que hagan posible la coordinación y posterior activación de los reactivos. Una vacante en la esfera de coordinación de un metal implica por un lado la existencia de un orbital vacío, para la formación de un enlace con la molécula de reactivo, y por otro lado la disponibilidad de espacio suficiente para alojar a esta molécula. Un complejo que presenta una o varias vacantes coordinativas se dice que es *coordinativamente insaturado*. Cuando esta vacante de coordinación no existe, se tiene que formar en algún paso de la reacción. El paso en el que un complejo inactivo (o precursor) se transforma en un catalizador se suele llamar *activación*. Aunque es relativamente frecuente que especies coordinativamente insaturadas resulten suficientemente estables para ser utilizadas como precursores de un catalizador, lo habitual es que estos precursores sean especies saturadas (16 o 18 electrones). La etapa de activación requiere la disociación de al menos uno de los ligandos presentes en el precursor. Por lo tanto, un precursor de un catalizador debe contener algún ligando fácilmente dissociable o lábil. (Esquema 1)



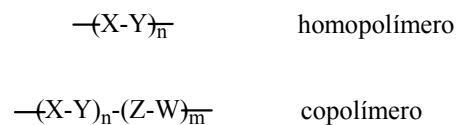
2.- POLÍMEROS

2.1.- Definiciones básicas

Los *polímeros* son macromoléculas constituidas por la combinación de una o más unidades más pequeñas, denominadas *monómeros*. Las reacciones mediante las cuales estas unidades se combinan entre sí se denominan *reacciones de polimerización*. El término macromolécula suele utilizarse como sinónimo del término polímero, pero se debe destacar que mientras todo polímero es una macromolécula, no todas las macromoléculas son polímeros.

Muchos polímeros poseen una estructura simple, de tal forma que un gran número de átomos se unen entre sí mediante enlaces covalentes para formar una cadena molecular, que denominaremos cadena principal. Los grupos laterales de la cadena principal, si existen, suelen tener unas dimensiones físicas muy inferiores a las de la cadena principal.

Los polímeros más sencillos son aquellos que se obtienen a partir de un solo tipo de monómero (*homopolímero*). La estructura de los homopolímeros se puede representar escribiendo la unidad repetitiva entre paréntesis, añadiendo un subíndice n. Sin embargo, es frecuente que en la preparación de un polímero se empleen dos o más monómeros diferentes, en cuyo caso la cadena polímera contendrá dos o más unidades repetitivas diferentes. Estos polímeros reciben el nombre de *copolímeros*, y se pueden representar incluyendo las unidades periódicas entre paréntesis, indicando su repetición mediante subíndices n, m, etc. Naturalmente estas representaciones son esquemáticas y no aportan información relativa a las diversas características estructurales del polímero, tal como peso molecular, pautas en la repetición de las unidades periódicas, presencia de ramificaciones, etc. (Esquema 2).



Esquema 2

2.2.- Polimerización ²

Los procesos por los cuales se forman los polímeros se puede dividir en dos grandes grupos: *polimerización por adición* y *polimerización por condensación*. Esta distinción sirve como base para la clasificación de los polímeros formados por un tipo u otro de reacción (polímeros de adición y polímeros de condensación). Atendiendo a los mecanismos de las reacciones de polimerización, éstas se clasifican también en *polimerizaciones en cadena* y *por etapas*. Con frecuencia ambas clasificaciones coinciden, de manera que la polimerización por adición suele ocurrir a través de mecanismos en cadena, en tanto que los polímeros de condensación se obtienen con frecuencia en procesos que ocurren por etapas. Por ello existe una tendencia a utilizar ambas clasificaciones indistintamente, si bien no son equivalentes desde un punto de vista riguroso.

Los polímeros de adición son aquellos en los que la unidad estructural de repetición coincide con el monómero. El grupo más importante de polímeros de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contienen dobles enlaces carbono-carbono (POLIOLEFINAS).

Los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones típicas de química orgánica con la posible eliminación de alguna pequeña molécula, tal como el agua.

2.3.- Aditivos y procesado ²

Las propiedades de un polímero se pueden alterar de manera considerable al incorporar aditivos. En unos casos, un mismo aditivo se puede encontrar en diversos polímeros, que reciben aplicaciones muy variadas, y en otros casos, el aditivo puede ser muy específico para un determinado polímero para un uso final particular. En general, los aditivos deben tener las siguientes características: ser eficientes en su función; estables

² J. L. M López, A. Gallardo, A. E. Lozano, '*Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*', eds. L. Garrido, L. Ibarra, C. Marco, ICTP-CSIC, España, 2004, vol. I, caps. 1 y 2.

bajo las condiciones de procesado o transformado; estables bajo las condiciones de servicio; no ser tóxicos ni impartir sabor u olor y ser económicos.

A través del procesado, la formulación que se obtiene al mezclar el polímero o polímeros con los aditivos que correspondan al caso, se transforman en un producto acabado o semi-acabado. El procesado cambia no solo la forma del material – de granza, polvo, perla, plancha, etc., a pieza, artículo u objeto de forma definida – sino que también durante el mismo, en función de las condiciones (temperatura de procesado, tiempo de residencia, velocidad de enfriamiento, adición de agentes nucleantes, etc.) se pueden obtener estructuras y morfologías diferentes que conducen a propiedades también diferentes.

2.4.- Las poliolefinas³

Las poliolefinas, principalmente los polietilenos, polipropilenos y sus copolímeros constituyen uno de los grupos de materiales cuyo uso se encuentra más difundido. Estos materiales combinan unas propiedades tales como su baja densidad, elevada estabilidad química y resistencia mecánica, con una facilidad de procesado, lo cual los hace idóneos para una gran variedad de aplicaciones.

Actualmente, la familia de las poliolefinas representa el 65% del consumo global de plásticos, y presentan un amplio espectro de propiedades.

2.4.1.- Características estructurales de las poliolefinas⁴

Los parámetros que describen las características estructurales de las poliolefinas son las siguientes: el peso molecular, tacticidad o estereorregularidad y el grado de ramificación.

³ M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, '*Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*', eds. L. Garrido, L. Ibarra, C. Marco, ICTP-CSIC, España, 2004, vol. II, cap. 1.

⁴ G. Odian, '*Principles of Polymerization*', Wiley-Interscience: New York, 1991.

2.4.1.a.- El peso molecular ²

Los materiales polímeros raramente se encuentran constituidos por moléculas del mismo peso molecular. Un polímero de este tipo se dice que presenta un peso molecular monodisperso. Por el contrario, en la mayoría de los casos, los polímeros se encuentran constituidos por mezclas de moléculas de la misma naturaleza, aunque de diferente tamaño, cuyos pesos moleculares se distribuyen estadísticamente en las proximidades de un valor más probable (en el caso de una distribución de tipo monomodal) o como una superposición de dos o más distribuciones estadísticas (distribuciones bimodales o polimodales).

Tanto el peso molecular como su distribución son parámetros fundamentales que determinan en gran medida las propiedades finales y, por tanto, las posibles aplicaciones de un material polímero.

El grado de polimerización, x , de una macromolécula dada se define como el número de unidades estructurales (monoméricas) de las que consta. Despreciando lo extremos de la cadena, su peso molecular M_x , viene dado, por la expresión $M_x = xM_0$, siendo M_0 el peso molecular de la unidad estructural, por lo que hablaremos de un peso molecular promedio del polímero.

Los polímeros sintéticos típicos son sustancias polidispersas, es decir, presentan amplias distribuciones de grados de polimerización. Una muestra de polímero está constituida, pues, por numerosas especies, cada una de ellas caracterizada por su grado de polimerización. Es por ello que cualquier técnica de caracterización del peso molecular va a conducir a la obtención de valores promediados. La forma en que los pesos moleculares son promediados depende de la propiedad física en la que se basa la medida. Los valores del peso molecular más frecuentes son el peso molecular promedio en número, M_n , y el peso molecular promedio en peso, M_w , definidos como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} = \frac{\sum W_x}{\sum W_x / M_x} = \sum M_x \cdot n_x$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} = \frac{\sum M_x \cdot W_x}{\sum W_x} = \sum M_x \cdot w_x$$

siendo N_x el número de moléculas de la especie particular de grado de polimerización x , M_x el peso molecular de dichas moléculas, y n_x y w_x las correspondientes fracciones molares en número y en peso, respectivamente.

Los valores de M_w y M_n coinciden sólo en el caso de una distribución monodispersa, siendo $M_w > M_n$ en cualquier otro caso. Por tanto, la relación M_w/M_n es 1 en el primer caso y su valor aumenta a medida que los pesos moleculares sean cada vez más dispares. A este cociente se le llama *polidispersidad* (PDI) y su valor da una idea de la anchura de la distribución de pesos moleculares. En general, se puede demostrar que la distribución de pesos moleculares de un polímero generado por una sola especie catalítica se aproxima a 2 cuando la presión, la temperatura y la concentración de monómero permanecen constantes a lo largo del experimento.

La gran mayoría de los polímeros, naturales y sintéticos, constan de muchas cadenas que contienen diferentes números de unidades, es decir, tienen diferentes pesos moleculares, circunstancia que los convierte en polidispersos. La polidispersidad o variación del peso molecular entre las distintas cadenas macromoleculares, al igual que el peso molecular promedio, influye considerablemente en las propiedades finales de los polímeros, así como en las propiedades fundamentales durante su procesado como es la viscosidad del polímero fundido.

La caracterización completa del peso molecular de un polímero requiere determinar la distribución precisa de los pesos moleculares. Las técnicas utilizadas más frecuentemente con este fin es la cromatografía de exclusión por tamaños (*Size Exclusion Chromatography*), SEC, conocida también como cromatografía de permeación sobre gel (*Gel Permeation Chromatography*, GPC). Consiste en hacer pasar una disolución diluida del polímero a través de una columna rellena de un gel microporoso o microesferas de un polímero reticulado con diferentes niveles de reticulación, con lo que contienen distintos tamaños de poros, en función de dicha reticulación. A medida que avanza la disolución, las moléculas de polímero pueden penetrar en los microporos del gel o avanzar entre las partículas de éste. Las moléculas pequeñas tendrán acceso a una gran cantidad de poros (si la columna está bien diseñada), por lo que tardarán mucho en salir de la columna, mientras que las más grandes apenas tendrán acceso a dichos poros y pasarán

sencillamente entre las partículas del gel. Por lo tanto los pesos moleculares altos eluyen antes que los inferiores. Así pues, si se consigue relacionar el tiempo de elución con el peso molecular, mediante el calibrado correspondiente se podrán determinar pesos moleculares y distribuciones.

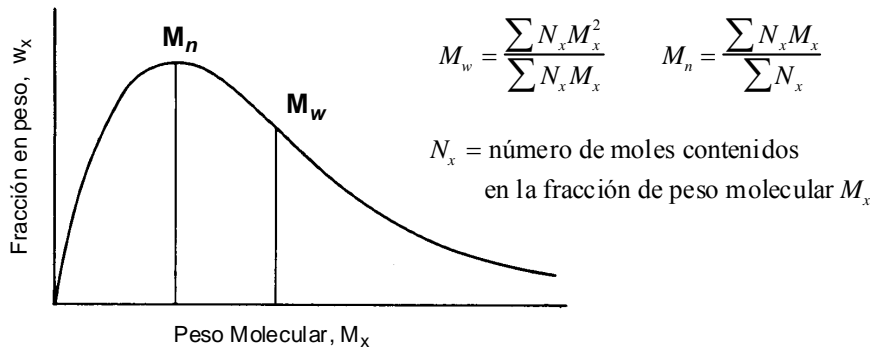


Figura. 1.- Distribución de pesos moleculares

La curva de distribución de pesos moleculares se puede describir mediante modelos estadísticos, cuya aplicabilidad depende de la naturaleza del proceso de polimerización. En la Figura 1 se muestra la forma de la curva de distribución de Schultz-Flory, así como la posición de los valores de M_n y M_w . En la práctica, la determinación de M_n y M_x se realiza mediante el ajuste de la curva experimental al modelo estadístico, y de estos valores se deriva inmediatamente la polidispersidad. En general, la forma de las curvas no se ajusta exactamente a un modelo estadístico preciso, por lo que el valor de la polidispersidad es meramente indicativo. Esto es especialmente cierto en el caso de distribuciones bi o multimodales en las que se observan varios máximos. En estos casos el peso molecular del polímero se puede caracterizar por la posición de dichos máximos M_p .

2.4.1.b.- Tacticidad o estereorregularidad

La polimerización de las monolefinas diferentes del etileno, como por ejemplo el propeno, puede dar lugar a tres tipos diferentes de estructuras, dependiendo de la orientación que adopten los sustituyentes en la cadena polímera. De este modo, si la

orientación es aleatoria, el polímero es ATÁCTICO; si los sustituyentes adoptan todos la misma orientación el polímero es ISOTÁCTICO; y si adoptan posiciones alternas, el polímero es SINDIOTÁCTICO. (Figura 2).

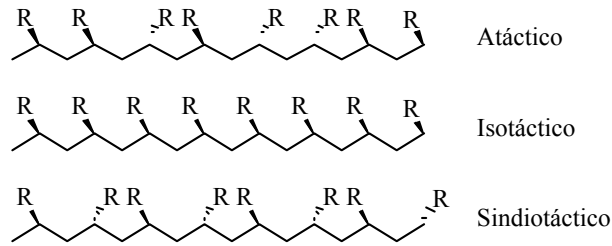


Figura 2

2.4.1.c.- Grado de ramificación

Los polímeros pueden clasificarse en lineales, ramificados, o entrecruzados (crosslinked).

Según se muestra en la Figura 3, el polímero ramificado puede tener ramas largas (A) o cortas (B), o bien partiendo de cada rama pueden generarse otras ramas secundarias dando una estructura dendrítica (C). Por último las ramas pueden conectar distintas cadenas entre sí dando la estructura (D).

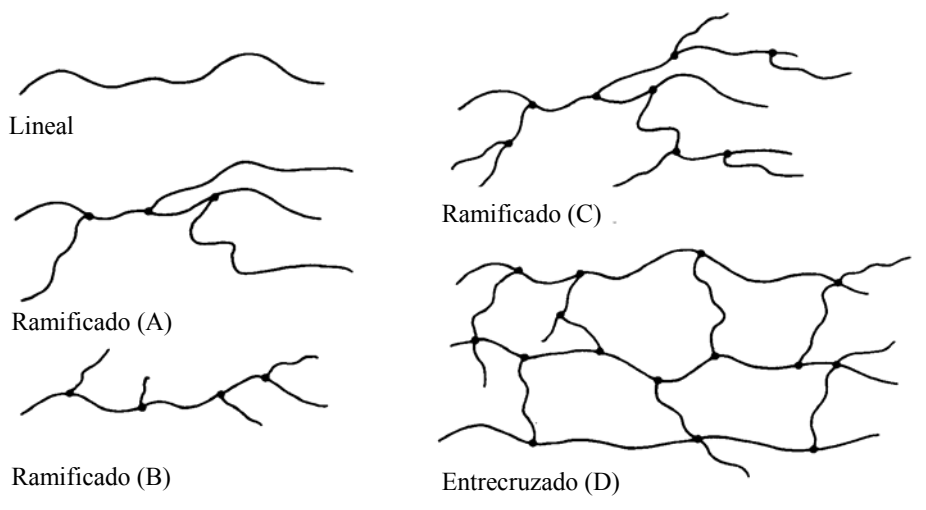


Figura 3.- Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados

2.5.- Polietileno

El polietileno, PE, es entre las poliolefinas, el polímero más sencillo, desde el punto de vista de su estructura química. Su bajo coste y la versatilidad de sus propiedades hacen que sea el material plástico de mayor producción mundial.

Bajo el nombre de PE se agrupan diversos materiales cuya diferencia principal radica en el contenido en ramificaciones, factor que influye de manera decisiva en las características del mismo. Los tipos de PE más importantes son:

a) *Polietileno de alta densidad, HDPE*: formado por cadenas lineales con un grado de ramificación muy bajo, 0.5-2.5 ramas por cada 1000 átomos de carbono, lo cual permite alcanzar niveles de cristalinidad muy elevados. Tienen valores de densidad de 0.94-0.97 g/cm³.

b) *Polietileno de baja densidad, LDPE*: polímeros con una concentración elevada de ramas de distintas longitudes, 20-30 ramas por cada 1000 átomos de carbono, que dificultan el proceso de cristalización, dando lugar a densidades relativamente bajas, 0.90-0.94 g/cm³. Las ramas pueden ser etilos, butilos, hexilos y ramas de alquilos superiores.

c) *Polietileno lineal de baja densidad, LLDPE*: formado por cadenas lineales con ramificaciones cortas, etilo, butilo o hexilo. Aunque en este tipo de polímeros la concentración de ramas puede ser elevada, llegando incluso a los niveles de los polietilenos de baja densidad, las ramas son todas de un solo tipo. Tienen valores de densidad de 0.90-0.94 g/cm³.

2.5.1.- Propiedades

Las propiedades del polietileno en estado sólido, vienen determinadas por la naturaleza semicristalina de este polímero.

Como se ha indicado con anterioridad, el grado de ramificación del polímero, influye notablemente sobre su capacidad para cristalizar. La naturaleza, tamaño y distribución de las ramas inciden en la cristalinidad, la densidad y como consecuencia de

ello en las propiedades, especialmente las mecánicas. Aquellas propiedades que dependen de la cristalinidad como la rigidez, la dureza, la resistencia al rasgado o la resistencia química aumentan en los polímeros más cristalinos, mientras que la flexibilidad o la tenacidad disminuyen.

El peso molecular también influye en las propiedades del polietileno. La resistencia a la rotura, la resistencia al rasgado, la tenacidad a baja temperatura, la temperatura de reblandecimiento, la resistencia al impacto y la resistencia al agrietamiento en medios tensioactivos aumentan al aumentar el peso molecular. Se considera que cuando los otros factores estructurales son constantes, las distribuciones de pesos moleculares más estrechas inducen un aumento en la resistencia al impacto, la resistencia a la tracción, la tenacidad, el punto de reblandecimiento y la resistencia al agrietamiento en medios tensioactivos.

2.5.1.a. – Térmicas

El polietileno funde a temperaturas relativamente bajas, en comparación con otras poliolefinas comerciales. Esta característica es una gran ventaja a la hora del procesado, sin embargo condiciona y limita su campo de aplicación. Las propiedades térmicas del polietileno, incluyendo el punto de fusión, se determinan mediante la técnica DSC (*Diferencial Scanning Calorimetry*) o calorimetría diferencial de barrido, que mide el flujo de calor asociado a las transiciones de fase de la muestra. La integración del calor que se absorbe durante la fusión del polietileno permite calcular su grado de cristalinidad (α) expresado en %.

La temperatura de fusión experimental del polietileno puede variar en un amplio intervalo dependiendo de tres factores principales: las condiciones de cristalización, que dan lugar a dominios cristalinos de diferentes tamaños, el peso molecular, y sobre todo el grado de ramificación. La temperatura de fusión en los polietilenos de alta densidad corresponde a 130-135°C, en tanto que en los de baja densidad es de 106-115°C.

Los niveles de cristalinidad alcanzados en los distintos tipos de polietilenos varían también dependiendo de las características moleculares y el tratamiento térmico

impuesto al material, pudiendo ser tan bajos como un 20 o 30% en los de baja densidad y lineales de baja densidad, hasta valores de 70-80% en los de alta densidad.

2.5.1.b.- Mecánicas

Las características moleculares y estructurales del polietileno afectan al proceso de deformación⁵. La flexibilidad varía según los distintos tipos de polietilenos. La dureza depende también del nivel de cristalinidad, aumentando con ésta.

Así mismo, las propiedades de impacto y de rasgado se ven influidas por la estructura del polímero. Los polietilenos lineales de baja densidad son los que presentan mayor tenacidad, con una excelente resistencia al impacto y al punzamiento. Los polietilenos de alta densidad necesitan mucha energía para deformarse, llegando a agrietarse sin deformación. Sin embargo, una vez iniciada la grieta ésta se propaga rápidamente, dando lugar a la tenacidad más baja entre todos los polietilenos.

2.5.1.c.- Otras propiedades

Las propiedades ópticas del polietileno dependen, al igual que otras propiedades, de sus características estructurales. Las películas de espesor reducido de polietilenos de baja densidad (LLDPE) son transparentes, mientras que las de polietilenos de alta densidad (HDPE) son translúcidas. Esta versatilidad permite su utilización en aplicaciones en las que se requiera una elevada transparencia, como por ejemplo en el envasado de alimentos, o en las que se bloquee el paso de la luz, como por ejemplo en cubiertas para plantaciones agrícolas.

El polietileno presenta una gran inercia química y no es atacado por la mayoría de los ácidos y álcalis. Es poco soluble a la temperatura ambiente, aunque se hincha en algunos disolventes orgánicos. Se disuelve en xileno, tolueno, benceno, decalina, tetralina, etc. a temperaturas próximas a las de fusión.

⁵ M. A. Kennedy, A. J. Peacock, M. D. Failla, J. C. Lucas, L. Mandelkern, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1407.

El polietileno es un aislante excelente, como la mayor parte de los polímeros sintéticos, debido a la ausencia de electrones libres en su estructura y a la falta de polaridad de sus enlaces. Debido a estas características se utiliza en numerosas aplicaciones en el sector eléctrico, principalmente en el recubrimiento de cables.

2.5.2.- Aplicaciones

El polietileno se utiliza en numerosas aplicaciones de la vida diaria debido al amplio espectro de propiedades que posee y a su bajo coste.

Entre las características sobresalientes del polietileno están su flexibilidad y elevada tenacidad, además de su elevada resistencia eléctrica y al ataque químico, debidas a la naturaleza de sus enlaces. Entre sus desventajas se encuentran su inestabilidad bajo carga durante tiempos prolongados y su relativa baja temperatura de reblandecimiento.

El polietileno es, por tanto, muy útil en aplicaciones a corto plazo y que no supongan esfuerzos, como por ejemplo en películas para el envasado de alimentos, o en materiales para el embalaje o en tuberías, pero no es idóneo para aquellas en las que se requiera una estabilidad a alta temperatura o en componentes estructurales.

El polietileno de alta densidad se caracteriza por su elevada cristalinidad y es, por tanto, el que presenta una mayor rigidez y menor permeabilidad. Estas características son idóneas para su utilización en todo tipo de contenedores de líquidos de media y gran capacidad, como por ejemplo tanques de almacenamiento de productos químicos o depósitos de gasolina, y en menor escala en bidones o botellas de detergentes, aceites, anticongelantes, productos alimenticios (leche, zumos), de cosmética o de farmacia. Una desventaja de su cristalinidad es el acabado opaco y mate de los productos, por lo que se le suele añadir pigmentos. Su baja permeabilidad, resistencia a la corrosión y rigidez son también características adecuadas para su utilización en tuberías de gas y agua. Debido a su buena resistencia a la tracción, el polietileno de alta densidad se puede utilizar también en aplicaciones a corto plazo, como por ejemplo bolsas de basura o de supermercado, o en otras aplicaciones sometidas a esfuerzos moderados, como por ejemplo cajas para el embalaje, mallas y redes para la agricultura, utensilios de menaje o juguetes.

Por otra parte, el polietileno de baja densidad por su baja cristalinidad, origina un material mucho más flexible y con una temperatura de fusión mucho más baja. Debido a ello, las películas de LDPE son transparentes y moderadamente tenaces, pero dada su facilidad de deformación no son aptas para su utilización en aplicaciones sometidas a esfuerzos durante tiempos prolongados.

El principal mercado de aplicación es el envase, seguido por el sector agrícola, en invernaderos y cubiertas. Otras aplicaciones incluyen el recubrimiento de otros materiales, como por ejemplo cartón, también utilizado en el envasado, el recubrimiento de cables y la fabricación de tuberías flexibles.

El polietileno lineal de baja densidad, aunque incluye una gran variedad de materiales, generalmente tiene densidades próximas al polietileno de baja densidad y comparte con éste mucha de sus aplicaciones.

3.- CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

3.1.- Catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta

El desarrollo de nuevos catalizadores para la polimerización de olefinas ha experimentado un notable auge en las últimas décadas, y en la actualidad constituye un área de gran importancia tanto desde un punto de vista teórico como técnico.

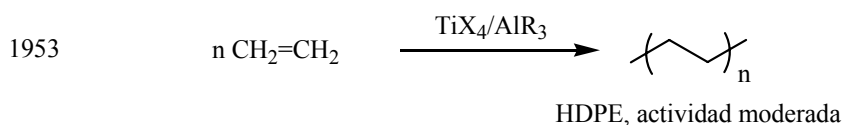
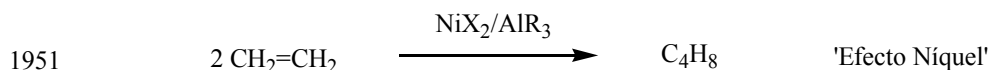
El punto de partida de la industria moderna de las poliolefinas, se encuentra en el descubrimiento por parte de **Karl Ziegler**¹ de los primeros catalizadores de polimerización de etileno, en la década de los años 50. Los estudios de Ziegler de la reacción del etileno con los derivados alquílicos de aluminio (AlR_3) bajo presiones elevadas, condujeron de manera fortuita al descubrimiento de la dimerización catalítica del etileno a buteno, que tiene lugar cuando los alquilos de aluminio reaccionan con pequeñas cantidades de sales de Ni(II), procedente de la limpieza de los reactores de acero (Ecuación 1). La investigación de esta reacción catalítica, conocida como “*Efecto Níquel*”, sugirió la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos basados en la combinación de los alquilos de aluminio con diversos compuestos de los elementos de la primera serie de transición. Esta búsqueda culminó con el descubrimiento en 1953 de la reacción de los

alquilos de aluminio con haluros de Ti(IV), la cual da lugar a catalizadores heterogéneos capaces de polimerizar el etileno bajo condiciones de presión y temperatura bajas (10-20 atm; 50-75 °C) (Ecuación 2). El polietileno así obtenido está constituido por cadenas lineales, posee una densidad alta y excelentes propiedades mecánicas, es decir, se trata de un polietileno lineal de alta densidad o HDPE. Con anterioridad a estos descubrimientos, el polietileno era obtenido mediante un proceso radicalario que requiere elevadas presiones y temperaturas, que origina polietileno de baja densidad con propiedades mecánicas pobres que limitan su aplicación práctica.

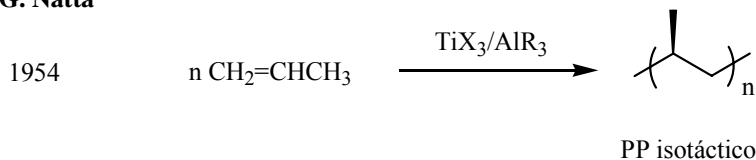
Poco tiempo después, **Giulio Natta**, obtuvo a partir de TiCl_3 , un nuevo catalizador capaz de llevar a cabo la polimerización estereorregular del propeno y otros dienos. (Ecuación 3).

Por el descubrimiento de estos catalizadores conocidos en la actualidad como “*catalizadores Ziegler-Natta*”, estos autores recibieron el Premio Nobel de Química en el año 1963.

K. Ziegler



G. Natta



Ecuaciones 1, 2 y 3

No obstante, hay que mencionar otros sistemas catalíticos heterogéneos para la polimerización de etileno, como es el catalizador *Phillips*, descubierto en 1958 por **Hogan** y **Banks**^{6,7}, y que se prepara a partir de CrO_3 soportado sobre sílice, o el de *Union Carbide*, que se obtiene de manera similar a partir del cromoceno (CrCp_2). Ambos

⁶ J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Corporation), US-A 2825721, 1958, [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 8621h]

⁷ J. P. Hogan, *J. Poly. Sci. A*, **1970**, 8, 2637.

sistemas son altamente activos y ofrecen la ventaja de no requerir ningún agente alquilante o cocatalizador ⁸.

El descubrimiento de estos catalizadores dio lugar a un rápido desarrollo de la industria de las poliolefinas.

Con el fin de mejorar las propiedades de los polímeros, se desarrollaron sucesivas generaciones de catalizadores Ziegler-Natta. Desde 1955 hasta la actualidad, podemos considerar la existencia de 3 generaciones de catalizadores Ziegler-Natta en la industria:

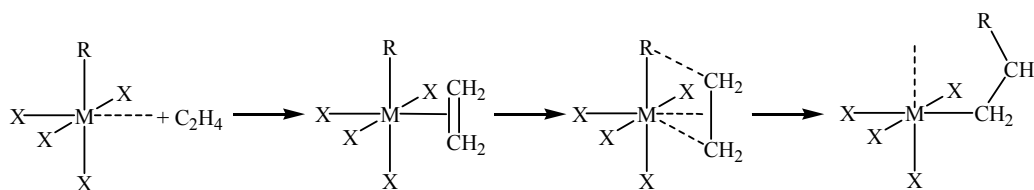
-1^a generación: $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$

-2^a generación: $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_3 + \text{base Lewis}$

-3^a generación: $\text{TiCl}_4 + \text{base Lewis/MgCl}_2 + \text{AlEt}_3$

Todas estas modificaciones se traducen en una mayor actividad del catalizador y una mayor estereorregularidad del polímero.

En 1964 **P. Cosee** y **J. Arlman** postularon el mecanismo de la reacción de polimerización de Ziegler-Natta (Esquema 3). Es necesaria la presencia de un grupo alquilo donde tendrá lugar el crecimiento de la cadena polímera y de una vacante de coordinación donde se coordina la molécula de olefina de manera π . La propagación o crecimiento de la cadena polímera tiene lugar mediante un proceso de inserción migratoria del monómero en el enlace M-R, pasando por un estado de transición concertado donde participan la cadena (R), el metal y el monómero. Este proceso de inserción se repite hasta que tiene lugar un proceso de β -eliminación, el cual constituye la etapa de terminación del ciclo catalítico.^{9,10}



Esquema 3.- Mecanismo de polimerización propuesto por Cosee-Arlman

⁸ G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 428.

⁹ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics A concise Introduction*, VCH Weinheim, 1992.

¹⁰ a) P. Cosee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 80; b) A. J. Arlman, *J. Catal.*, **1964**, 3, 89; c) P. Cosee, A. J. Arlman, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99.

Aunque hoy se acepta que la mayoría de los procesos de polimerización de olefinas transcurren a través de mecanismos estrechamente relacionados con el de Cossee y Arlman, merece la pena mencionar aquí una propuesta alternativa, realizada por **M. L. H. Green** y **J. J. Rooney** en 1978 según la cual el proceso de polimerización transcurre a través de especies hidruro-carbeno, que resultarían de la eliminación α de la especie alquímica. Si bien este mecanismo no ha recibido apoyo experimental se admite hoy una forma modificada en la que la etapa de α -eliminación es sustituida por la formación de una interacción α -agóstica. Sin embargo, en esta forma el mecanismo de Green-Rooney apenas se diferencia del de Cossee-Arlman, por lo que no insistiremos más en esa distinción mecanicista.¹¹

3.2.- Catalizadores homogéneos

Las dificultades encontradas en los estudios del mecanismo de la reacción heterogénea de polimerización Ziegler-Natta, llevó a varios autores a la búsqueda de sistemas homogéneos bien definidos que pudieran servir de modelo a los anteriormente descritos. Estos catalizadores se benefician de las ventajas de los catalizadores heterogéneos, que se describen al inicio de esta sección, y además permiten ejercer un control más preciso de su actividad a través del diseño de su estructura. Estas características están favoreciendo la incorporación gradual de los catalizadores homogéneos en procesos industriales. Muchos de estos catalizadores muestran actividades comparables o incluso superiores a la de los catalizadores heterogéneos.

Antes de continuar con la descripción de los principales tipos de catalizadores homogéneos, conviene establecer que en la presente Memoria, la actividad catalítica se expresará en kg de polietileno formados por mol de catalizador y hora, divididos por la presión de etileno (Kg/mol·h·bar). En general, resulta difícil comparar las actividades catalíticas medidas bajo diferentes condiciones experimentales, por lo que Gibson ha propuesto una escala cualitativa de actividades que se reproduce a continuación:

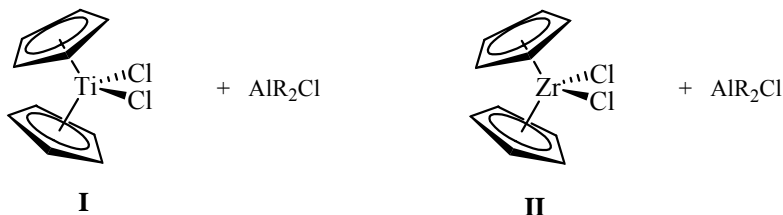
¹¹ R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, New York, 2001, cap. 11.

Actividad (Kg/mol h bar)	Actividad
> 1000	Muy alta
1000-100	Alta
100-10	Moderada
10-1	Baja
< 1	Muy baja

3.2.1.- Catalizadores metallocénicos

Así, en el año 1955 **Natta** (Milán) y **Breslow** (Hercules Research Center), abordaron la preparación de catalizadores homogéneos bien definidos. Con este fin, se escogió como punto de partida el cloruro de titanoceno (Cp_2TiCl_2) **I**, perteneciente a la familia de los complejos metallocénicos, cuyos primeros ejemplos habían sido preparados por **G. Wilkinson**.¹²

De manera análoga a lo observado con los catalizadores heterogéneos, se observó que la reacción de **I**, o de su análogo de circonio **II**, con alquilos de aluminio conduce a especies químicas capaces de polimerizar el etileno.



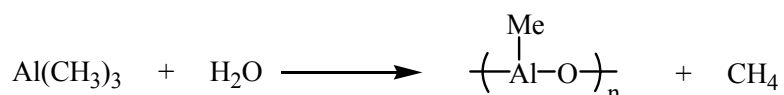
A pesar de su utilidad como modelo homogéneo, estos sistemas tienen una baja actividad catalítica y además no catalizan la polimerización del propeno ni la de otras α -olefinas, por lo que carecen de interés práctico.

Sin embargo, **Reichert** y **Meyer** descubrieron en 1973 que la presencia de pequeñas cantidades de agua induce a un considerable aumento en la actividad catalítica.

¹² G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011.

Breslow y **Long**¹³ atribuyeron este hecho a la formación de aluminoxanos resultantes de la hidrólisis parcial de alquilos de aluminio. Así en 1980, **Kaminsky** y **Sinn**¹⁴, introdujeron el uso del polimetilaluminoxano (MAO) como cocatalizador, logrando actividades catalíticas comparables o incluso superiores a la de los catalizadores clásicos de Ziegler-Natta.

El MAO es una sustancia oligómera mal definida, obtenida por la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (Ecuación 4), que puede representarse como $\text{Me}_2\text{AlO}-(\text{MeAlO})_n-\text{OAlMe}_2$, con $n = 5-20$.



Ecuación 4

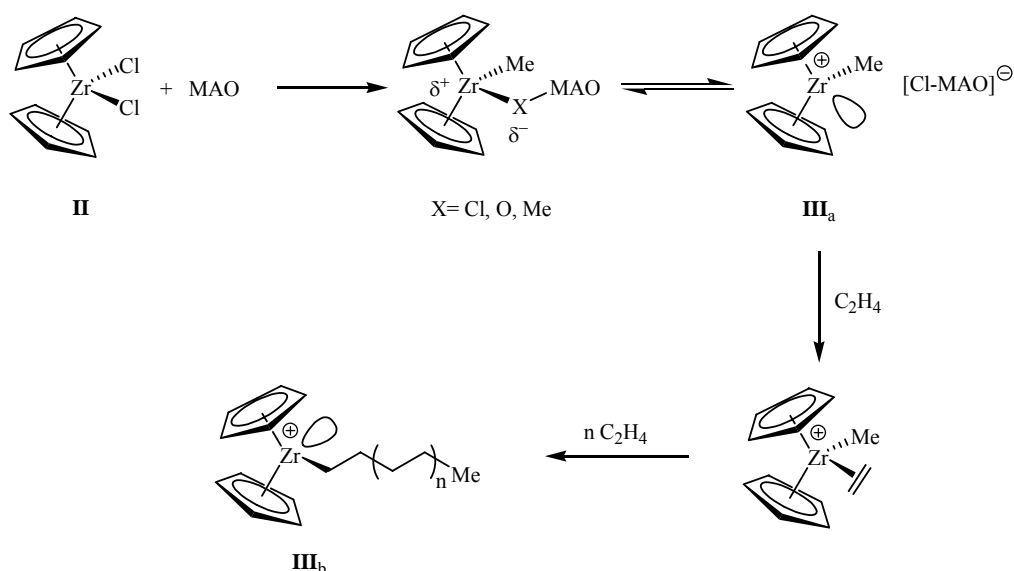
En la actualidad se conocen numerosos complejos metalocénicos los cuales permiten la obtención de poliolefinas con propiedades muy variadas. Algunos de estos complejos han recibido aplicaciones en la producción industrial de plásticos.

Algunos de los sistemas metaloceno/MAO, en particular el de circonio que se muestra en el Esquema 4, alcanzan actividades que superan en cinco ordenes de magnitud la de los sistemas análogos basados en AlR_3 y son también apreciablemente más activos que los catalizadores Ziegler-Natta soportados sobre MgCl_2 . Un inconveniente del MAO en este sistema es que para conseguir elevadas actividades es necesario emplear cantidades relativamente elevadas del cocatalizador ($\sim 10^3-10^4 : 1$, Al:Zr). A pesar de este inconveniente, el MAO es el cocatalizador más utilizado en las aplicaciones industriales de los metalocenos.

En los últimos años, se han introducido otros cocatalizadores como el MMAO (MAO modificado), que procede de la hidrólisis controlada de una mezcla de trimetilaluminio y triisobutilaluminio, el cual presenta las ventajas de ser soluble en disolventes alifáticos, ser menos reactivo que el MAO y más estable en disolución.

¹³ W. P. Long, D. S. Breslow, *Leibigs Ann. Chem.*, **1975**, 463.

¹⁴ W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1413.



Esquema 4.- Sistema metaloceno/MAO

Aunque no se conoce con exactitud la estructura del MAO y el mecanismo de acción como cocatalizador, éste desempeña varias funciones en la activación de los metalocenos:

a) Actúa como agente alquilante del centro metálico, capaz de intercambiar uno de los ligandos X por R.

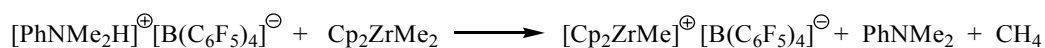
b) Como ácido de Lewis, es capaz de abstraer un segundo ligando X (Cl⁻ o Me⁻) del metaloceno, dando origen a un par iónico constituido por el anión [X-MAO]⁻ (X= Cl o Me) y la especie catiónica de 14 electrones **III_a**, la cual presenta una insaturación coordinativa, que da comienzo al proceso de polimerización.

c) El anión generado por el MAO presenta escasa tendencia a coordinarse al centro metálico, presentando la instauración coordinativa en la especie activa **III_b**.

d) El exceso de MAO elimina trazas de agua o de otras impurezas perjudiciales para el proceso de polimerización.

Es conveniente destacar aquí la importancia del contraanión (factor c), ya que es su inercia química la que permite la existencia de la especie activa **III_b**, como un catión independiente. Otros aniones con mayor capacidad de coordinación, tales como los cloroaluminatos que se generan en los sistemas catalíticos **I** y **II**, tienden a ocupar la

vacante de coordinación, cancelando en gran medida su actividad catalítica. Se han realizado considerables esfuerzos para encontrar nuevos catalizadores capaces de generar aniones “no coordinantes”, aunque este término resulta discutible, ya que todo anión presenta alguna capacidad de coordinación por pequeña que ésta sea¹⁵. En su mayor parte, los nuevos cocatalizadores están constituidos por compuestos de boro que actúan como ácidos de Lewis (p.ej. $B(C_6F_5)_3$) o próticos (como el $[PhNMe_2H]^+[B(C_6F_5)_3)_4]^-$ ¹⁶ los cuales no actúan como agentes alquilantes por lo que a diferencia del MAO, requieren un alquilo metálico como precursor catalítico. (Ecuación 5). Contra lo que parece indicar el término “no coordinante”, el fragmento aniónico no constituye un espectador pasivo del proceso catalítico, sino que permanece en las proximidades del centro activo, modulando su actividad e influyendo sobre la estructura final del polímero. La importancia de la función del cocatalizador en este sentido, está siendo reconocida en la actualidad.¹⁷



Ecuación 5

Una de las ventajas de los catalizadores metalocénicos homogéneos frente a los heterogéneos de Ziegler-Natta es la existencia de un solo tipo de centro activo. Además debido a su estructura bien definida, los metalocenos permiten controlar mejor las características estructurales de los polímeros. Por ejemplo, las distribuciones de pesos moleculares son estrechas ($M_w/M_n \sim 2$), lo cual se traduce en mejores propiedades mecánicas.

Por otra parte, el peso molecular del producto se puede controlar a través de modificaciones estructurales introducidas en los ligandos ciclopentadienilo, ya que un mayor impedimento estereoquímico, dificulta el proceso de terminación por β -eliminación, aumentando así el peso molecular. El peso molecular se puede reducir

¹⁵ I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2066.

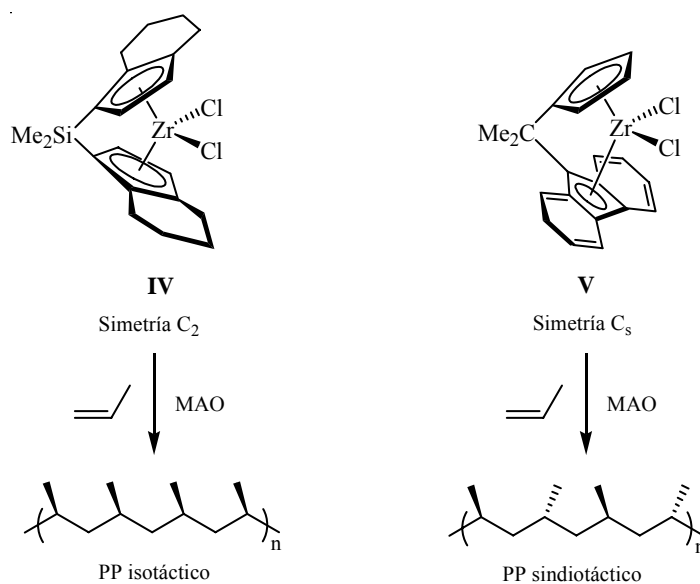
¹⁶ Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391.

¹⁷ M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3982.

mediante un aumento de la temperatura de reacción o la adición de pequeñas cantidades de hidrógeno.

Las reacciones de copolimerización se ven favorecidas por el uso de los catalizadores homogéneos ya que la tasa de incorporación de comonómeros es la misma de un centro activo a otro, sin embargo en los catalizadores heterogéneos se producen mezclas de moléculas polímeras con diferentes contenidos de comonómero.

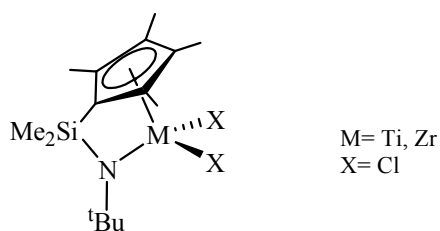
Uno de los mayores logros alcanzados en el campo de la catálisis homogénea es el control preciso de la estereorregulación de la polimerización del propeno a través del diseño racional de los ligandos, el cual ha sido posible merced al conocimiento detallado del mecanismo a través del cual opera dicho proceso. Mediante la introducción de puentes del tipo “ansa” (por ejemplo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CMe}_2-$, $-\text{SiMe}_3-$) que conectan dos unidades de tipo indenilo o tetrahidroindenilo (**IV**) (Esquema 5), se fija la configuración espacial del catalizador. De los tres posibles diastereoisómeros que resultan, los que poseen simetría C_2 (R,R y S,S) favorecen la coordinación de la olefina a través de una sola cara proquiral, y dificultan la coordinación a través de la otra, lo cual conduce a la polimerización isotáctica del propeno.



Esquema 5

Por el contrario, en el caso del complejo **V**, dotado de simetría C_s , la coordinación de la olefina tiene lugar de manera alternativa a través de una u otra cara proquiral, según ésta ocurra a un lado u otro del plano de simetría que bisecta la molécula, dando lugar a un polímero sindiotáctico.

Por otro lado, existe otro grupo de catalizadores basados en los elementos del grupo 4, que han sido empleados en la copolimerización de etileno con α -olefinas superiores. Estos catalizadores se conocen con el nombre de “*catalizadores de geometría constreñida*” o CGC, **VI**.



VI

Por lo tanto, en una reacción catalítica, la modificación de la estructura del catalizador permite variar las barreras de activación que conducen a cada uno de los posibles productos de la reacción. Esto es así porque en los intermedios de reacción sustrato-catalizador, las energías de formación y activación son a menudo muy sensibles a pequeños cambios en la estructura del catalizador. De esta forma, se puede controlar de manera precisa tanto la actividad catalítica como la estructura del polímero.

3.2.2.- Catalizadores no metalocénicos

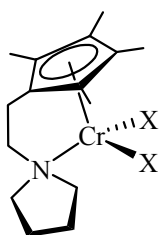
Es interesante destacar, que debido al éxito de los catalizadores metalocénicos, se desarrollaron otros sistemas catalíticos basados en los ligandos Cp y otros metales de transición, como el cromo. Así en 1980 y 1990, **Theopold**^{18,19} y **Jolly**²⁰, describieron distintos complejos basados en su mayor parte en complejos de Cr(III).

¹⁸ K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 15.

¹⁹ K. H. Theopold, *CHEMTECH*, **1997**, 27, 26.

²⁰ A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, *Organometallics*, **2001**, 20, 2234.

Por ejemplo, Jolly preparó los catalizadores de tipo **VII** con ligandos donadores tipo N-pirrolidina ²¹ con elevada actividad catalítica. Esta actividad disminuye cuando tenemos sustituyentes Me en el grupo amino.²²

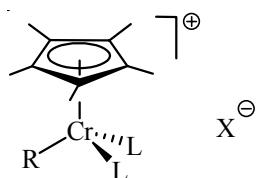


X= Cl, **VIIa**
X= Me, **VIIb**

VII

Por otro lado Theopold también desarrolló catalizadores de Cr(III) con ligandos tipo Cp para la catálisis homogénea que sirven de modelos a los catalizadores heterogéneos usados por Phillips y Union Carbide.^{23,24,25,26}

El sistema más activo es un compuesto catiónico **VIII**, que presenta una actividad de 5600 Kg/molCr·h·bar, cuando se emplean aniones no coordinantes.



R= Me, Bz
L= THF
X=BPh₄

R= CH₂SiMe₃
L= OMe₂, OEt₂
X=B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄

VIII

Es necesario resaltar que el carácter paramagnético de los complejos de Cr en bajo estado de oxidación ha dificultado su desarrollo.

²¹ A. Döhring, J. Gohre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **2000**, *19*, 388.

²² R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Kruger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1511.

²³ G. Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1995**, *14*, 738.

²⁴ B. J. Thomas, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5902.

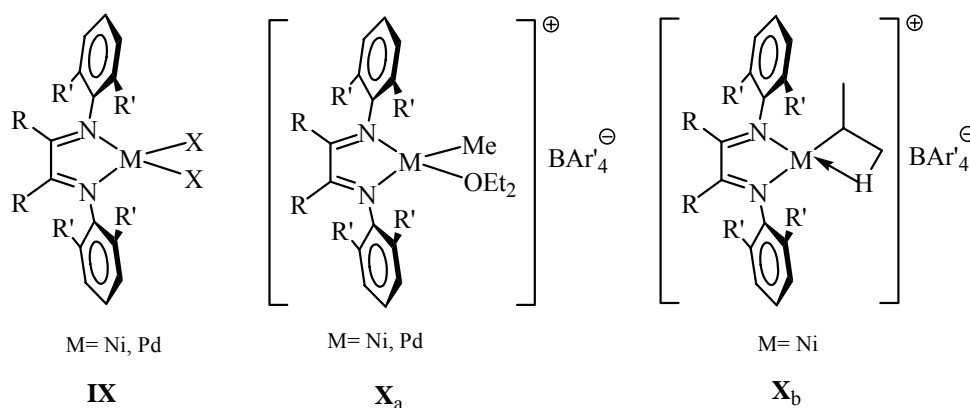
²⁵ B. J. Thomas, K. H. Theopold, S. Kyun Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 893.

²⁶ P. A. White, J. Calabrese, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5473.

3.2.3.- Nuevos catalizadores de Ni, Pd, Fe y Co

En los últimos años, se han estudiado sistemas catalíticos basados en ligandos distintos del Cp, y elementos de diversos grupos de las series de transición.²⁷

En 1995, **Brookhart**²⁸ y col., desarrollaron un nuevo grupo de catalizadores basados en complejos de Ni(II) y Pd(II), que contienen ligandos quelatantes de tipo α -diimina con sustituyentes voluminosos **IX**, los cuales son empleados en la polimerización de etileno,²⁹ α -olefinas³⁰ y copolimerización de etileno con monómeros polares.³¹ Así mismo sintetizaron los correspondientes monoalquilos catiónicos, **X_a**, así como los alquilos agósticos **X_b**,³² igualmente activos, que han permitido un estudio pormenorizado del mecanismo de la reacción.



Las ventajas que presentan estos catalizadores frente a los metalocénicos es su mayor tolerancia a la presencia de sustancias polares, los cuales son venenos muy eficaces en el proceso de polimerización.

²⁷ V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283

²⁸ S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169.

²⁹ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414.

³⁰ C. M. Killian, A. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11664.

³¹ a) F. J. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4746; b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 267; c) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 888.

³² H. D. Leatherman, S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3068.

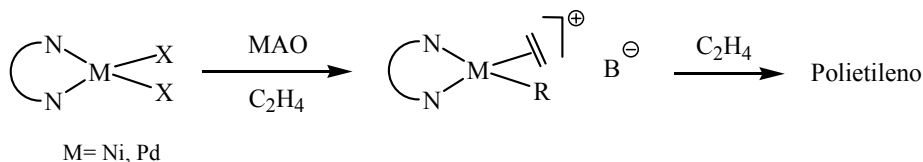
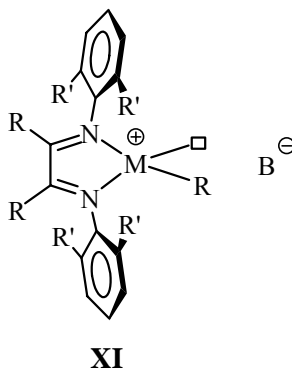
Algunas de las características de estos catalizadores son:

a) la alta electrofilia del centro metálico catiónico, lo que da lugar a una rápida inserción de la olefina.

b) el empleo de ligandos con sustituyentes voluminosos, lo cual favorece la inserción frente a la transferencia de cadena.

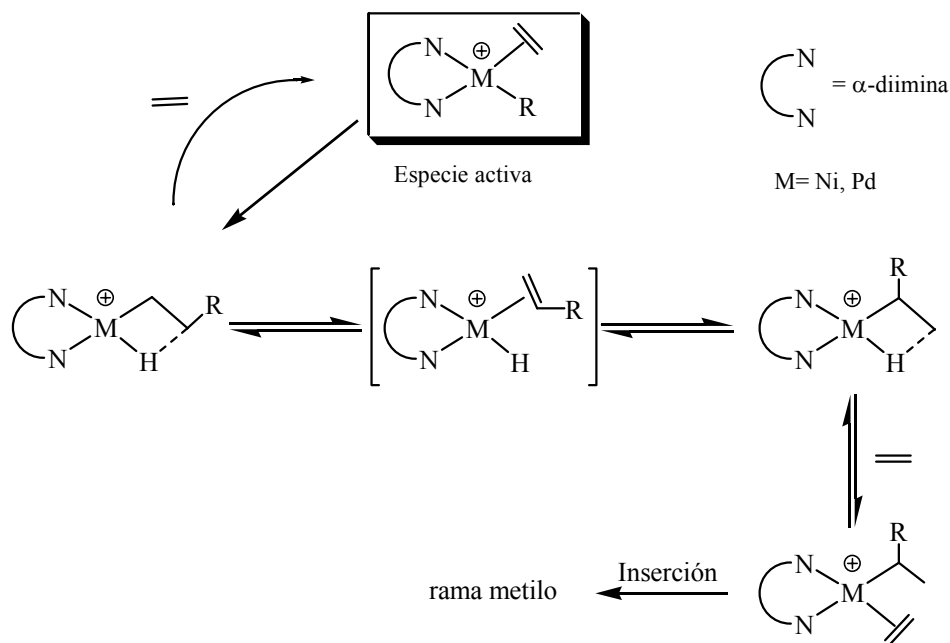
c) el uso de contraiones no coordinantes, lo cual genera un sitio de coordinación accesible para la olefina.

Las características electrónicas y estéricas del ligando α -diimina se pueden controlar mediante la modificación de los sustituyentes situados en el esqueleto diimina o en los grupos arilo, dando lugar a un número considerable de variaciones estructurales, que permiten obtener polímeros de muy diverso tipo, desde muy lineales hasta altamente ramificados. Por lo general, bajo las mismas condiciones, los polímeros derivados de los catalizadores de Ni(II) suelen ser menos ramificados que los polímeros derivados de sus análogos de Pd(II). La especie activa de este sistema catalítico es un alquilo catiónico, coordinativamente insaturado **XI**, que al igual que ocurría con los catalizadores metalocénicos del grupo 4, puede ser generado por reacción de los dihalocomplejos de Ni y Pd con un exceso de MAO. (Esquema 6).



Esquema 6

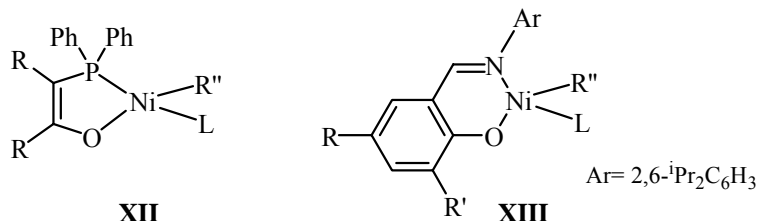
Una característica muy importante de estos sistemas es la capacidad que tienen de producir polietilenos ramificados sin necesidad de introducir comonómeros en el proceso de polimerización. El grado de ramificación se puede controlar variando la presión y la temperatura durante la polimerización. La formación de ramificaciones es el resultado de una serie de β -eliminaciones y reinserciones que tienen lugar durante el proceso de propagación de la cadena. (Esquema 7).



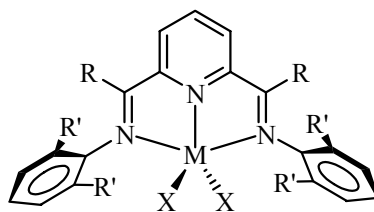
Además de los catalizadores de polimerización catiónicos basados en ligandos α -diimina, se han desarrollado diversos catalizadores de Ni eléctricamente neutros, entre ellos se podrían destacar los complejos de tipo fosfino-enolato **XII**, los cuales son bien conocidos por su aplicación en procesos de polimerización de olefinas (proceso SHOP “*Shell Higher Olefin Process*”), los cuales pueden producir polietileno de bajo peso molecular bajo condiciones adecuadas,³³ así como los complejos de tipo salicilaldiminato

³³ a) V. M. Mohring, G. Fink, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1985**, 24, 1001; b) V. Klabunde, T. Tulip, D. Roe, S. Ittel, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 334, 141; c) V. Klabunde, S. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **1987**, 41, 123; d) V. Klabunde, R. Mulhart, T. Herskovitz, A. Janowicz, J. Calabrese, S. Ittel, *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1989.

XIII, desarrollados por **Grubbs**³⁴, los cuales originan polietileno de alto peso molecular con actividades catalíticas muy altas.



Quizá como consecuencia de los resultados obtenidos con los sistemas de Ni y Pd con ligandos α -diimina, **Brookhart** y **Gibson** presentaron de manera simultánea,³⁵ un nuevo grupo de complejos de Fe(II) y Co(II) que contienen ligandos tridentados de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina, **XIV**, cuya estructura se encuentra estrechamente relacionada con la de las α -diiminas.



M= Fe, Co; R= H, Me; R'= Me, ⁱPr

XIV

Estos nuevos sistemas catalíticos han dado lugar a un avance importante en el área de la polimerización, y ha permitido racionalizar algunos requisitos necesarios para el diseño de un buen catalizador de polimerización.

Estos sistemas pueden ser activados con MAO, dando lugar a actividades catalíticas muy altas. En la polimerización del etileno dichas actividades son comparables a las de los catalizadores metalocénicos del grupo 4 bajo las mismas condiciones.

³⁴ a) C. M. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics*, **1998**, 17, 3149; b) T. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, 287, 437.

³⁵ a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4049; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. Titavish, G. A. Sloan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849.

De manera análoga a lo observado en el caso de los catalizadores de Ni y Pd el peso molecular obtenido con este sistema de catalizadores depende de los sustituyentes en los anillos aromáticos, que protegen las posiciones axiales del centro metálico. Así, cuando dichos sustituyentes son pequeños, los catalizadores de Fe oligomerizan el etileno con una elevada selectividad en la producción de α -olefinas.^{36,37,38} Sin embargo, el uso de sustituyentes en *-orto* voluminosos, conduce a catalizadores que presentan elevadas actividades para la polimerización de etileno, que dan lugar a polietilenos lineales y de alto peso molecular.

El efecto de los sustituyentes desempeña un papel muy importante en los catalizadores que contienen elementos de la segunda mitad de las series de transición. Estos sustituyentes evitan la desactivación de los catalizadores y controlan las etapas de propagación y terminación de cadena, influyendo tanto en la actividad como en el peso molecular del polímero. Asimismo hay que tener en cuenta las reacciones de transferencia de cadena al aluminio, que dan lugar a la formación de polímeros de bajo peso molecular y distribuciones de pesos moleculares bimodales. Este proceso predomina cuando el tiempo de reacción es corto y la concentración de aluminio es alta.

Una de las diferencias principales entre los catalizadores de Ni y Pd y los de Fe es que en los últimos no se produce el fenómeno de “*chaín walking*”, por lo que originan polímeros muy lineales y de elevada densidad. La especie activa en los sistemas catalíticos de Fe no es conocida. Por analogía con los metallocenos del grupo 4 y los catalizadores del grupo 10, se propone como especie activa un alquilo catiónico de Fe(II) de 14 electrones, que se forma por reacción del complejo dihalogenado con MAO.^{39,40} Algunos estudios teóricos se han apoyado en esta propuesta.^{41,42,43,44}

³⁶ B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143.

³⁷ G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, s. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2221.

³⁸ E. J. M. De Boer, H. H. Deuling, H. Van der Heijden, N. Meijboom, A. B. van Oort, A. van Zon (Shell Internationale Research Maatschappij B. V., The Netherlands), PCT Int. Appl. WO0158874, **2001**; *Chem. Abstr.*, **2001**, *135*, 181084.

³⁹ G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.

Por último, cabe destacar que los catalizadores de Fe reciben importantes aplicaciones en la industria, pues pueden ser combinados con otros catalizadores como los α -diimina de Ni o los metalocénicos del grupo 4, para dar lugar en un reactor a mezclas de polímeros o a polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE). Además el largo tiempo de vida de dichos catalizadores frente a las elevadas temperaturas y su fácil adaptación a las plantas industriales actuales también han contribuido a su aplicación.⁴⁵

⁴⁰ H. K. Luo, Z. H. Yang, B. Q. Mao, D. S. Yu, R. G. Tang, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **2002**, *177*, 195.

⁴¹ E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, I. R. Gould, *Chem. Commun.*, **1999**, 1333.

⁴² L. Q. Deng, P. Murgl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6479.

⁴³ D. V. Khoroshun, D. G. Musaev, T. Vreven, K. Morokuma, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2007.

⁴⁴ J. Ramos, V. Cruz, A. Muñoz-Escalona, J. Martínez-Salazar, *Polymer*, **2002**, *43*, 3635.

⁴⁵ a) S. S. Ivanchev, G. A. Tolstikov, V. K. Badaev, N. I. Ivancheva, I. I. Oleinik, E. V. Sviridova, D. G. Rogozin, V. N. Kudryashov, M. S. Gabutdinov, B. N. Bobrov. Russ. RU 2248374 C1 20 Mar 2005; b) Z. Zhicheng, C. Nannan, L. Yingying, K. Yucui, H, *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 984.

CAPÍTULO I
DERIVADOS HALOGENADOS Y
ALQUÍLICOS DE MANGANESO

I.1.- INTRODUCCIÓN

- 1.- Complejos alquílicos y arílicos de Mn(II)**
- 2.- Complejos de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina y 2,5-bis(imidoil)pirrolilo**

I.1.-INTRODUCCIÓN

El manganeso ocupa una posición central en la primera serie de transición. En lo que respecta a la catálisis de polimerización de olefinas, se puede decir que separa los grupos formados por los elementos Ti, Zr, V y Cr, por un lado, y Fe, Co, Ni y Pd por otro.¹ En el primero de ellos, los catalizadores de polimerización se caracterizan por un estado de oxidación alto (+3-+5) del centro metálico, y con frecuencia contienen ligandos derivados del ciclopentadienilo, en tanto que en el segundo la actividad catalítica tiene lugar en el estado de oxidación +2 y contienen ligandos donadores σ clásicos. Quizá esta circunstancia se encuentre relacionada con que el manganeso sea el único elemento *3d* del que no se ha descrito ningún ejemplo de catalizador de polimerización, aunque no se ha propuesto ninguna justificación teórica concreta que excluya la posibilidad de preparar dichos catalizadores. Por estas razones, la investigación de las condiciones que deben reunir los compuestos de manganeso para que catalicen la polimerización de olefinas puede aportar resultados de interés general en este campo. Sin duda, ello representa una tarea formidable, dada la variedad de estados de oxidación que presenta este elemento, y la dificultad que a menudo presenta el aislamiento y la caracterización de muchos de sus compuestos. El objetivo de este capítulo es la síntesis de compuestos organometálicos de

¹ V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.

Mn(II) que contienen ligandos que son relevantes en polimerización, muy en especial los de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina. A continuación, se describirán de manera concisa los antecedentes bibliográficos relativos a la Química Organometálica del manganeso en estado divalente, así como los que se refieren a los derivados organometálicos de los elementos de transición que contienen ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina.

1.-COMPLEJOS ALQUÍLICOS Y ARÍLICOS DE Mn(II)

La Química Organometálica del manganeso es relativamente tardía, en comparación con otros elementos de transición.² Los primeros compuestos organometálicos de Mn fueron derivados arílicos preparados por **Gilman** durante las décadas de los años 1930 y 1940, por reacción del MnI_2 con $Mg(Ph)Br$, aunque no fueron caracterizados. El descubrimiento del ferroceno en 1951, que marca el nacimiento de la Química Organometálica contemporánea, trajo consigo también un renovado interés en los derivados orgánicos del manganeso. El punto de partida para este desarrollo es el heptacarbonilo $Mn_2(CO)_7$, cuyo descubrimiento es asimismo muy tardío en comparación con otros carbonilos metálicos, ya que no fue caracterizado definitivamente hasta 1954.³ Merece la pena destacar a este respecto el importante papel que desempeñaron los trabajos de **Calderazzo** en el establecimiento del mecanismo de la inserción migratoria del CO, los cuales se basaron en el estudio de los derivados alquílicos del fragmento $Mn(CO)_5$.⁴ Aunque la Química Organometálica del Mn ha alcanzado hoy un gran desarrollo, continúa en gran parte limitada a los compuestos en estados de oxidación bajos (-1, 0, +1), que suelen contener ligandos carbonilo, u otros fuertemente aceptores π .^{2, 5} Como se ha mencionado con anterioridad, el manganeso presenta una gran variedad

² a) P. M. Treichel Jr., 'Comprehensive Organometallic Chemistry', eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 4; b) B. Chiswell, E. D. McKenzie, L. F. Lindoy, 'Comprehensive Coordination Chemistry', eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, 1987, cap. 41.

³ a) H. Gilman, J. C. Bailie, *J. Org. Chem.*, **1937**, *2*, 84; b) H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 2046; b) M. Tamura, J. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *29*, 111.

⁴ F. Calderazzo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1977**, *16*, 299.

⁵ G. S. Girolami, R. J. Morris, 'Comprehensive Organometallic Chemistry II' (a review of the literature 1982-1994), eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Elsevier Science, Oxford, 1995, vol. 6.

de estados de oxidación, pero los compuestos organometálicos en los estados +2 y superiores continúa siendo poco conocida, excepto en lo que se refiere al manganceno (MnCp_2) y sus derivados, en parte debido a su elevada reactividad y carácter paramagnético, que dificultan su caracterización. No obstante, en los últimos años se ha suscitado un renovado interés tanto en la química de la coordinación como organometálica del manganeso, debido en parte a la importancia de este elemento en los sistemas biológicos,⁶ así como en sus aplicaciones como catalizador de reacciones de oxidación.⁷ Los alquilos y arilos de Mn(II) generados *in situ* encuentran numerosas aplicaciones en síntesis orgánica.⁸

1.1.-Alquilos y arilos de Mn(II) sin ligandos auxiliares.

Como se ha mencionado con anterioridad, los primeros compuestos organometálicos de Mn fueron preparados por **Gilman**, quien les asignó las composiciones MnPh_2 y MnPhCl , aunque no fueron caracterizados.³ Más tarde, **Tamura** y **Kochi**⁴ estudiaron la reacción de diversos reactivos organomagnesianos Mg(R)Cl ($\text{R} = \text{Et}$, ^nPr , ^nBu , Me , CH_2^tBu y CH_2Ph), y observaron las primeras evidencias de la descomposición de este tipo de compuestos por β -eliminación, característica de los alquilos que contienen H en posición β . En 1976, **Wilkinson** y col. describieron por primera vez la síntesis y la caracterización de alquilos de Mn(II). La reacción del MnCl_2 con LiMe o reactivos organomagnesianos conduce a la formación de especies aniónicas o neutras que pueden ser aisladas en forma de sólidos cristalinos, térmicamente estables y muy sensibles al aire.⁹

⁶ V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, A. Gelasco, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 807.

⁷ T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2329.

⁸ a) C. Boucley, G. Cahiez, S. Carinib, V. Cerè, M. Comes-Franchinib, P. Knochel, S. Pollicino, A. Ricci, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *624*, 223; b) E. Riguet, M. Alami, G. Cahiez, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *624*, 376; c) Y. Suh, J-S Lee, S-H Kim, R. D. Rieke, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *684*, 20.

⁹ R. A. Andersen, E. Carmona-Guzmán, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2204.

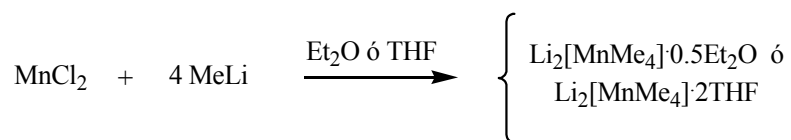
1.1.1.-Derivados aniónicos

La reacción del MnCl_2 con LiMe en Et_2O o THF da lugar al complejos iónicos de color anaranjado que contienen el anión $[\text{MnMe}_4]^-$ y el catión Li^+ solvatado (Ecuación I.1.1). Cuando el dietileterato se calienta bajo vacío a 55°C , se obtiene un sólido amarillo térmicamente estable, de composición $\text{Li}_2[\text{MnMe}_4]$.

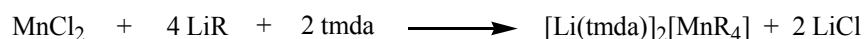
La adición de tmda (*N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina) a las disoluciones de los tetrametilmanganatos conduce a la formación de un complejo de color rojo, soluble en tolueno de composición $\text{Li}_2[\text{MnMe}_4]\cdot 2\text{tmda}$. **Girolami** ha mostrado que cuando la reacción de alquilación se lleva a cabo en presencia del ligando tmda, dicho complejo se obtiene con buen rendimiento.¹⁰ Este método permite asimismo preparar otros derivados análogos, incluyendo los de etilo, butilo y neohexilo (Ecuación I.1.2), los cuales son estables y no se descomponen por β -eliminación, a pesar de tratarse de especies formalmente insaturadas de 13 electrones. Los espectros de RPE (*Resonancia Paramagnética Electrónica*) presentan simetría cúbica, y acoplamiento hiperfino con el átomo de ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100% de abundancia). Estas características son más acusadas en el derivado de CH_2SiMe_3 , en tanto que los espectros de los demás derivados son más complejos debido a la existencia de cierto grado de distorsión rómbica. Todos estos complejos presentan momentos magnéticos comprendidos entre 5.6 y 5.9 m.B., por lo que presentan una configuración electrónica de espín alto. En esta situación, los cinco orbitales *d* del manganeso se encuentran semiocupados. Puesto que al mismo tiempo los orbitales *s* y *p* son utilizados en la formación de cuatro enlaces covalentes fuertes Mn-C, resulta que estos complejos presentan una saturación electrónica efectiva¹¹, que podría justificar su estabilidad térmica y resistencia a la decomposición por β -eliminación.

¹⁰ R. J. Morris, G. S. Girolami, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1478.

¹¹ Si se considera que los orbitales semiocupados tienen un comportamiento semejante a los que están ocupados por un par electrónico, una cuenta de 13 electrones con una configuración d^3 de espín alto, sería comparable con una situación de capa cerrada (18 electrones) en un complejo diamagnético. Nótese que en los complejos homolépticos MnR_2 , el recuento electrónico formal (9 electrones) es menor que 13, por lo que éstos constituyen especies insaturadas, y de aquí su fácil decomposición por β -eliminación.



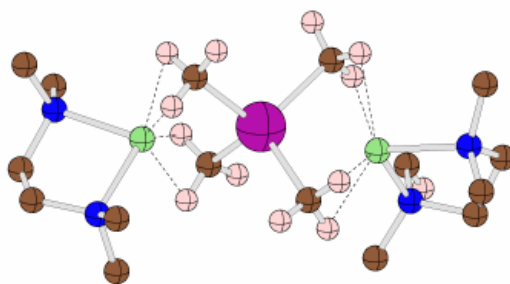
Ecuación I.1.1



R= Me (**Ia**), Et (**Ib**),
 CH₂CH₂^tBu (**Ic**), ⁿBu (**Id**),
 CH₂SiMe₃ (**Ie**), Ph (**If**), Tol (**Ig**)

Ecuación I.1.2

Las estructuras cristalinas de los derivados aniónicos de metilo (**Ia**, Figura I.1.1), etilo (**Ib**) y neohexilo (**Ic**) muestran unidades discretas constituidas por el fragmento MnR₄, al cual se unen dos unidades Li(tmda) a través de interacciones agósticas Li···H-C que implican las posiciones α de los grupos alquilo. El fragmento MnR₄ presenta una geometría tetraédrica, que se ve ligeramente distorsionada como consecuencia de la interacción con los átomos de litio, y en la que no se observan interacciones agósticas. Resulta interesante mencionar que los parámetros métricos del complejo **Ia** resultan ser prácticamente idénticos a los del derivado isoestructural de magnesio. Las distancias Mg-C son sólo 0.01 Å más cortos, a pesar de que el radio covalente del magnesio es aproximadamente 0.09 Å más pequeño que el del manganeso.

Figura I.1.1. -Estructura cristalina del compuesto **Ia**

Además de los tetraalquilmanganatos, se han sintetizado varios arilos aniónicos de Mn(II). Siguiendo el procedimiento descrito en la Ecuación I.1.2, **Girolami** ha

preparado los complejos $[\text{Li}(\text{tmda})]_2[\text{MnAr}_4]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}^{10}$ y Tol^{12}). No obstante, se conocen arilmanganatos cuya composición corresponde a tres grupos arilo por cada átomo de manganeso: $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_2[\text{Mn}_2\text{Ph}_6]$ (**IIa**), $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Mn}_2\text{Ph}_6]$ (**IIb**) y $[\text{Li}(\text{THF})_4]_3[\text{Mn}(\text{Mes})_3]$ (**IIc**).^{13,14} La estructura del fragmento aniónico de estos compuestos se muestra en la Figura I.1.2. Como se puede observar, el dianión $[\text{Mn}_2\text{Ph}_6]^{2-}$ consiste en un dímero en el que dos grupos fenilo actúan como puente, a través del átomo de carbono *ipso*, con una separación Mn-Mn de 2.734 Å. Por el contrario, el anión derivado del voluminoso grupo mesitilo es monómero y muestra una estructura trigonal plana, con ángulos C-Mn-C próximos a 120°.

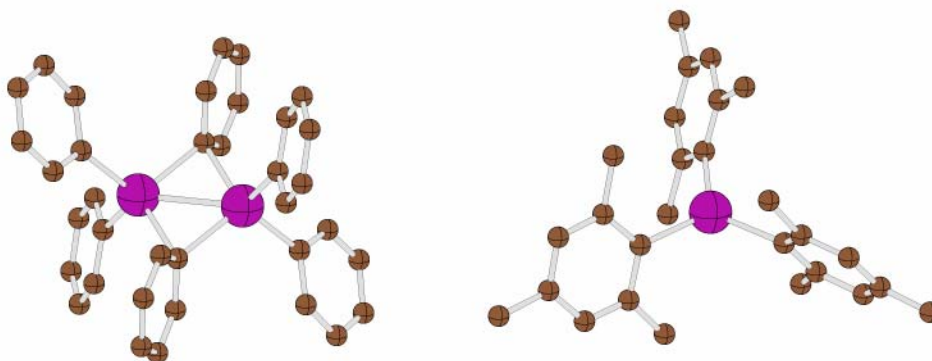


Figura I.1.2. -Estructura de los aniones $[\text{Mn}_2\text{Ph}_6]^{2-}$ y $[\text{MnMes}_3]^{-}$

1.1.2.- Derivados neutros

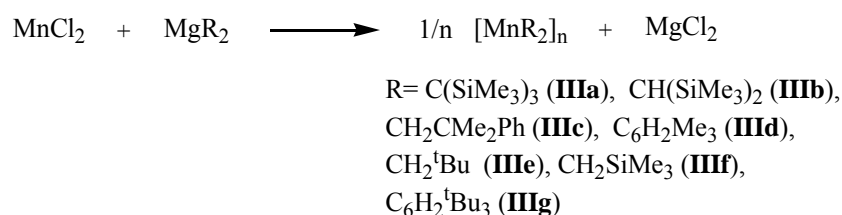
La reacción del MnCl_2 con dialquilos o diarilos de magnesio (MgR_2) conduce a la formación de complejos neutros de composición $[\text{MnR}_2]_n$, cuyo estado de agregación depende de manera marcada del tamaño de los grupos R (Ecuación I.1.3). Ya en su publicación de 1976, **Wilkinson** propociona datos estructurales correspondientes a los derivados de (trimetilsilil)metilo (CH_2SiMe_3), neofilo ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) y neopentilo (CH_2^tBu), los cuales existen en estado sólido formando cadenas infinitas, dímeros y tetrámeros repectivamente, en las cuales existe un átomo de Mn central tetracoordinado y

¹² R. J. Morris, G. S. Girolami, *Organometallics*, **1991**, *10*, 799.

¹³ R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Organometallics*, **1988**, *7*, 1801.

¹⁴ W. Seidel, I. Burger, *Z. Chem*, **1977**, *17*, 31.

dos átomos terminales tricoordinados, (Figura I.1.3).⁹ Los derivados de bis(trimetilsilil)metilo, $[\text{MnCH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$,¹⁵ y mesitilo, $[\text{Mn}(\text{Mes})_3]_3$,¹⁶ presentan estructuras monómeras y trímeras, respectivamente. El momento magnético de este último presenta un valor de μ_{eff} próximo a 3 m.B, muy inferior al valor de 5.9 m.B esperado para Mn(II) de espín alto. La variación del magnetismo con la temperatura, en el caso del derivado de mesitilo, indica que el bajo valor del momento magnético efectivo es debido al fuerte acoplamiento antiferromagnético de los átomos de Mn, y no a la existencia de un enlace Mn-Mn.



Ecuación I.1.3

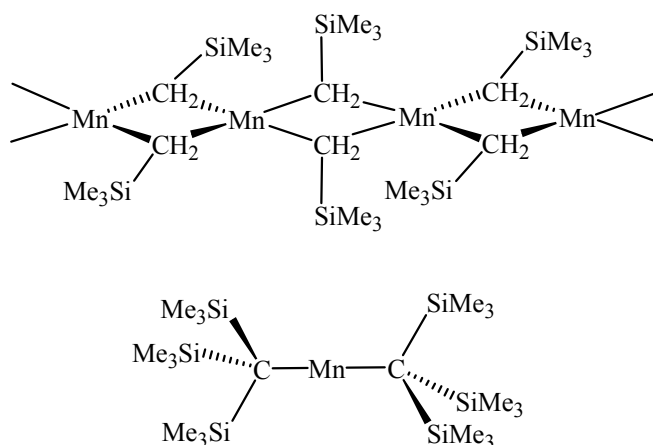


Figura I.1.3. Estructuras de varios dialquilderivados de Mn(II).

¹⁵ R. A. Andersen, D. J. Berg, L. Fernholt, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W-P Leung, K. Rypdal, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1988**, *42*, 554.

¹⁶ a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1128; b) E. Solari, F. Musso, E. Gallo, C. Floriani, N. Re, A. Chiesivilla, C. Rizzoli, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2265.

Aunque sumamente sensibles a la acción del oxígeno, los derivados dialquílicos son estables térmicamente y algunos de ellos pueden ser sublimados bajo vacío. Se han determinado por difracción de electrones, las estructuras en fase gaseosa de los derivados de neopentilo y bis(trimetilsilil)metilo, las cuales han resultado ser monómeras. Los grupos alquilo o arilo más voluminosos, como el tris(trimetilsilil)metilo¹⁷ o el supermesitilo (2,3,5-C₆H₂^tBu₃)¹⁸ permiten estabilizar las estructuras monómeras en estado sólido. En ambos casos, las moléculas son aproximadamente lineales, con ángulos C-Mn-C de 180.0° y 159.7°, respectivamente.

1.1.3.- Monoalquil y monoarilderivados

En la bibliografía se encuentran repetidas referencias a complejos del tipo Mn(R)X, de composición análoga a la de los reactivos de Grignard, los cuales han sido poco estudiados. La reacción del MnCl₂ con un equivalente de LiC(SiMe₃)₃ conduce a un complejo trinuclear aniónico de composición [Li(THF)₄] [Mn₃(C(SiMe₃)₃)₃Cl₄].¹⁹ Sin embargo, es posible obtener monoalquilderivados neutros mediante la reacción de protonación de los MnR₂ con ácidos débiles, como por ejemplo el 2,4,6-tri(^tBu)fenol.²⁰ La reacción del derivado trinuclear de mesitilo **III**d con BPh₃, descrita por **Floriani**, presenta gran interés, ya que conduce a varios monoarilos catiónicos que se pueden considerar formas enmascaradas del catión MnMes⁺. Cuando la reacción se lleva a cabo en éter dietílico, tiene lugar la formación del eterato **IV**. En disolventes no coordinantes, como el tolueno, se obtiene un complejo neutro, **V**, en el que el catión se estabiliza mediante la coordinación de tipo π al anión tetrafenilborato. Este último se origina como resultado de un proceso de intercambio de grupos arilo entre el anión B(Mes)Ph₃, y el exceso de BPh₃ (Ecuaciones I.1.4 y I.1.5).²¹

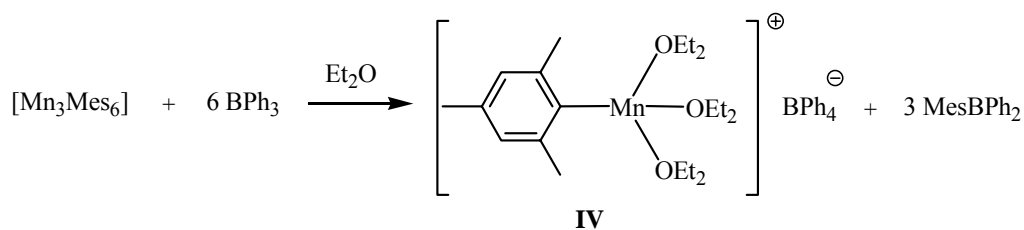
¹⁷ N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1380.

¹⁸ R. J. Wehmschulte, P.P. Power, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3264.

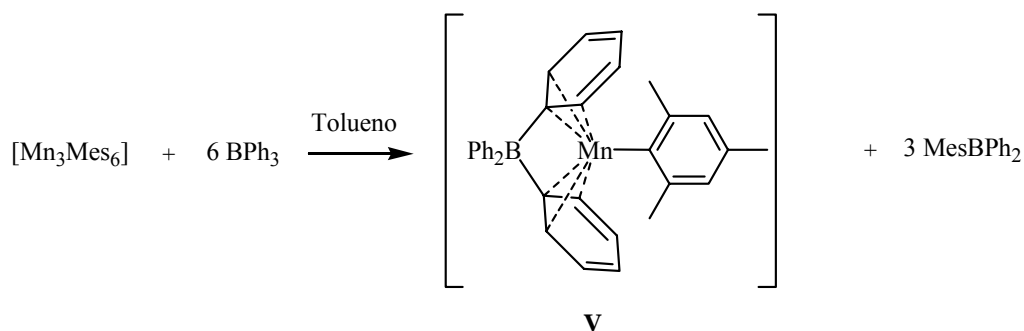
¹⁹ N. H. Buttrus et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 381.

²⁰ R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4524.

²¹ E. Solari, F. Musso, C. Floriani, N. Re, A. Chiesivilla, C. Rizzoli, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2265.



Ecuación I.1.4



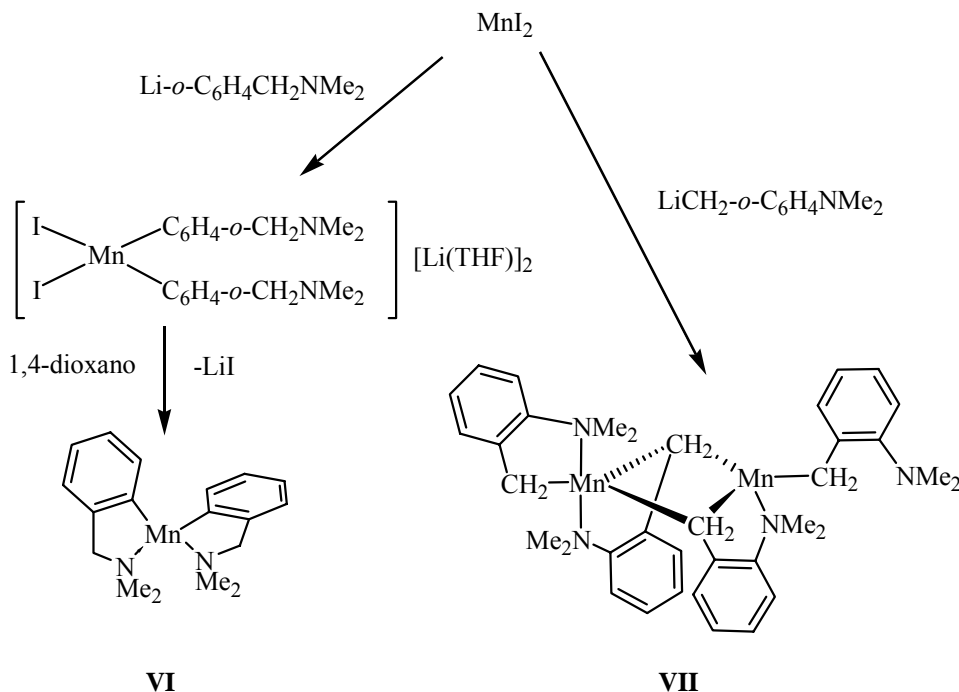
Ecuación I.1.5

1.2.-Alquilos y arilos de Mn(II) estabilizados por ligandos auxiliares.

Como es previsible, la formación de aductos con diversas bases de Lewis contribuye a disminuir la reactividad de los complejos de Mn y a facilitar su aislamiento y manipulación. Se conocen varios ejemplos de complejos homolépticos en los que la presencia de grupos donadores en el fragmento alquílico conduce a la formación de interacciones donadoras intramoleculares. Los complejos **VI** y **VII**, que derivan de ligandos estructuralmente relacionados, ilustran esta clase de compuestos (Esquema I.1.1).²² La preparación de ambos sigue las metodologías mencionadas con anterioridad, e implica la reacción de los correspondientes derivados organolíticos con MnI₂. En el caso del complejo **VI**, la reacción de alquilación conduce a la formación de un compuesto aniónico, el cual pierde LiI al ser tratado con dioxano. Este compuesto se presenta como un sólido de color amarillo-verdoso, cuyo momento magnético, 5.48 m.B., sugiere una estructura mononuclear, probablemente tetraédrica. Sin embargo, el complejo **VII**, cuya

²² L. E. Manzer, L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 139, C34.

estructura ha sido determinada por difracción de rayos X, es binuclear, con los grupos metileno de ambos ligandos actuando como puente entre ambos centros metálicos.



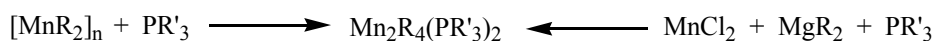
Esquema I.1.1

Resulta llamativa la asimetría de la molécula, que contiene un centro metálico pentacoordinado, en el que el ligando alquilo terminal actúa como quelato, y otro tetracoordinado, en el que el grupo NMe₂ del ligando terminal no se encuentra coordinado. También, cabe destacar la pronunciada tendencia de los alquilos de manganeso a adoptar estructuras dímeras con grupos alquilo puente, incluso en presencia de grupos donadores.

Los alquilos homolépticos de manganeso reaccionan con diversas bases de Lewis, formando aductos mononucleares o binucleares, tales como el Mn(CH(SiMe₃)₂)₂THF²³ o Mn₂(CH₂^tBu)₄(L)₂ (L = piperazina o piridina).⁹ Entre los aductos formados con ligandos monodentados, los de las fosfinas terciarias son los que han recibido mayor atención. Estos complejos, de composición Mn₂R₄(PR'₃)₂ (VIII), se pueden preparar con facilidad por adición de PR'₃ a los correspondientes alquilos homolépticos, o, lo que es más conveniente, por alquilación del MnCl₂ con los correspondientes organomagnesianos en

²³ T. Fjeldberg, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Mol. Struct.*, **1985**, 127, 95.

presencia de la correspondiente fosfina (Esquema I.1.2).^{24,25} Los complejos obtenidos de esta manera presentan de manera casi invariable una estructura binuclear, con dos grupos alquilo puente y dos grupos alquilo terminales, y un sólo ligando fosfina enlazado a cada centro metálico. En la Figura I.1.4 se muestra un ejemplo representativo de este tipo de estructuras. La distancia Mn-Mn en estos complejos se encuentra en el intervalo 2.667–2.828 Å, comparable a la observada en otros alquilos oligómeros, y se ve afectada por el tamaño de los ligandos enlazados al centro metálico. El anillo Mn₂C₂ presenta forma romboidal, ya que los enlaces Mn-C son ligeramente dispares, (aprox. 0.05 Å). Además, se observa que uno de los átomos de hidrógeno unidos al carbono puente se aproxima a distancias de 2.15–2.29 Å del átomo metálico. Estas características estructurales sugieren que la naturaleza del enlace en los puentes Mn-C-Mn podría ser interpretada en términos de una interacción agóstica internuclear (como se indica en **IX**), en lugar de un enlace de tres centros y dos electrones.



VIII

Esquema I.1.2

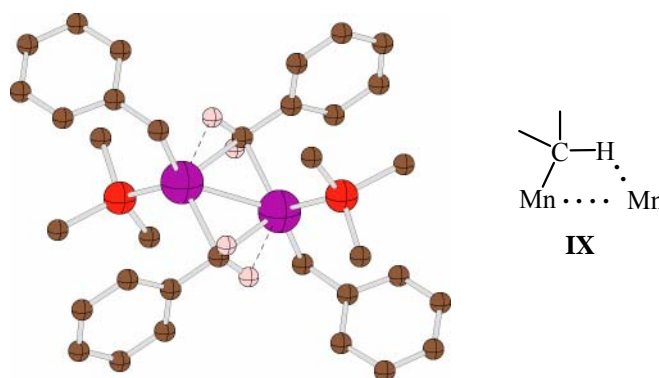
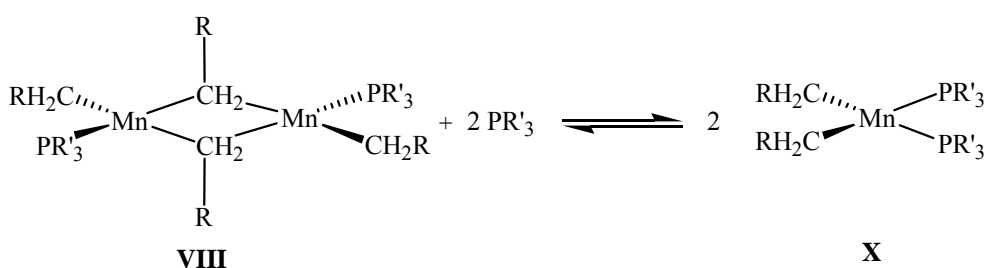


Figura I.1.4.-Estructura cristalina del complejo $\text{Mn}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_4(\text{PMe}_3)_2$, e interpretación del enlace multicéntrico en términos de una interacción agóstica.

²⁴ J. I. Davies, C. G. Howard, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1077.

²⁵ C. G. Howard, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 2025.

Cuando las disoluciones de los alquilo **VIII** se tratan con un exceso de fosfina, se observa un cambio de color y un incremento de la solubilidad de los productos, pero el proceso es reversible. Este aumento de la solubilidad inducido por la fosfina facilita la purificación de los complejos binucleares menos solubles, p. ej., el del derivado de bencilo que se muestra en la Figura I.1.4. El estudio de las disoluciones mediante espectroscopía de RPE indica la formación de especies monómeras de geometría tetraédrica, como se muestra en la Ecuación I.1.6.²⁶ En general los complejos **X** son inestables y pierden fosfina con gran facilidad, por lo que sólo en algunos casos es posible aislarlos. Una excepción es el derivado de neofilo $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_2$, el cual es estable indefinidamente en estado sólido en ausencia de aire. La susceptibilidad magnética de este compuesto (5.9 m.B.) indica una configuración de espín alto en el manganeso. Su estructura cristalina muestra moléculas tetraédricas fuertemente distorsionadas, con ángulos P-Mn-P y C-Mn-C de 96.2 y 137.9°, respectivamente. El derivado de $\text{Mn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{PMe}_3)_2$ es asimismo estable respecto a la pérdida de PMe_3 , y su estructura cristalina muestra el mismo tipo de distorsión.²⁷



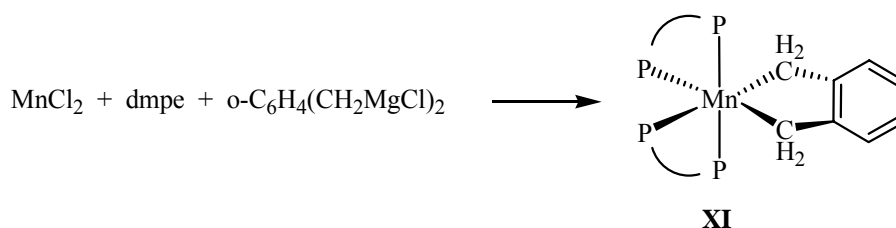
Ecuación I.1.6

Como cabría esperar, el uso de ligandos fosfina quelatantes como la dmpe (1,2-bis(dimetilfosfo)etano) favorece la formación de especies monómeras estables.²⁵ Los aductos de dmpe, $\text{MnR}_2(\text{dmpe})$, pueden ser preparados mediante adición del ligando al correspondiente dialquilo, o bien por alquilación del MnCl_2 en presencia de dmpe. En

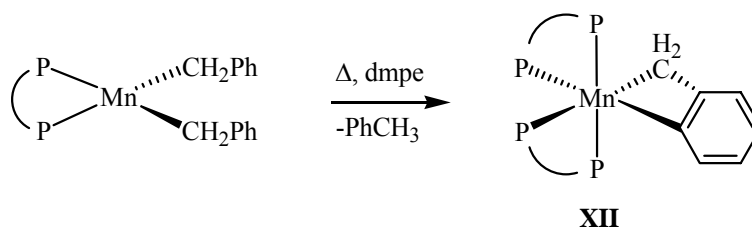
²⁶ C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 2631.

²⁷ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W-P. Leung, N. H. Buttrus, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 57.

general, estos complejos son monómeros tetraédricos con configuración de espín alto, pero existen algunas excepciones. Empleando el segundo procedimiento, el reactivo de Grignard $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{MgCl})_2$ origina el complejo **XI**, que se aísla en forma de cristales de color rojo (Ecuación I.1.7). Este complejo, que contiene dos ligandos de dmpe, presenta una geometría octaédrica, confirmada mediante difracción de rayos X. El cambio de geometría de tetraédrica a octaédrica trae asociado un cambio en la configuración electrónica del metal de alto a bajo espín, que se refleja en el decrecimiento del valor del momento magnético hasta 1.7 m.B. El espectro de RPE de este compuesto muestra una señal bien definida a $g \approx 2$ y acoplamiento hiperfino bien resueltos con los núcleos de ^{55}Mn y ^{31}P . Se han preparado otros complejos octaédricos estabilizados por medio del ligando dmpe. Así, la termólisis del derivado de bencilo $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{dmpe})$ en presencia de una cantidad adicional de la difosfina conduce a un producto de espín bajo, identificado como el metalaciclo **XII** sobre la base de la similitud de su espectro de RPE con el del complejo **XI** (Ecuación I.1.8).



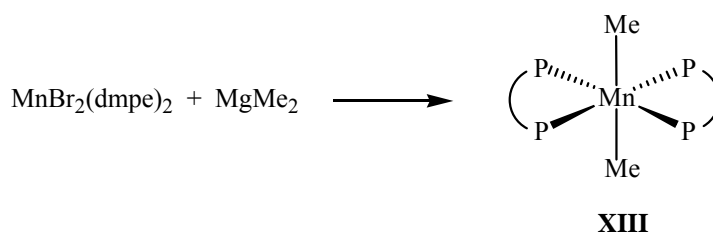
Ecuación I.1.7



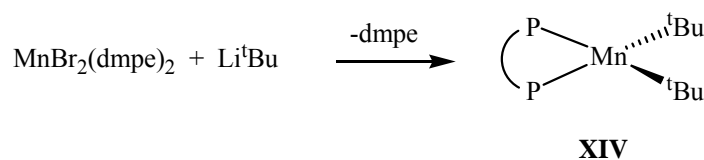
Ecuación I.1.8

Por otro lado, el derivado de metilo **XIII**, de similares características, se obtuvo al llevar a cabo la alquilación del complejo $\text{MnBr}_2(\text{dmpe})_2$ con MgMe_2 (Ecuación I.1.9), o

bien haciendo reaccionar el MnCl_2 con MgMe_2 en presencia de dmpe .^{28,29} La reacción del $\text{MnBr}_2(\text{dmpe})_2$ con otros reactivos organolíticos u organomagnesianos conduce a resultados de gran interés. Así, en el caso del Li^tBu , se pierde uno de los ligandos dmpe , obteniéndose el complejo tetraédrico de espín alto **XIV** (Ecuación I.1.10). A pesar de que este complejo contiene 18 átomos de hidrógeno susceptibles de experimentar β -eliminación, el producto funde sin descomposición a 140°C . Es muy probable que la extraordinaria estabilidad de este complejo se deba a la ausencia de orbitales d vacíos, necesarios para que el proceso de β -eliminación ocurra con una barrera de activación pequeña. Así, la reacción análoga con MgEt_2 no da lugar a derivados estables de etilo, sino al complejo de etileno $\text{Mn}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dmpe})_2$,²⁷ muy probablemente a través de un proceso de β -eliminación. Teniendo en cuenta la estabilidad del complejo **XIV**, la anterior observación sugiere que el proceso de β -eliminación tiene lugar en el complejo intermedio de espín bajo $\text{MnEt}_2(\text{dmpe})_2$, merced a la disponibilidad en este caso de orbitales d vacíos, necesarios para la verificación de dicho proceso.



Ecuación I.1.9

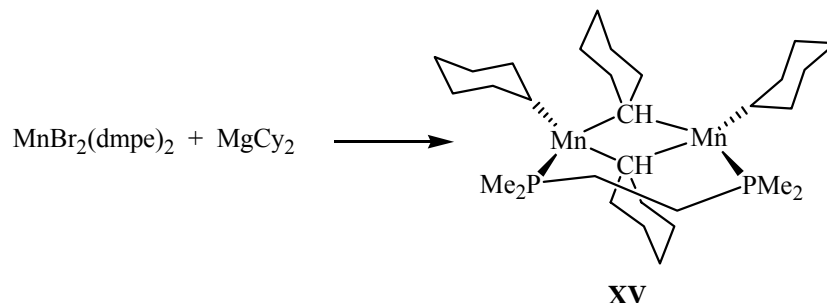


Ecuación I.1.10

²⁸ G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6752.

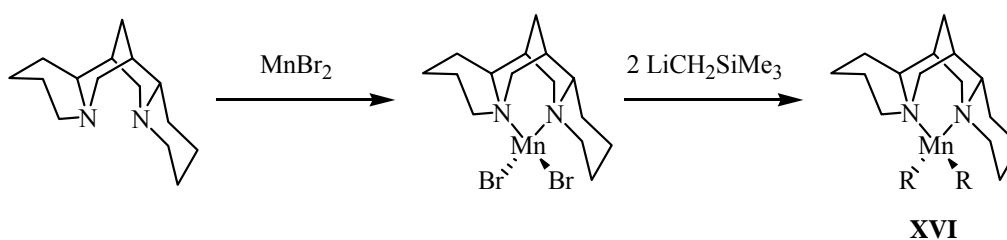
²⁹ G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1339.

Otro ejemplo notable de reacción de alquilación es el que tiene lugar con dicalohexilmagnesio, que se representa en la Ecuación I.1.11.³⁰ En este caso se obtiene el complejo binuclear **XV**, cuya estructura recuerda a la de los complejos que contienen fosfinas monodentadas.



Ecuación I.1.11

Junto con los derivados de la difosfina dmpe, se han preparado otros alquilos de Mn(II) que contienen ligandos bidentados. Los derivados $\text{MnR}_2(\text{tmda})$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ o CH_2^tBu) son complejos mononucleares tetraédricos, de espín alto.^{12,31} Recientemente, **Chirik** ha descrito la síntesis del derivado **XVI**, que contiene el ligando quiral (-)-esparteína (Esquema I.1.3).³²



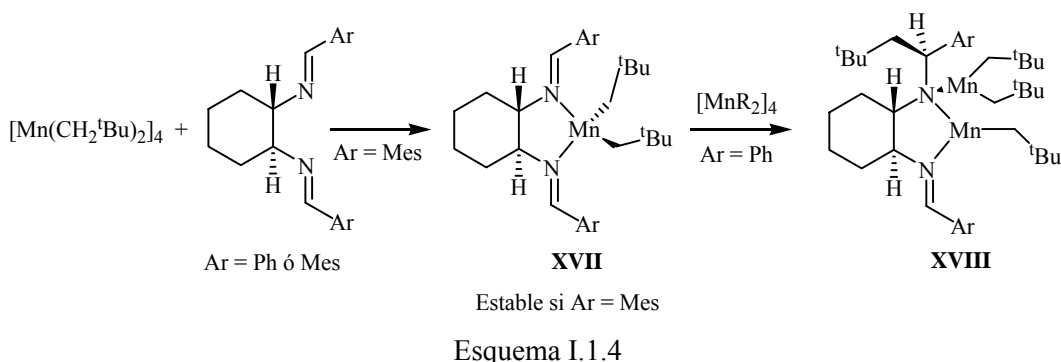
Esquema I.1.3

³⁰ G. S. Girolami, C. G. Howard, G. Wilkinson, M. M. Dawes, M. Thornton-Pett, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 921.

³¹ R. A. Andersen, D. J. Berg, L. Fernholt, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W-P Leung, K. Rypdal, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1988**, 42, 554.

³² S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics*, **2004**, 23, 237.

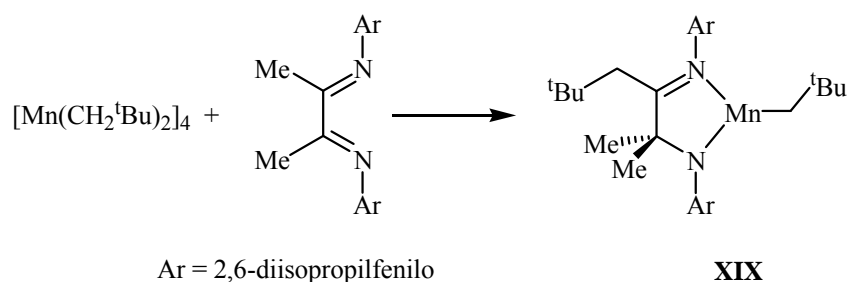
Por su parte, **Basset** ha estudiado la interacción de los ligandos de tipo diimina con el dialquilo homoléptico $[\text{Mn}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]_4$.³³ Este estudio es de particular interés por su evidente relación con el campo de la polimerización de olefinas, y pone de manifiesto la capacidad de los mencionados alquilos de manganeso para inducir importantes modificaciones en el ligando diimina. En el caso de los ligandos en los que la función se encuentra en posición "exocíclica", se ha observado que, cuando los grupos arilo son menos voluminosos ($\text{Ar}=\text{Ph}$), dicha reacción no conduce al derivado dialquílico esperado, sino que en su lugar se obtiene un producto binuclear, en el que uno de los grupos neopentilo se ha adicionado a la función imina (**XVIII**) (Esquema I.1.4).



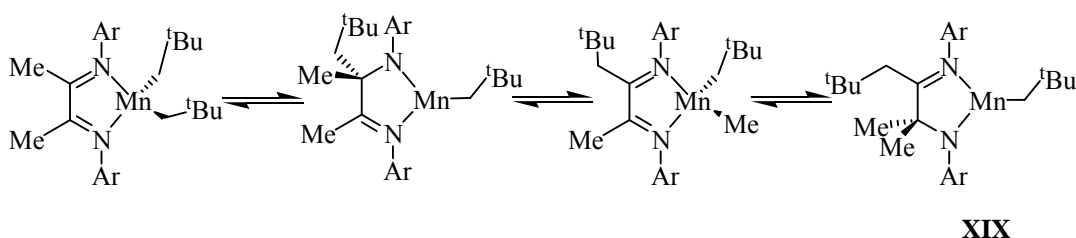
La estructura cristalina de este complejo indica que el nuevo producto es un alquilo-amiduro mixto. La distancia Mn-Mn (2.822 Å) es semejante a la que se encuentra en otros alquilos binucleares de Mn(II) en los que no existe interacción metal-metal. La adición del grupo alquilo a la función imino viene seguida de la captura de un segundo fragmento $[\text{MnR}_2]$, que se enlaza al átomo de nitrógeno. Cuando las posiciones imino son protegidas por un sustituyente más voluminoso ($\text{Ar} = \text{mesitol}$), el complejo alquílico **XVII** es estable, y el ligando no experimenta modificaciones. Esta última observación sugiere que la formación del complejo **XVIII** transcurre también a través de un intermedio del tipo **XVII**. La reacción del alquilo de neopentilo con el ligando α -diimina causa una transformación aún más profunda del mismo (Ecuación I.1.12). La formación del producto **XIX** se puede explicar a través de un mecanismo semejante al expuesto en la

³³ V. Riollet, C. Copéret, J-M. Basset, L. Rousset, D. Bouchu, L. Grosvalet, M. Perrin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3025.

reacción anterior, pero con la diferencia de que en este caso la migración del grupo alquilo al carbono imínico. De este modo, la transferencia inicial del grupo neopentilo viene seguida por una reorganización que supone la migración inversa del grupo metilo desde la función modificada al centro metálico, seguida por un nuevo desplazamiento 1,3 de dicho metilo, en este caso a la segunda función imina que presenta menor impedimento estéreo (Esquema I.1.5). Como se expone en la siguiente sección, este tipo de migraciones han sido detectadas en otros sistemas relevantes en polimerización, y podrían tener importantes efectos durante los procesos catalíticos.



Ecuación I.1.12

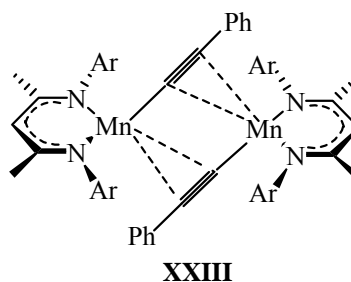
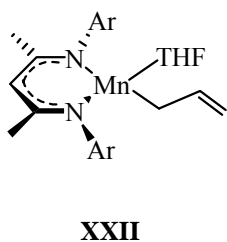
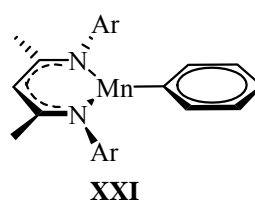
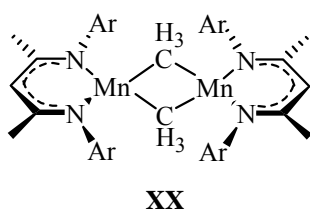


Esquema I.1.5

Por último, cabe mencionar un grupo de complejos organometálicos de Mn(II) con ligandos β-cetoiminato, descritos recientemente por **Roesky**,³⁴ cuyas interesantes estructuras ejemplifican la variedad de entornos de coordinación que se a que da origen este elemento. Así, por ejemplo, el derivado binuclear **XX** constituye el único complejo de Mn(II) con grupos metilo puente. En cambio, el complejo de fenilo **XXI** es mononuclear, con el anillo de fenilo dispuesto de manera paralela al plano de la molécula,

³⁴ J.Chai, H. Zhu, H. Fan, H. W. Roesky, and J. Magull, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1177.

y el átomo metálico en un entorno de coordinación trigonal plano. Como cabía esperar en un complejo d^5 de espín alto, el derivado alílico **XXII** presenta a dicho ligando en un modo de coordinación η^1 , y una molécula de THF completa el entorno de coordinación tetraédrico. En el derivado **XXIII**, los grupos alquinilo puente permanecen en una configuración prácticamente lineal, y la distancia Mn-Mn, 3.12 Å, es mucho mayor que la que generalmente se encuentra en los complejos que contienen ligandos alquilo puente (p. ej., 2.81 Å en **XX**), por lo que se ha sugerido la existencia de una donación de densidad electrónica π del triple enlace al centro metálico. Esta interpretación se ve apoyada por una cierta elongación de los triples enlaces, que vienen a ser en promedio unos 0.3 Å más largos de lo normal.



2.-COMPLEJOS DE LOS LIGANDOS 2,6-BIS(IMIDOIL)PIRIDINA Y 2,5-BIS(IMIDOIL)PIRROLILO.

Los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (o diiminopiridina) son objeto de una gran atención durante los últimos años, debido que sus complejos con varios elementos de transición constituyen catalizadores muy activos para la polimerización de olefinas. Tras el descubrimiento inicial de los catalizadores basados en Fe y Co, llevado a cabo de

manera simultánea por **Brookhart** y **Gibson** en 1998,³⁵ se ha encontrado que también los complejos de V³⁶ y Cr³⁷ dan lugar a catalizadores muy activos en la polimerización del etileno. El carácter paramagnético, y la complejidad de la química asociada a estos ligandos, que se describe a continuación, han dificultado en gran medida el estudio del mecanismo de los mencionados procesos catalíticos, que sigue siendo en buena medida desconocido. Los intentos de desarrollar sistemas organometálicos bien definidos que puedan servir de modelo para el estudio de los catalizadores han puesto de manifiesto el carácter no inocente de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina, y su capacidad para estabilizar estados de oxidación inusuales. Por su similitud estructural, puede considerarse que los ligandos del tipo 2,5-bis(imidoil)pirrol se encuentran estrechamente relacionados con los del tipo piridina. En esta sección se describirán asimismo algunos resultados en relación con la química de la coordinación de este último tipo de ligandos.

2.1.- Derivados de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina.

El punto de partida en el estudio de la química de la coordinación, así como en la síntesis de los catalizadores que contienen este tipo de ligandos, es la síntesis de sus aductos con los haluros de los diversos elementos de transición. Estos complejos se preparan con facilidad haciendo reaccionar el ligando con el haluro metálico correspondiente. Los derivados de Fe(II),^{24,38,39,40,41} Co(II)^{24,38,40} y Mn(II)⁴² presentan estructuras pentacoordinadas, bien de tipo piramidal cuadrada, o bien bipyramidal trigonal, y configuraciones electrónicas de espín alto. Los de V(III)¹⁵, Cr(III)³⁶ y Fe(III)³⁸

³⁵ a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049 ; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849.

³⁶ D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9318.

³⁷ M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics*, **2003**, *22*, 395.

³⁸ B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2120.

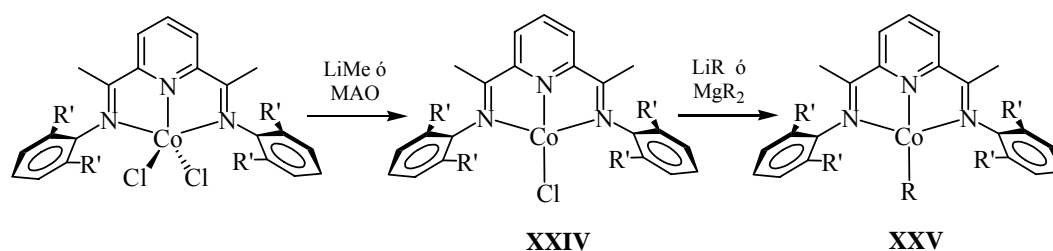
³⁹ G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.

⁴⁰ G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2221.

⁴¹ K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, **2005**, *24*, 280.

⁴² D. Reardon, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2002**, *21*, 786.

presentan entornos de coordinación octaédricos. Todo estos complejos, excepto el de Mn, dan origen a catalizadores de polimerización al ser tratados con aluminoxanos u otros alquilos de aluminio. Por analogía con otros sistemas catalíticos, se cree que estos catalizadores consisten en especies alquílicas coordinativamente insaturadas, LigMR^+ . Diversos estudios teóricos prestan apoyo a esta propuesta, aunque la complejidad que supone evaluar los caminos de reactividad que involucran especies de capa abierta, en las que resulta posible acceder a diversos estados de espín, hace que estos estudios no resulten concluyentes.⁴³ Aunque, al menos en el caso de los derivados de Fe(II) o Co(II), se han preparado diversos tipos de precursores en los que los grupos halógeno son sustituidos por grupos acetilacetato, o ligandos neutros de tipo acetonitrilo,⁴⁴ la síntesis y el aislamiento de los correspondientes derivados alquílicos no se ha logrado hasta fechas recientes. La alquilación de los correspondientes derivados halogenados con reactivos organolíticos u organomagnesianos puede inducir cambios en el estado de oxidación o en la estructura del ligando. Así, la reacción de los halocomplejos de Co(II) con LiMe o MAO conduce en una primera etapa a la reducción del complejo al haluro de Co(I) **XXIV**, seguida de la alquilación de este producto, que da origen al derivado organometálico **XXV** (Esquema I.1.6)^{45,46}.



Esquema I.1.6

⁴³ a) L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6479; b) E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, I. R. Gould, *Chem. Commun.*, **1999**, *121*, 1333; c) D. V. Khoroshun, D. G. Musaev, T. Vreven, K. Morokuma, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2007.

⁴⁴ G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, K. P. Tellmann, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **2002**, 1159.

⁴⁵ T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4719.

⁴⁶ V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **2002**, 2251.

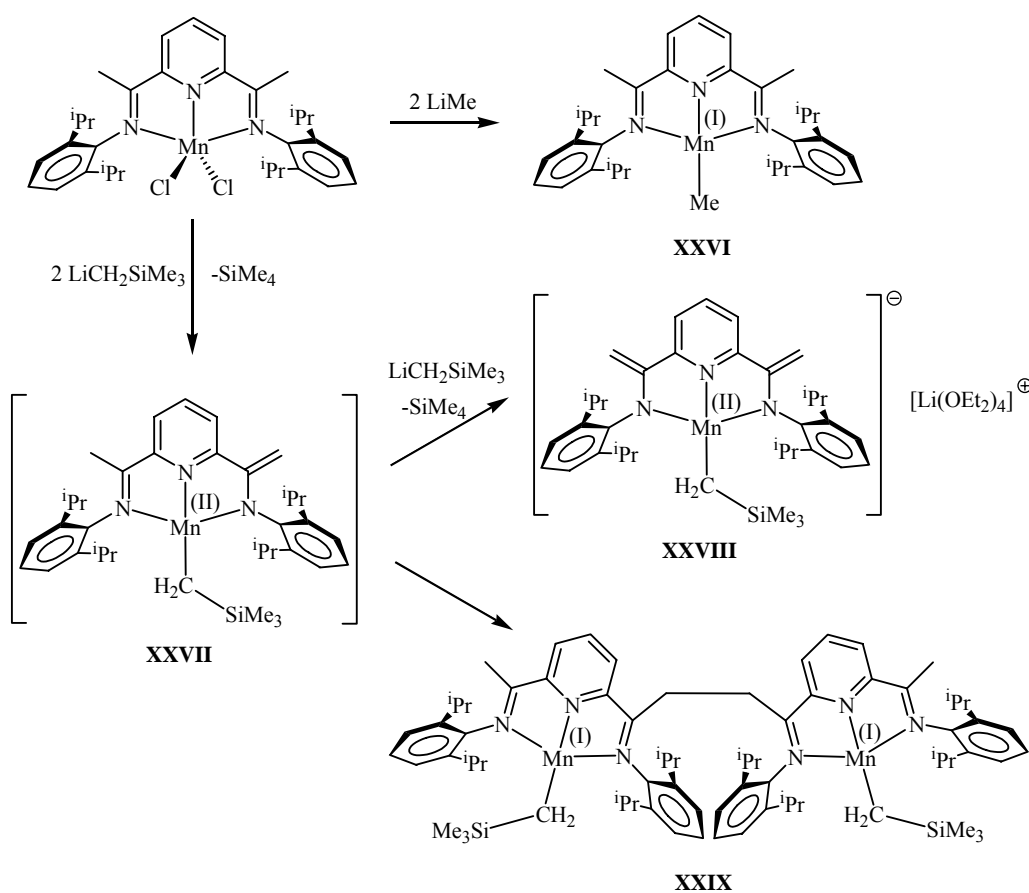
La reacción de **XXIV** con otros reactivos organolíticos u organomagnesianos permite obtener diversos complejos alquílicos estables de Co(I), incluyendo derivados que contienen átomos de hidrógeno en la posición β .⁴⁷ Resulta interesante mencionar que, como es previsible para complejos plano-cuadrados de configuración d^8 , los compuestos **XXIV** y **XXV** son diamagnéticos. Sin embargo, un estudio teórico realizado sobre este tipo de complejos sugiere que podrían ser descritos como complejos de Co(II), con un electrón desapareado ocupando el ligando 2,6-bis(imidoil)piridina, aunque el estado fundamental del complejo es singlete debido al acoplamiento antiferromagnético de ambos electrones desapareados. La separación entre el estado fundamental y el primer estado triplete es de sólo algunas kcal/mol.⁴⁸ Los complejos alquílicos de Co(I) son catalíticamente inactivos, pero bajo la acción de ácidos de Lewis enérgicos, tales como el $B(C_6F_5)_3$, y en presencia de etileno, dan origen al correspondiente complejo catiónico $LCo(C_2H_4)^+$ (L = ligando 2,6-bis(imidoil)piridina), el cual cataliza la polimerización del etileno con baja actividad. En un estudio reciente, **Gibson** ha observado que, en presencia de Al_2Me_6 , la actividad de este complejo de etileno aumenta de forma considerable. Este autor analiza los posibles mecanismos que pueden explicar dicho proceso, y sobre la base de diversos experimentos de marcaje isotópico, sugiere que la interacción del complejo de Co con el alquilo de aluminio podría originar una especie catiónica de Co(III), que sería responsable de la propagación del proceso catalítico.^{47b}

La reducción del centro metálico se observa con frecuencia en la alquilación de los precursores halogenados de los complejos del ligando 2,6-bis(imidoil)piridina. **Gambarotta** ha estudiado la reacción de otros complejos que contienen el ligando 2,6-bis(imidoil)piridina con agentes de transmetalación. En el caso del complejo de Mn(II), el resultado de la reacción depende del reactivo alquilante utilizado (Esquema I.1.7). Así, la reacción con LiMe transcurre, como en el caso anterior, con formación de un inusual complejo de Mn(I), **XXVI**, de color rojo, cuya geometría es aproximadamente

⁴⁷ a) V. C. Gibson, K. P. Tellmann, M. J. Humphries, D. F. Wass, *Chem. Commun.*, **2002**, 2316; b) K. P. Tellmann, M. J. Humphries, H. S. Rzepa, V. C. Gibson, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5503.

⁴⁸ Q. Knijnenburg, D. Hettterscheid, T. M. Kooistra, P. H. M. Budzelaar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1204.

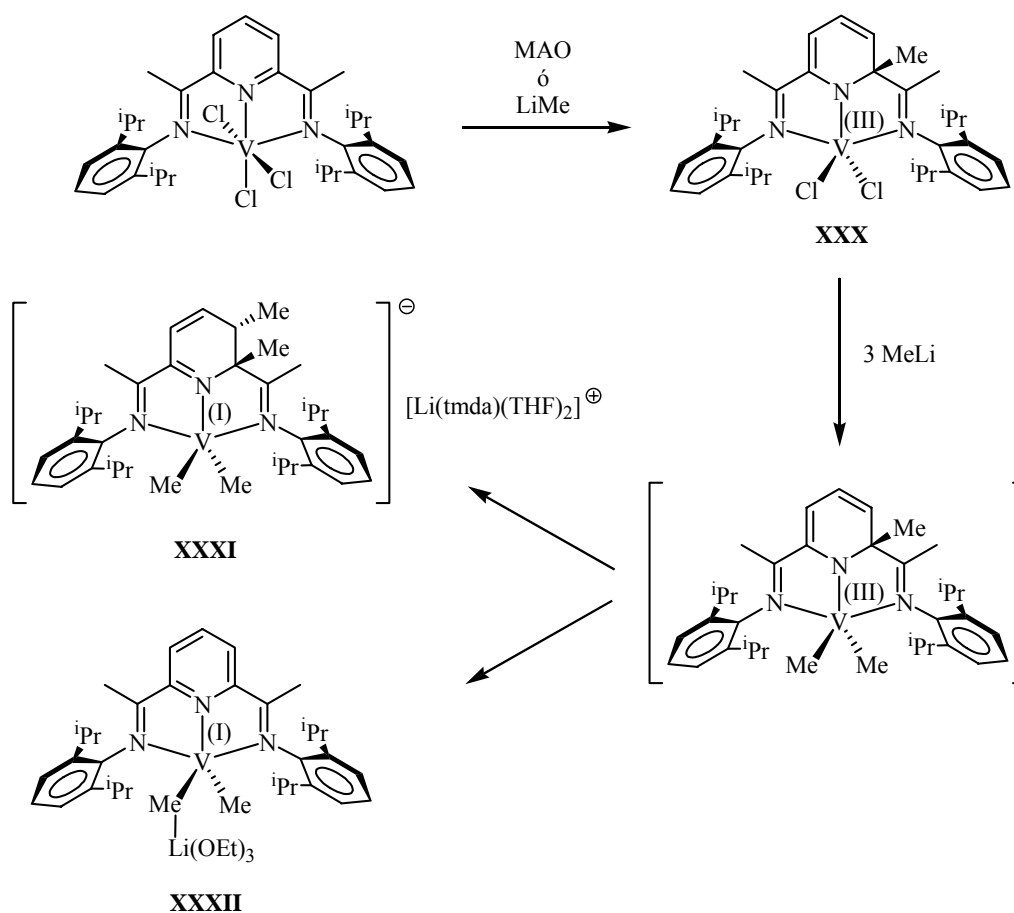
plano-cuadrada.⁴⁹ El momento magnético de este complejo (4.83 m.B.) es consistente con una configuración d^6 de espín alto. Sin embargo, la reacción con $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ origina una mezcla de dos productos:⁴¹ el complejo aniónico, **XXVIII** (formulado inicialmente como un derivado de Mn(0), pero que ha sido identificado más tarde como un compuesto de Mn(II), en el que ambas funciones imina del ligando han sido desprotonadas por la base), y el complejo binuclear de Mn(I) **XXIX**. Se puede racionalizar la formación de ambos productos, postulando un intermedio común, **XXVII**, en el que sólo una de las funciones imina ha sido desprotonada. Este intermedio puede ser desprotonado a su vez por el organolítico, para dar **XXVIII** o bien experimentar el acoplamiento que conduce a **XXIX**, que implica la reducción del centro metálico.



Esquema I.1.7

⁴⁹ D. Reardon, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A Yap, *Organometallics*, **2002**, 21, 786.

En otros casos, las reacciones de transmetalación pueden ir acompañadas de reacciones de alquilación del ligando 2,6-bis(imidoil)piridina. Así, en el caso de la reacción del cloro complejo de V(III) con LiMe, la primera etapa consiste en la metilación de la posición 2 del ligando, que de este modo toma carácter aniónico.⁵⁰ La reacción del complejo resultante, **XXX**, con un exceso de LiMe conduce a la formación de los alquilo de V(I) **XXXI** y **XXXII** (Esquema I.1.8).

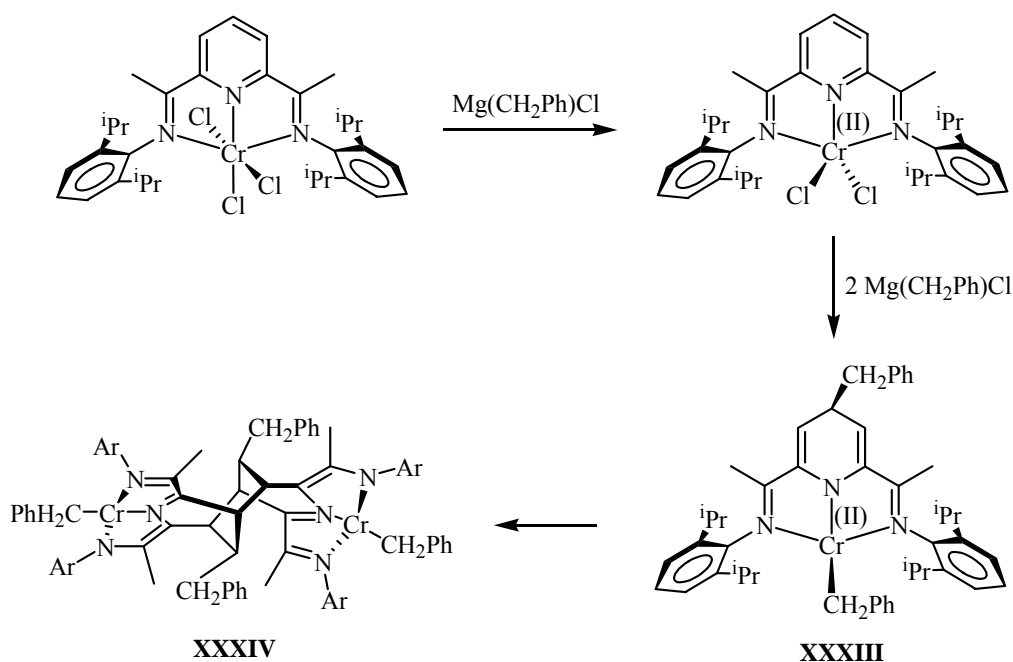


Esquema I.1.8

En el caso de la reacción del cloro complejo de Cr(III) con Mg(CH₂Ph)Cl se ha observado una transformación aún más compleja, que conduce al derivado binuclear

⁵⁰ D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9318.

XXXIV. La formación de este complejo implica la alquilación del anillo heterocíclico en la posición 4 y la reducción/alquilación del átomo de Cr, por lo que resulta razonable admitir la existencia del intermedio **XXXIII**. La dimerización de dicho intermedio conduciría al producto final (Esquema I.1.9).⁴¹

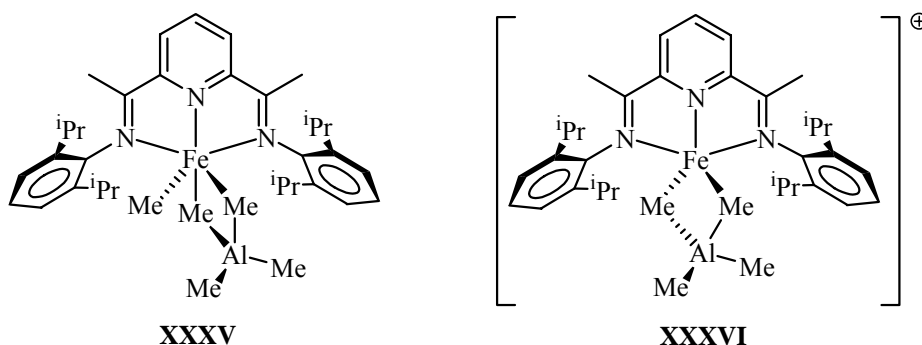


Esquema I.1.9

Poco tiempo después del descubrimiento de la actividad catalítica de los complejos de Fe(II) y Co(II) estabilizados por los ligandos 2,6-bis(imido)piridina, **Brookhart** describió la síntesis de varios complejos diamagnéticos de Ru(II), incluyendo el derivado catiónico $[(L)Ru(Me)(C_2H_4)]^+$, el cual no experimenta la inserción migratoria del ligando etileno en el enlace Ru-C.⁵¹ Sin embargo, la síntesis de derivados alquílicos de Fe(II) conteniendo ligandos 2,6-bis(imido)piridina ha sido mucho más tardía. La interacción de los complejos $LFeCl_2$ con un exceso de MAO o Al_2Me_6 ha sido estudiada

⁵¹ E. L. Días, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4995.

por **Bryliakov** mediante espectroscopía de RMN, la cual revela la formación de distintas especies, a las que se les asigna las estructuras **XXXV** y **XXXVI**.⁵²



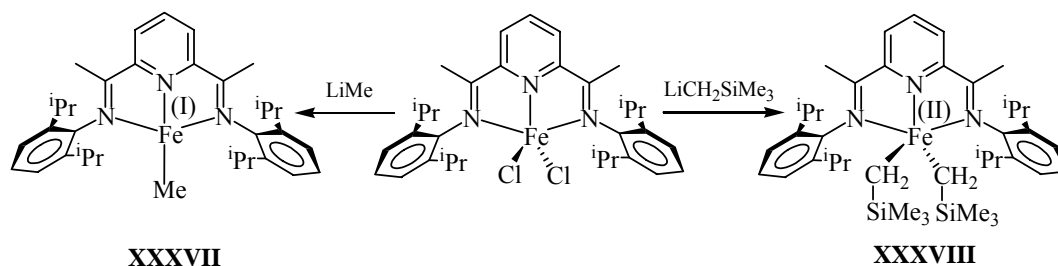
Muy recientemente, **Chirik** ha descrito varias reacciones de alquilación de complejos de Fe con ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina utilizando LiMe y LiCH₂SiMe₃, las cuales conducen a los complejos alquílicos de Fe(I) **XXXVII**, y de Fe(II), **XXXVIII**.⁵³ (Esquema I.1.10). Ambos complejos presentan momentos magnéticos compatibles con configuraciones d^7 y d^6 de espín alto, respectivamente. Estos resultados han sido completados por **Gambarotta**, quien ha observado que la reacción de alquilación con LiCH₂SiMe₃ puede conducir a la formación de diversas especies de Fe(I) y Fe(II), dependiendo de las condiciones experimentales que se escojan. La complejidad de estos resultados es debida a la presencia de ligando libre en el medio de reacción, el cual es desprotonado por el reactivo organolítico.⁵⁴ La reactividad de los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina frente a reactivos organolíticos, organomagnesianos y organocíncicos ha sido el objeto de varios estudios independientes, que han puesto de

⁵² a) K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5375; b) P. M. Castro, P. Lahtinen, K. Axnov, J. Viidanoja, T. Kotiaho, M. Leskela, T. Repo, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3664.

⁵³ M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.*, **2005**, 3406.

⁵⁴ J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13019.

manifiesto algunas reacciones inusuales, como p. ej. la alquilación reversible del átomo de nitrógeno heterocíclico.⁵⁵

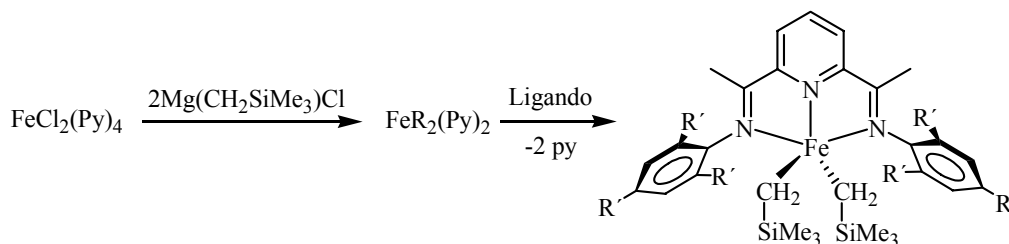
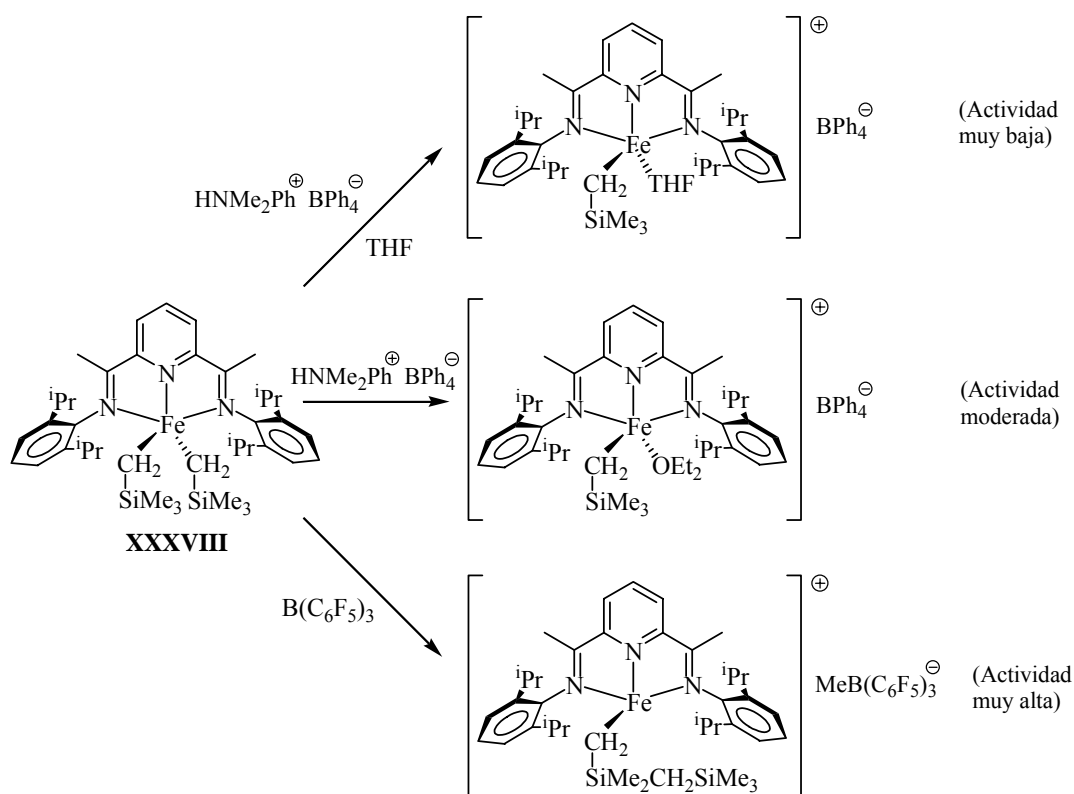


La protonación del dialquilo de Fe(II) (**XXXVIII**) con ácidos próticos, o su reacción con el ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$, da lugar a especies catiónicas, algunas de las cuales presentan una actividad catalítica muy acusada (Esquema I.1.11). Esta observación presta apoyo a la propuesta original de que son especies catiónicas del tipo $[(L)FeR]^+$ las responsables de la actividad catalítica de estos compuestos.⁵⁶ No obstante, estudios realizados en nuestro grupo de investigación indican que los dialquilos de Fe (preparados mediante el procedimiento que se muestra en el Esquema I.1.12), interaccionan con cantidades estequiométricas de Al_2Me_6 , generando un aducto de composición Fe:Al 1:1, cuyo espectro de RMN de 1H presenta similitudes con los aductos observados con anterioridad con **Bryliakov**.⁵⁷ Otros alquilos de aluminio, o el dimetilzinc activan también al complejo alquílico de Fe en condiciones de baja relación Fe:Al o Fe:Zn. Dado que en los sistemas catalíticos reales el complejo de Fe desarrolla su actividad en presencia de un gran exceso de aluminóxanos, estos resultados indican que dichos aductos deben desempeñar un papel importante en el proceso catalítico.

⁵⁵ a) I. Khorobkov, S. Gambarotta, J. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3088; b) M. Bruce, V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 2523; c) G. K. B. Clentsmith, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, B. S. Kimberley, C. W. Rees, *Chem. Commun.*, **2002**, 1498; d) I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, C. W. Rees, D. J. Williams, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6012.

⁵⁶ a) M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9660; b) M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.*, **2005**, 27, 3406.

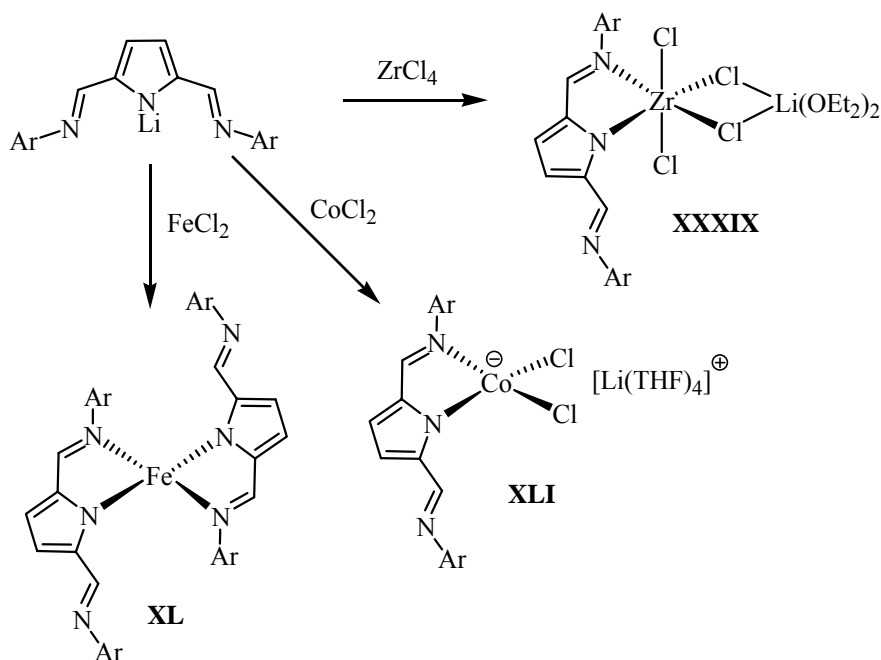
⁵⁷ J. Cámpora, A. M. Naz, P. Palma, E. Álvarez, M. L. Reyes, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4878.



2.2.- Derivados de los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrrolilo.

Los ligandos aniónicos 2,5-bis(imidoil)pirrol pueden actuar como bidentados, o bien como tridentados. En este último caso, la geometría y las características electrónicas del ligando serían comparables a las del ligando 2,6-bis(imidoil)piridina.

Bochmann⁵⁸ ha estudiado la reacción de las sales de litio de los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrol con haluros de varios elementos de transición (Esquema I.1.13). Así, en el caso del tetracloruro de circonio se obtiene el complejo aniónico **XXXIX**, en el que el átomo central presenta un número de coordinación de 6. Los derivados obtenidos a partir de los haluros de Fe(II) (**XL**) y Co(II) (**XLI**) son tetracoordinados. En los tres casos, el ligando se comporta como bidentado. La razón de este comportamiento es la amplitud de los ángulos C-N-C en el anillo pirrólico, que causa que los átomos de nitrógeno imínicos se encuentren relativamente alejados entre sí y dificulta su coordinación simultánea al centro metálico.

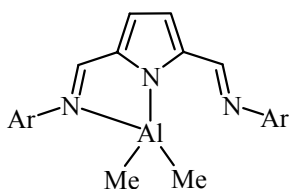
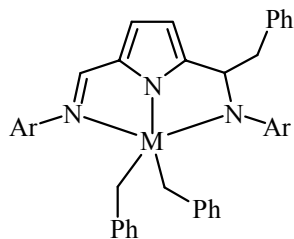


Esquema I.1.13

La reacción de los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrol en forma neutra con alquilo metálicos proporciona un segundo método que permite la síntesis de los correspondientes derivados organometálicos. En estas reacciones, el ligando se comporta como un ácido prótico, y sustituye uno o varios de los grupos alquilo con liberación del alcano, R-H. Así, por ejemplo, el trimetilaluminio da origen al complejo alquílico mononuclear **XLII**,

⁵⁸ B. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 459.

en el que se adopta un modo de coordinación bidentado⁵⁹. Por otro lado, la reacción de los tetrabencilderivados de Zr y Hf⁶⁰ con ligandos de este tipo transcurre no sólo con liberación de un equivalente de R-H, sino que también tiene lugar la adición de uno de los grupos alquilo a la función imina, generando los amiduros representados por la fórmula **XLIII**.

**XLII**M= Zr, Hf **XLIII**

⁵⁹ Y. Matsuo, H. Tsurugi, T. Yamagata, K. Tani, K. Máxima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1965.

⁶⁰ a) H. Tsurugi, Y. Matsuo, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics*, **2004**, 23, 2797; b) K. Mashima, H. Tsurugi, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4414.

I.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.- Derivados halogenados de Mn(II)

2.- Derivados alquílicos de Mn(II)

I.2.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Hasta el momento, no se conocen ejemplos de catalizadores de polimerización que contengan Mn, aunque no existen razones evidentes para que este elemento no pueda catalizar el proceso de polimerización, en especial si se tiene en cuenta la gran variedad de estados de oxidación y números de coordinación que éste presenta en sus compuestos. En esta sección se describe la síntesis y caracterización de diversos complejos halogenados y alquílicos de Mn(II) que contienen ligandos nitrogenados bi- o tridentados. El objeto de este trabajo es el de comprobar si dichos compuestos, y en especial los derivados alquílicos, pueden catalizar la polimerización de etileno, o experimentan reacciones químicas relacionadas con este proceso, como las de inserción migratoria.

La mayor parte de los compuestos que se describen en esta sección presentan una elevada reactividad frente al oxígeno y el agua, de ahí que haya sido necesario extremar las precauciones en su manipulación. Por su carácter paramagnético, estos complejos no originan espectros de RMN útiles, por lo que su caracterización se basa en la espectroscopía IR, el análisis elemental, y cuando ha sido posible, en estudios de difracción de rayos X de monocristal, los cuales han sido realizados de manera independiente a este trabajo.

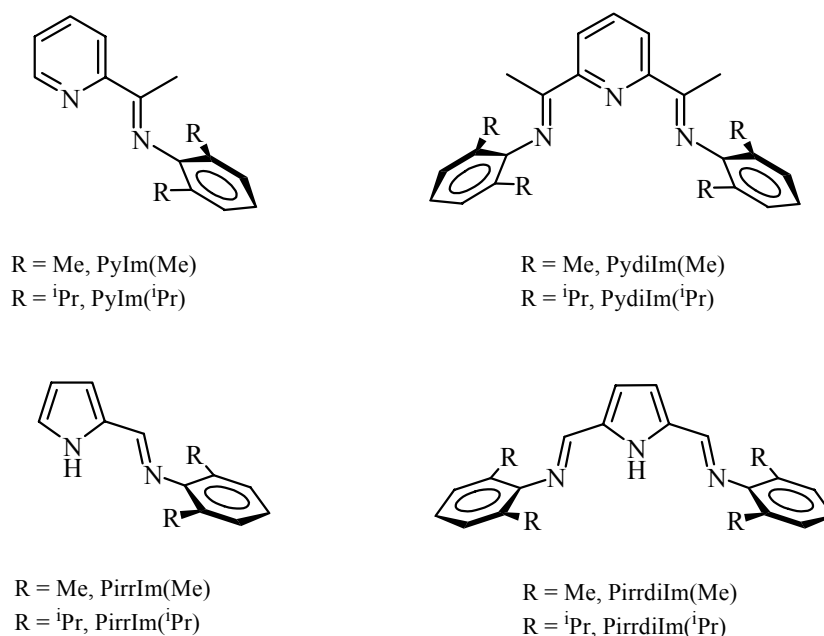
Como resultado de su configuración electrónica d^5 , el campo de los ligandos no ejerce estabilización alguna en los complejos del ión Mn^{2+} . En consecuencia, el número de coordinación y la geometría de sus complejos de coordinación es muy variable, encontrándose ejemplos que van desde el número de coordinación 2 hasta el 6.

Si se comparan las estructuras de los diversos tipos de catalizadores homogéneos de polimerización, es posible definir algunas características que son imprescindibles para el desarrollo de la actividad catalítica, y de algunas otras que, sin ser estrictamente necesarias, se encuentran con frecuencia entre ellos. Como características *esenciales* se pueden citar: a) la existencia de un grupo alquilo o hidruro, sobre el cual puede dar comienzo el crecimiento de la cadena polímera, b) la presencia de una posición vacante de coordinación en la que se pueda fijar el monómero antes de ser incorporado a la cadena, y c) ambos elementos deben encontrarse en posiciones mutuamente *cis*. Por lo general, las especies químicas que contienen vacantes de coordinación no resultan fáciles de aislar, ya que poseen una estabilidad reducida bajo las condiciones ambientales. Por ello, los compuestos que se preparan con estos fines, más que catalizadores propiamente dichos, son *precursores* de las especies catalíticas reales, los cuales se transforman en las especies activas bajo las condiciones experimentales. Los precursores más sencillos, y por tanto los que se preparan más a menudo, son los complejos que presentan al menos dos ligandos sustituibles, como por ejemplo, halógeno, en posiciones mutuamente *cis*. Estos halocomplejos son convertidos en la especie activa mediante tratamiento con un agente alquilante, capaz de intercambiar uno de los ligandos X por R y un ácido de Lewis, que abstraerá un segundo ligando X y dará lugar a la vacante de coordinación. Los alquilos de aluminio, y en particular, el MAO, son muy utilizados con este fin, ya que reúnen en sí mismos la capacidad alquilante y el carácter ácido de Lewis. Los alquilos metálicos pueden ser utilizados también con estos fines, y en este caso sólo es necesario generar una vacante de coordinación mediante la acción de un ácido prótico o de Lewis.

Entre los factores *no esenciales*, que contribuyen a una elevada actividad catalítica, se puede citar: a) la configuración electrónica de la especie activa, que tiende a ser de 16 electrones, si se considera la posición vacante de coordinación ocupada por una molécula del monómero; b) el estado de oxidación del ión metálico, que desciende desde +4 hasta +2 a medida que se avanza en la primera serie de transición; y c) la naturaleza de

los ligandos secundarios presentes en el catalizador. Este último factor es quizá el más importante, ya que éstos permiten la configuración electrónica de la especie activa, y generan el entorno estereoespacial adecuado. Por ejemplo, muchos de estos ligandos suelen ser quelatantes, para garantizar la posición *cis* de la cadena polímera y de la vacante de coordinación. En el caso de los catalizadores de Fe, Co y Ni, se ha demostrado que resulta muy importante que estos ligandos posean sustituyentes muy voluminosos, ya que estos dificultan los fenómenos de transferencia de la cadena polímera, y disminuyen la barrera de energía asociada a la incorporación de unidades monómeras.

Teniendo en cuenta estas características, hemos seleccionado un grupo de ligandos nitrogenados, bidentados y tridentados, que se muestran en el Esquema I.2.1, y que presentan características electrónicas y estereoespaciales similares, pero varían en cuanto a su denticidad, y en la carga que portan ya que pueden ser neutros o aniónicos.



Esquema I.2.1

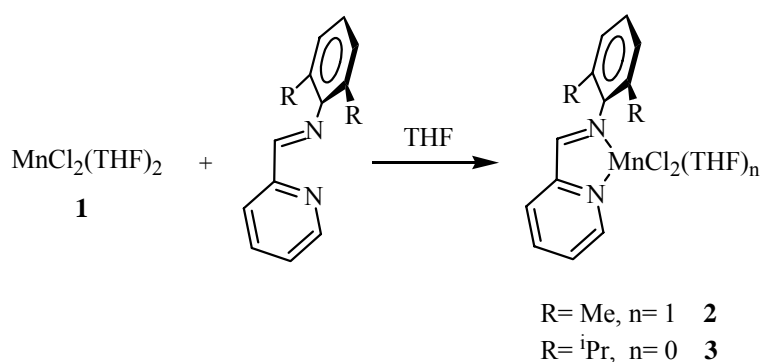
La preparación de la mayor parte de estos ligandos es sencilla y se basa en la condensación de anilinas sustituidas (2,6-diisopropilanilina o 2,6-dimetilanilina) con las correspondientes cetonas o aldehídos. Estos últimos se encuentran disponibles en el

comercio, excepto en el caso del 2,5-pirroldicarbaldehído, el cual se ha preparado mediante métodos descritos en la bibliografía, los cuales han sido mejorados y adaptados, como se describe en la parte experimental de este capítulo.

1.- DERIVADOS HALOGENADOS DE Mn(II)

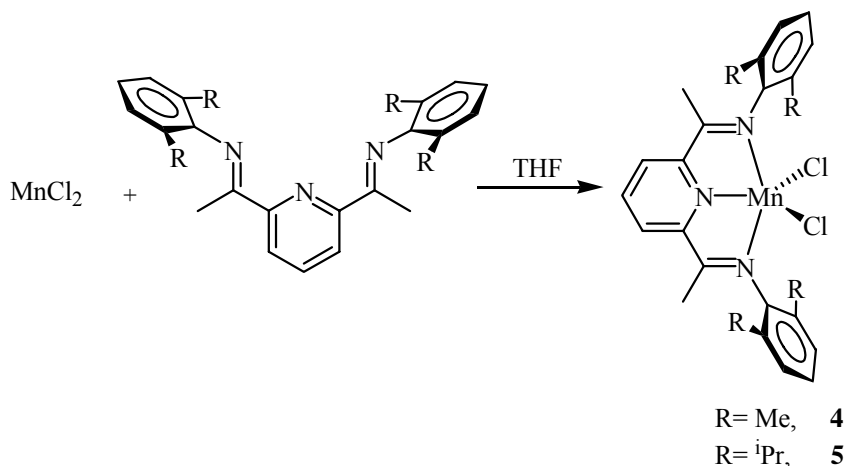
Como producto de partida para la síntesis de los complejos de Mn(II), se han utilizado de manera indistinta el MnCl₂ anhidro comercial, o el complejo MnCl₂(THF)₂, **1**, ya que ambos presentan solubilidades similares, aunque el segundo presenta mayor pureza y reactividad.

El complejo **1** reacciona lentamente con los ligandos bidentados PyIm(R) en THF a la temperatura ambiente, dando lugar a los productos **2** y **3** (Ecuación I.2.1), los cuales precipitan del medio de reacción en el que son poco solubles. Ambos son compuestos de color amarillo, estables al aire durante cortos periodos de tiempo. Ambos complejos se obtienen directamente con un grado de pureza analítica, y son prácticamente insolubles en los disolventes orgánicos habituales. El análisis elemental del complejo **2** sugiere que este compuesto retiene una molécula de THF, cuya existencia se confirma por la presencia en el espectro IR de dos absorciones a 1041 y 894 cm⁻¹ atribuibles al THF coordinado. Es razonable admitir que el menor impedimento estérico del ligando con R=Me comparado con R=ⁱPr permite alcanzar un número de coordinación mayor en los complejos del primero de ellos.



Ecuación I.2.1

Siguiendo un procedimiento análogo, se pueden obtener los complejos pentacoordinados **4** y **5**, que contienen los ligandos tridentados PydiIm (Ecuación I.2.2). Como ocurre con **2** y **3**, el derivado metilado **4** es prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos. Sin embargo el derivado de isopropilo **5**, se disuelve con facilidad en diclorometano.



Ecuación I.2.2

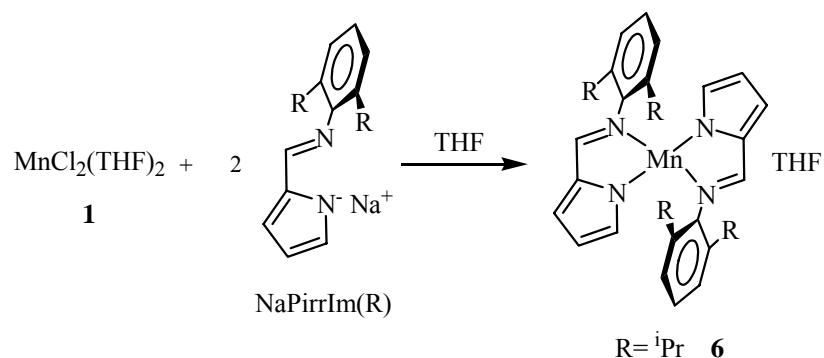
La medida de la susceptibilidad magnética de los complejos **2–5** proporciona valores de μ_{eff} próximos a 5.9 m.B., que indican una configuración electrónica de espín alto. Los espectros IR de estos complejos se caracterizan por presentar dos bandas intensas y bien definidas, aproximadamente a 1630 y 1590 cm^{-1} , asignables a $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la función imina y del anillo heterocíclico. La similitud de estas bandas en los complejos de los ligandos bidentados PyIm y tridentados PydiIm está de acuerdo con la coordinación de ambas funciones imina en los últimos. Ésto se ha comprobado en el caso del compuesto **5**, cuya estructura cristalina se encuentra descrita en la bibliografía¹, y es muy similar a la de sus análogos de Fe y Co.^{2,3}

¹ D. Reardon, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2002**, *21*, 786.

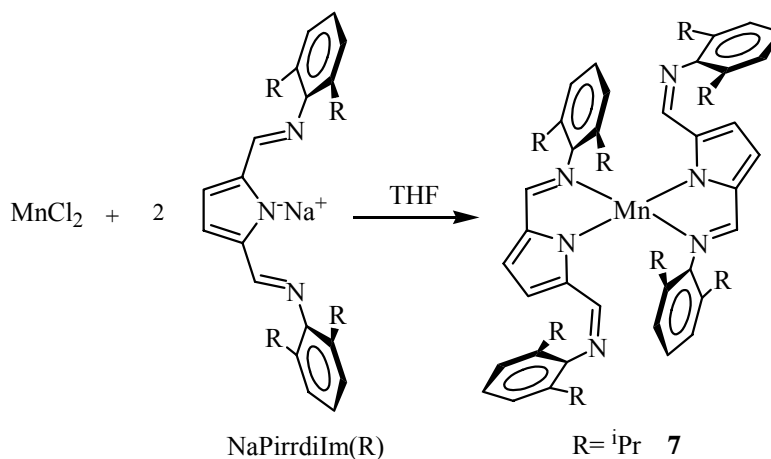
² B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.

³ G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849.

Los ligandos PirrIm y PirrdiIm son análogos a los anteriores, salvo en que un anillo de pirrol sustituye al de piridina, por lo que deben ser convertidos en sus formas aniónicas antes de hacerlos reaccionar con el haluro metálico. Ambos ligandos se transforman en sus correspondientes sales sódicas por reacción con NaH en THF. De manera sorprendente, estas sales reaccionan con $MnCl_2$ con mayor dificultad que los ligandos neutros, haciendo necesario emplear condiciones más enérgicas. Bajo reflujo de THF, la reacción conduce a la sustitución completa del cloruro, originando complejos cuyo análisis elemental y momento magnético está de acuerdo con la composición MnL_2 , con independencia de la relación molar en la que se encuentren los reactivos (Ecuaciones I.2.3 y I.2.4).

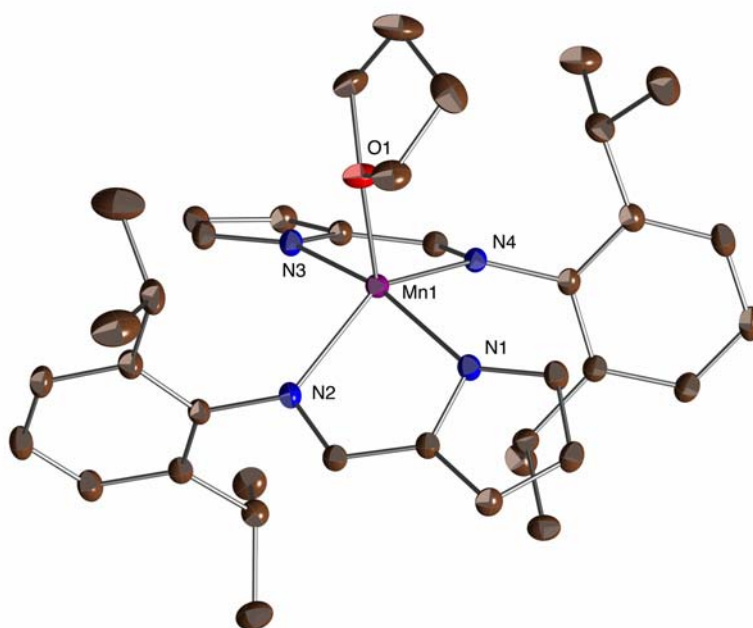


Ecuación I.2.3



Ecuación I.2.4

Ambos compuestos son sólidos cristalinos, solubles en los disolventes orgánicos habituales. Al igual que se observó en el complejo **2**, los datos analíticos de **6** sugieren que éste contiene una molécula de THF, lo cual es confirmado por la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X (Figura I.2.1), y por la observación de bandas características en su espectro IR. Dicho espectro presenta dos bandas intensas a 1594 y 1578 cm^{-1} , que se pueden asignar a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del ligando orgánico.



Distancias de enlace (Å)

Mn(1)-N(1)= 2.1753(12)
Mn(1)-N(2)= 2.1914(11)
Mn(1)-N(3)= 2.1670(12)
Mn(1)-N(4)= 2.2014(11)
Mn(1)-O(1)= 2.1378(11)

Ángulos de enlace (°)

O(1)-Mn(1)-N(3)= 100.32(4)
O(1)-Mn(1)-N(4)= 99.15(4)
N(3)-Mn(1)-N(1)= 160.52(5)
O(1)-Mn(1)-N(2)= 107.65(4)
N(3)-Mn(1)-N(2)= 96.22(4)
N(1)-Mn(1)-N(2)= 77.67(4)

Figura I.2.1.-Perspectiva ORTEP de **6**

El espectro IR de **7** presenta en esta región un conjunto de bandas de aspecto distinto, constituido por dos bandas agudas de intensidad media a 1620 y 1590 cm^{-1} , y otra más ancha e intensa a 1561 cm^{-1} (Figura I.2.2). Como se expone más adelante en esta Memoria, este grupo de bandas es característico de este ligando, y se observa con escasas variaciones en otros complejos de Mn y Cr.

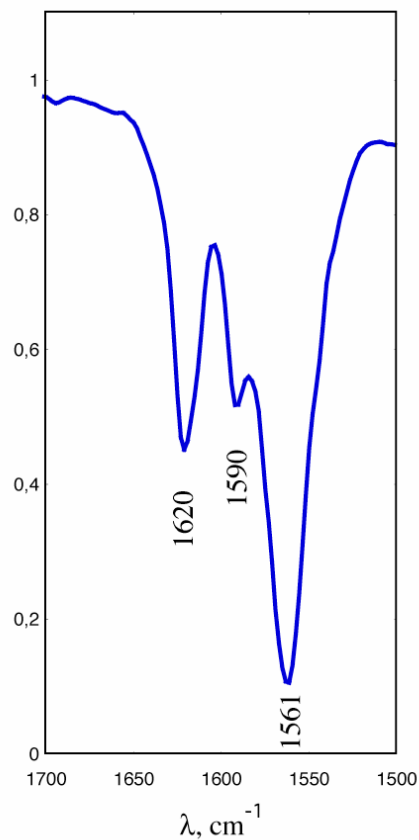


Figura I.2.2.-Región de C=N del espectro IR de **7**

La estructura del complejo **7** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X, que confirma la estequiometría propuesta (Figura I.2.3).

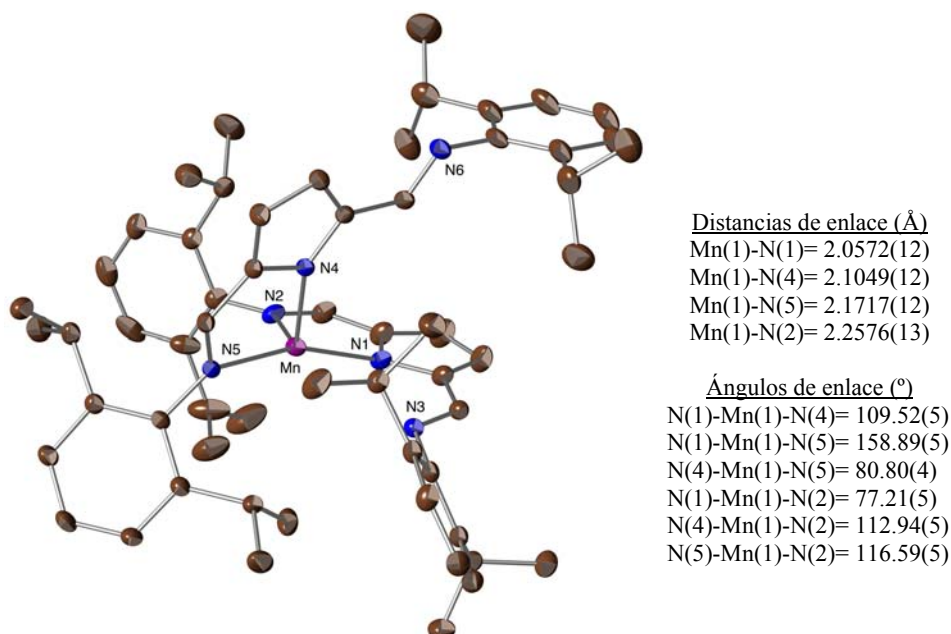


Figura I.2.3.- Perspectiva ORTEP de 7

Como se observa en otros complejos similares descritos en la bibliografía,⁴ ambos ligandos PirrdiIm se coordinan en modo bidentado, enlazándose al átomo metálico a través del nitrógeno pirrólico y de una de las funciones imina. En uno de los dos ligandos, el grupo C=N-Ar terminal se encuentra en posición *anti* respecto al átomo de nitrógeno pirrólico, por lo que se sitúa en una posición alejada del átomo de manganeso. Sin embargo, el fragmento análogo del segundo ligando adopta la configuración *syn*, por lo que el átomo de nitrógeno N3 se aproxima al centro metálico, aunque la distancia Mn...N3, 3.182 Å, permite descartar la existencia de un enlace entre ambos. El poliedro de coordinación definido por los cuatro átomos de nitrógeno enlazados al de manganeso es peculiar, y se podría describir como una pirámide cuadrada en la que falta uno de los vértices basales, el que se encontraría próximo a la posición ocupada por N3. Se ha encontrado una disposición similar en el derivado análogo de Fe(II), el cual presenta también una configuración electrónica de espín alto.⁵ Las longitudes de los enlaces Mn-N presentan una dispersión considerable, de manera que la diferencia entre el más corto

⁴ K. Mashima, H. Tsurugi, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4414.

⁵ B. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 459.

(Mn-N1) y el más largo (Mn-N2) hay más de 0.2 Å de diferencia. Como cabría esperar, las distancias más cortas son las que corresponden a los átomos de nitrógeno pirrólicos, ya que estos concentran en mayor medida la carga negativa del ligando, y resultan por tanto mejores donadores electrónicos.

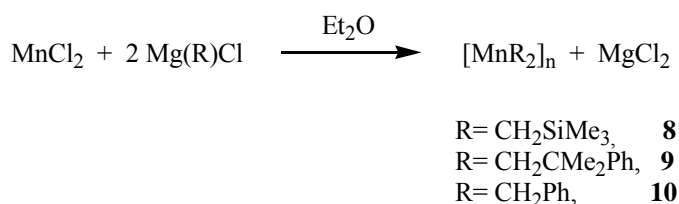
El tratamiento de los complejos **2–7** con MMAO bajo 5 bar de etileno no induce actividad catalítica alguna.

2.- DERIVADOS ALQUÍLICOS DE Mn(II)

En la segunda etapa de este trabajo se ha abordado la síntesis de complejos alquílicos de Mn(II) que contienen ligandos nitrogenados neutros y aniónicos. Como se mencionó en la Introducción, la especie catalítica en las reacciones de polimerización de olefinas contiene siempre un ligando alquílico, por lo que la síntesis de estos complejos podría facilitar la preparación de nuevos sistemas catalíticos.

Para lograr la síntesis de los complejos deseados, resulta preferible evitar las reacciones de alquilación directa de los complejos obtenidos en la sección anterior con reactivos organomagnesianos u organolíticos, ya que la reactividad propia de los ligandos orgánicos podría interferir con la reacción de transmetalación, originando mezclas de productos. En su lugar, resulta más conveniente proceder mediante reacciones de adición o de intercambio de ligandos, partiendo de precursores alquílicos de Mn(II). Con este fin, se seleccionaron como productos de partida más idóneos los derivados homolépticos $[MnR_2]_n$, en especial el derivado de trimetilsililmetilo ($R = CH_2SiMe_3$) debido a la especial estabilidad que imparte el grupo $-CH_2SiMe_3$ a sus derivados organometálicos. No obstante, es conveniente mencionar que en general, los derivados alquílicos de Mn(II) se caracterizan por su extraordinaria sensibilidad al oxígeno y a la humedad atmosférica, lo cual plantea considerables dificultades experimentales para su preparación y manipulación.

La metodología seguida para la preparación de los dialquilos homolépticos de Mn(II), consiste en la reacción del $MnCl_2$ con los reactivos de Grignard apropiados. Además del derivado de trimetilsililmetilo, anteriormente mencionado, para este trabajo se han seleccionado los de neofilo (CH_2CMe_2Ph) y bencilo (CH_2Ph). (Ecuación I.2.5).

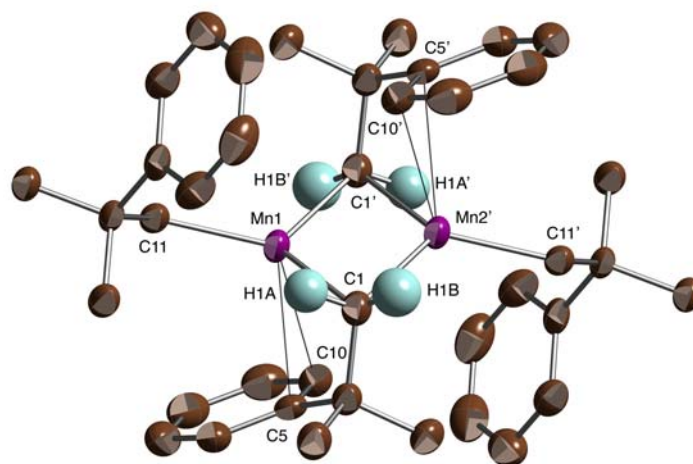


Ecuación I.2.5

Los complejos **8** y **9** fueron anteriormente preparados por **Wilkinson** y col.⁶ El primero de ellos, está formado por una cadena polímera que presenta átomos de Mn tetracoordinados. El rendimiento de este producto es moderado (40%) debido a su baja solubilidad en los disolventes orgánicos convencionales. La misma dificultad se encuentra en la preparación del complejo **10**, siendo el rendimiento en este caso aún menor (17%). Para este compuesto no ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio debido a su naturaleza pirofórica.

El complejo **9** presenta mayor solubilidad en los disolventes hidrocarbonados, lo cual facilita su aislamiento. Este compuesto forma con facilidad cristales de buena calidad, de color amarillo pálido, lo cual se aprovechó para determinar su estructura cristalina, de la cual se han publicado sólo algunos datos preliminares.⁶ Como se puede observar en la Figura I.2.4, el complejo es binuclear, y presenta dos grupos alquilo puente y dos terminales. La distancia entre ambos centros metálicos, 2.7286(6) Å, es apreciablemente más corta que un enlace Mn-Mn típico (p.ej., 2.903 Å en el deca carbonilo Mn₂(CO)₁₀), por lo que no se puede descartar la existencia de un enlace metal-metal en este compuesto. No obstante, la proximidad de ambos centros podría ser debida a las restricciones geométricas impuestas por los puentes alquílicos. Si bien el reducido valor del momento magnético de la molécula ($\mu_{\text{eff}} = 3.0$ m.B. por átomo de Mn) parece apoyar la existencia de un enlace Mn-Mn, también podría ser un efecto debido a la existencia de un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre ambos núcleos.

⁶ R. A. Andersen, E. Carmona-Guzmán, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2204.

Distancias de enlace (Å)

Mn(1)-C(11)= 2.118(2)
 Mn(1)-C(1')= 2.255(2)
 Mn(1)-C(1)= 2.327(2)
 Mn(1)-C(10)= 2.6389(17)
 Mn(1)-Mn(2')= 2.7286(6)

Ángulos de enlace (°)

C(11)-Mn(1)-C(1')= 120.01(7)
 C(11)-Mn(1)-C(1)= 127.73(7)
 C(1')-Mn(1)-C(1)= 106.92(6)
 C(11)-Mn(1)-C(10)= 117.78(6)
 C(1')-Mn(1)-Mn(1')= 54.68(5)

Figura I.2.4.- Perspectiva ORTEP de **9**

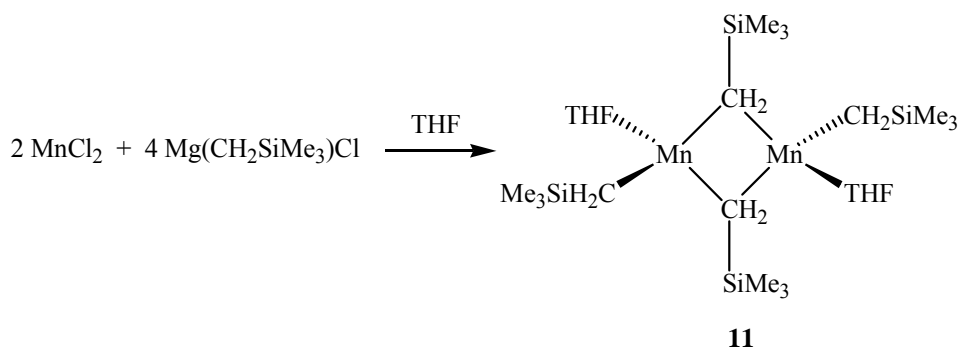
La molécula de **9** presenta un centro de simetría de origen cristalográfico. Como otros complejos similares de Mn descritos en esta Memoria, así como en la bibliografía, las longitudes de los enlaces Mn-C terminales son apreciablemente más cortas que las de los que ocupan posiciones puente. A su vez estos últimos presentan dos valores diferentes entre sí, de manera que a cada átomo de Mn le corresponde un enlace Mn-C puente "largo" (2.327 Å) y otro "corto" (2.255 Å). Los átomos de carbono puente presentan un entorno de coordinación de tipo pirámide cuadrada, en la que los átomos de H y Mn constituyen la base y los grupos CMe₂Ph ocupan la posición apical. Éstos últimos se proyectan por encima y por debajo del anillo Mn₂C₂. Esta configuración permite a cada átomo de hidrógeno del grupo metileno puente aproximarse a unos 2.2 Å del centro de Mn más próximo. Estos contactos sugieren la existencia de una interacción agóstica, y, efectivamente, el espectro IR de este compuesto muestra varias absorciones de intensidad media o fuerte en la región comprendida entre 2700 y 2750 cm⁻¹ que parecen confirmar esta propuesta. No obstante, conviene tomar esta observación con precaución, ya que

algunos derivados de neofilo presentan algunas bandas de pequeña intensidad en esta misma región.

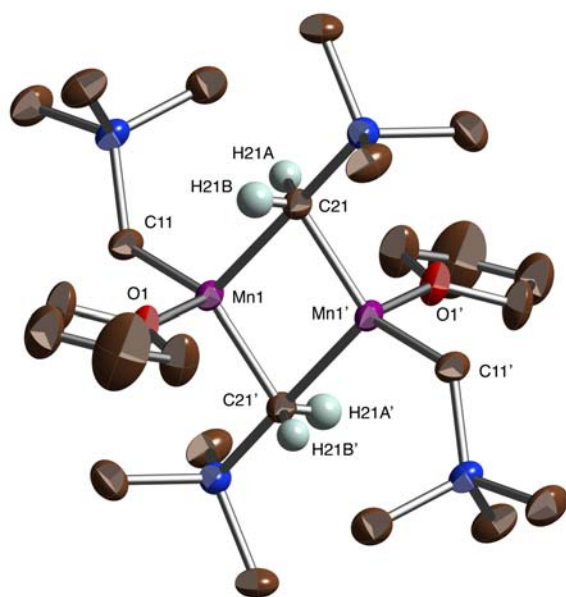
La disposición de los grupos alquilo puente permite un contacto adicional entre sus correspondientes anillos aromáticos y los átomos de manganeso. Nuestro grupo de investigación ha preparado varios complejos de Pd en los que el grupo neofilo presenta una interacción de tipo π , bien a través del carbono aromático *ipso* (el que se enlaza a la cadena alquílica, interacción de tipo η^1), o bien mediante una interacción simultánea con dos átomos de carbono, *ipso* y *orto* (interacción η^2). En el compuesto **9**, se observa que ambas distancias Mn-C *ipso* (C5, 2.728 Å) y Mn-C *orto* (C10, 2.6389(17) Å) son compatibles con la existencia de un enlace π , por lo que la interacción es de tipo η^2 . Sin embargo, la separación del anillo aromático es apreciablemente mayor en el caso del manganeso que en los compuestos de Pd, lo que sugiere que el enlace π es más débil en el primer caso. Esta conclusión encuentra un apoyo adicional en la geometría casi plana del fragmento MnC₃ (formado por el átomo central y los tres carbono que se le unen), muy diferente de la de tipo piramidal que cabría esperar si la interacción π tuviese una intensidad comparable con la de los restantes enlaces Mn-C. La suma de los tres ángulos Mn-C vale 354.7°, lo que indica que, en una escala porcentual que mida el carácter piramidal del fragmento MnC₃ (0%, para tres ángulos C-Mn-C de 120°) hasta 100%, si los tres ángulos C-Mn-C son tetraédricos, 109.5°, el del compuesto **9** alcanzaría sólo un 18.4%.

El bajo rendimiento con el que se obtienen los alquilos **8** y **10**, y los prolongados tiempos de reacción que precisa la reacción del MnCl₂ con reactivos organomagnesianos en éter dietílico, aconsejó investigar la sustitución de este disolvente por THF, más donador. En este último, la reacción del MnCl₂ con los reactivos organomagnesianos de CH₂SiMe₃, CH₂CMe₂Ph y CH₂Ph tiene lugar con mayor facilidad y se completa en unas horas, aunque sólo en el primer caso ha sido posible aislar un producto cristalino en estado puro (Ecuación I.2.6). El complejo **11** se obtiene con buen rendimiento por cristalización desde éter de petróleo, en forma de cristales de color anaranjado en estado de pureza analítica. El espectro IR de este compuesto presenta absorciones intensas a 1237 y 824 cm⁻¹, que se pueden asignar a las vibraciones de tensión y flexión del grupo

SiMe₃, y otras dos bandas situadas a 1029 y 864 cm⁻¹, que por comparación con el espectro del MnCl₂(THF)₂, se pueden atribuir a la presencia de THF coordinado. La estructura de difracción de rayos X de este compuesto (Figura I.2.5) ha permitido establecer que se trata de un compuesto binuclear, con dos grupos alquilo puente y dos terminales y una molécula de THF coordinada a cada centro metálico.



Ecuación I.2.6



Distancias de enlace (Å)

Mn(1)-C(11)= 2.127(4)
 Mn(1)-C(21)= 2.203(4)
 Mn(1)-Mn(1')= 2.7792(11)
 Mn(1)-O(1)= 2.184(4)
 Mn(1)-C(21')= 2.352(4)
 Mn(1)-H(21A)= 2.339
 Mn(1)-H(21B)= 2.310

Ángulos de enlace (°)

C(11)-Mn(1)-O(1)= 108.4(2)
 O(1)-Mn(1)-C(21)= 99.3(2)
 O(1)-Mn(1)-C(21')= 94.7(2)
 C(21)-Mn(1)-C(21')= 104.88(14)
 C(21)-Mn(1)-Mn(1')= 54.86(11)
 Mn(1)-C(11)-Si= 121.6(2)
 Mn(1)-C(21)-Si= 105.6(2)

Figura I.2.5.- Perspectiva ORTEP de **11**

Durante la realización de este trabajo, **Gambarotta** ha descrito de manera independiente la estructura cristalina de este complejo.⁷ No obstante, por su relación con otros compuestos descritos en esta Memoria, describiremos aquí algunas de las características más relevantes de su estructura. Como en el caso de **9**, la molécula presenta un centro de inversión de origen cristalográfico, y la unidad Mn_2C_2 se encuentra ligeramente elongada debido a la diferente longitud de los enlaces Mn-C(puente), que difieren en 0.1 Å, aproximadamente. La distancia Mn-Mn es 2.7792(11) Å, algo superior a la de **9**, permite suponer una menor interacción metal-metal, conclusión ésta que se ve apoyada por su mayor momento magnético, 5.3 m.B. por átomo de Mn a la temperatura ambiente. La coordinación de la molécula de THF hace que la unidad MnC_3 se desvíe de la planaridad en mayor grado que **9**, aunque como se puede observar en la figura, el aspecto de este fragmento es más bien plano (la suma de ángulos C-Mn-C es 348.3°, correspondiente a un 37% de carácter piramidal), de acuerdo con la débil capacidad donadora del ligando tetrahidrofurano.

La característica estructural más interesante de este complejo, es la configuración del átomo de carbono puente, que presenta una geometría de tipo bipiramidal trigonal, con las posiciones axiales ocupadas por el átomo de manganeso más alejado y el grupo $SiMe_3$, y con el átomo de Mn más próximo y los dos átomos de hidrógeno en las ecuatoriales. Esta disposición se encuentra también en otros aductos binucleares $[Mn(CH_2SiMe_3)_2L]_2$ (L = Py, ver más adelante en esta Memoria, o PMe_3 ⁸), y difiere de la que muestran otros derivados alquílicos, en los que la configuración del puente es más semejante a la que se observa en **9**.

Como se ha mencionado con anterioridad, la reacción del $MnCl_2$ con los reactivos organomagnesianos de neofilo o bencilo en THF conduce a productos cuya elevada solubilidad ha impedido su aislamiento. No obstante, si la extracción del producto de la reacción con $Mg(CH_2Ph)_2$ en éter se ayuda mediante la adición de una pequeña cantidad de THF, se aíslan dos productos, **12** y **13**, con rendimientos del 11 y el 25%, respectivamente, cuyas estructuras han sido determinadas por difracción de rayos X.

⁷ P. Crewdson, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8579.

⁸ J. I. Davies, C. G. Howard, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1077.

Como se puede observar en la Figura I.2.6, el complejo **12** corresponde a la de un aducto binuclear análogo al complejo **11**.

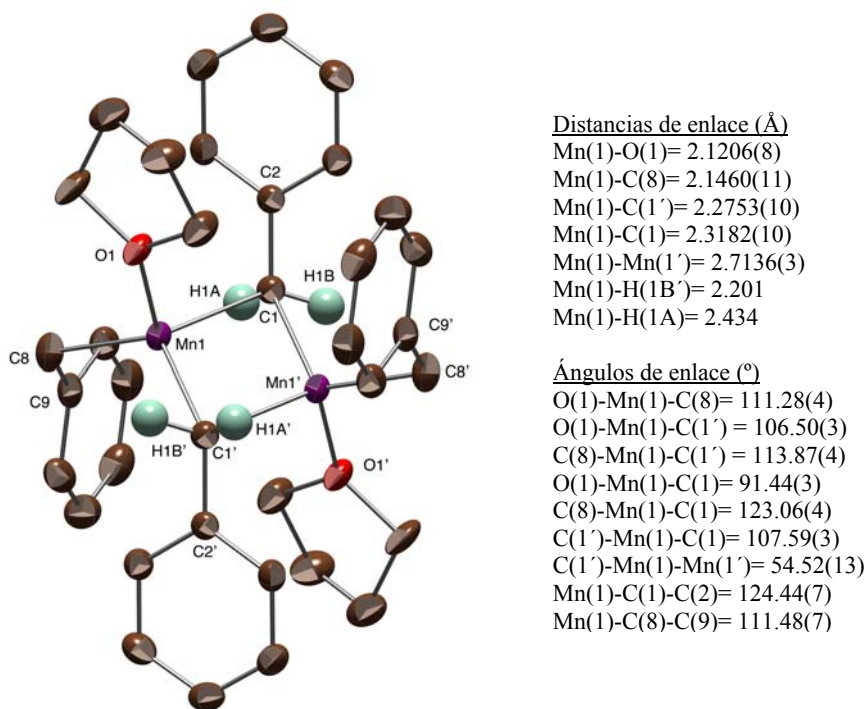


Figura I.2.6.- Perspectiva ORTEP de **12**

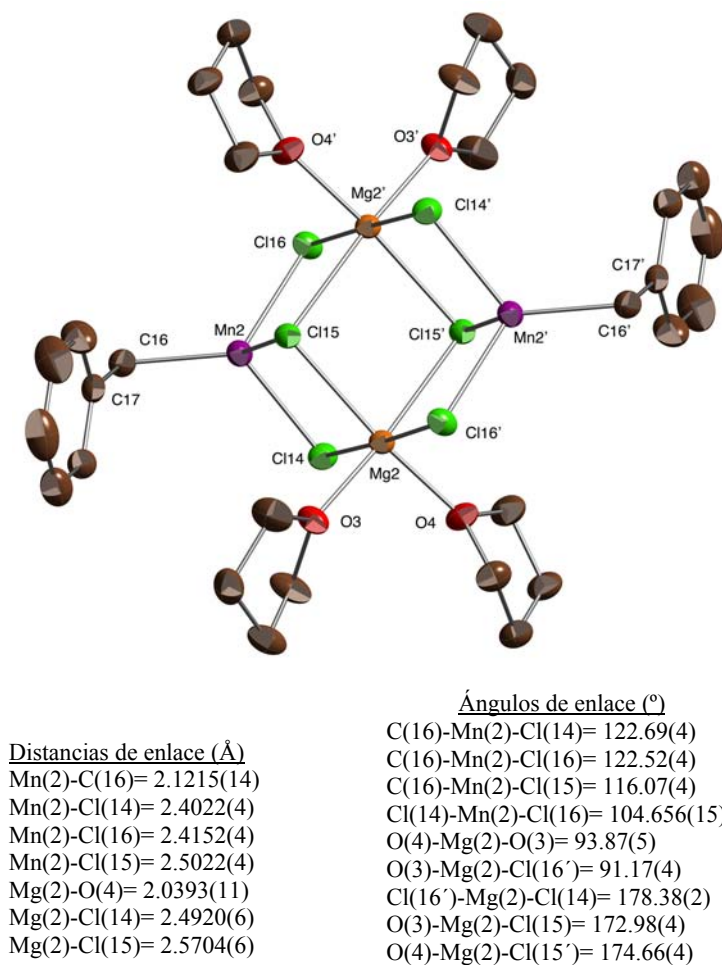
El compuesto **13** presenta una estructura menos usual, que se podría describir como un monoalquil derivado de Mn estabilizado con cloruro de magnesio (Figura I.2.7). Ambos complejos difieren de manera considerable en su reactividad y estabilidad, ya que el segundo es menos sensible y se manipula con más facilidad que el primero. La formación del producto **13** sugiere que, en ausencia de ligandos adecuados, la reacción de alquilación conduce a la formación de una especie mixta de tipo $[Mn(R)Cl \cdot MgCl_2]_n$, cuya insolubilidad limita el rendimiento de la reacción. Conviene destacar que, con el uso del reactivo $Mg(CH_2Ph)_2$, la cantidad de cloruro disponible en el medio de reacción no basta para formar dicho producto mixto de manera cuantitativa, y ello permite que una fracción del manganeso de partida termine en forma de producto doblemente alquilado, según la estequiometría descrita en el Esquema I.2.2.

Å) es compatible con la existencia de una interacción agóstica, en tanto que la otra (Mn-H1A= 2.439 Å) es demasiado larga para ello.

Esta situación es análoga a la que se encuentra en diversos derivados binucleares del tipo $[\text{Mn}(\text{R})(\mu\text{-R})(\text{Cl})(\text{PR}_3)]_2$, descritos por **Girolami**,⁹ quien ha sugerido que el enlace Mn-C más largo corresponde de hecho a la interacción del átomo metálico con el hidrógeno agóstico (ver la Introducción a este capítulo, pág. 61). Sin embargo, ambas distancias Mn-C puente en **12** son muy similares a las que se encuentran en **11**, en el cual resulta dudosa la existencia de interacciones Mn...H.

La molécula del complejo **13** presenta dos átomos de Mn en un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado, enlazados a través de puentes cloruro a sendos átomos de magnesio. Estos últimos presentan una geometría octaédrica, que se completa mediante dos moléculas de tetrahidrofurano. Los átomos de manganeso se encuentran en los extremos opuestos de la molécula, por lo que no resulta sorprendente que el momento magnético (5.83 m.B.) presente un valor próximo al valor teórico para dos átomos de Mn que no interactúan entre sí. El fragmento constituido por los átomos de Mn, Mg y Cl presenta ángulos de enlace próximos a 90° y se asemeja a un empaquetamiento cristalino, como el que se encuentra en los cloruros de ambos elementos metálicos, que son isomorfos (estructuras tipo CdCl₂). Esta similitud es muy sugerente, y permite ver esta molécula como un pequeño cristal de cloruro metálico con grupos alquilo en su superficie, una situación que recuerda a los catalizadores heterogéneos de Ziegler. Este tipo de estructura es muy inusual, ya que en la base de datos cristalográfica de Cambridge no se encuentran ejemplos de alquilo de los elementos de transición que presenten una estructura semejante.

⁹ C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 2631.

Figura I.2.7.- Perspectiva ORTEP de **13**

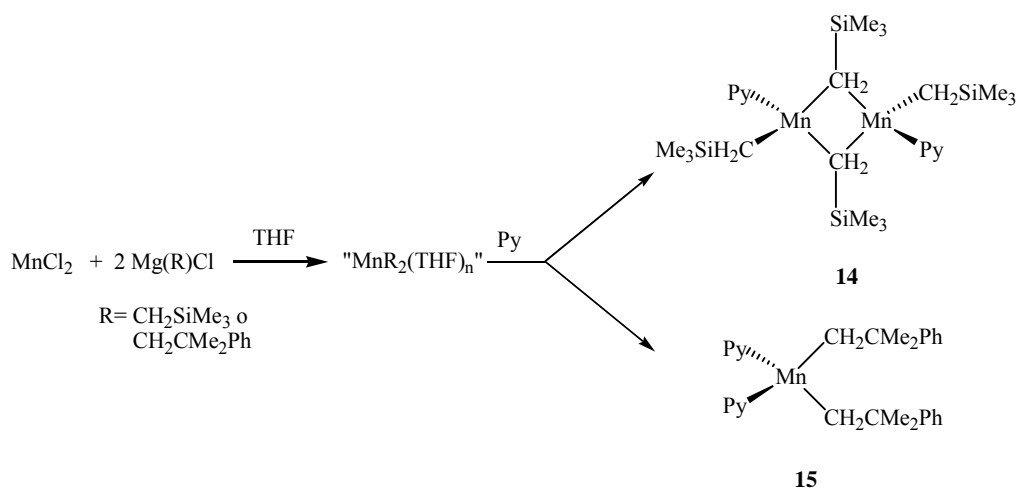
El complejo **13** es también inusual por constituir un ejemplo de un cloroalquil derivado de manganeso. Aunque en la bibliografía relativa a las aplicaciones de los alquilos de manganeso en síntesis orgánica abundan las referencias a especies formuladas como "Mn(R)X", la estructura y composición de estos compuestos no ha sido investigada.

En investigaciones realizadas con anterioridad en nuestro grupo de investigación, se ha encontrado que los complejos alquílicos de Ni(II), Pd(II)¹⁰ y Fe(II)¹¹ estabilizados por ligandos piridina experimentan con facilidad reacciones de intercambio de ligandos, por lo que constituyen valiosos precursores para la síntesis de diversos complejos organometálicos que contienen ligandos de interés en polimerización. Por esta razón, se ha considerado oportuno preparar algunos derivados análogos de Mn, con objeto de determinar su utilidad como precursores en síntesis organometálica. Para facilitar en lo posible la preparación de dichos compuestos, se ha utilizado el método descrito en el Esquema I.2.3, consistente en hacer reaccionar el MnCl₂ con el reactivo organomagnesiano correspondiente en THF, añadiendo a continuación el ligando piridina. De esta manera se han obtenido los derivados de trimetilsililmetilo, **14** y neofilo, **15** como sólidos cristalinos de color anaranjado y rojo, respectivamente. Estos complejos son más estables que los correspondientes derivados homolépticos o aductos de tetrahidrofurano, y pueden ser almacenados por espacios de tiempo más prolongados. Sus espectros IR se caracterizan por la presencia de una banda intensa y aguda en las proximidades de 1600 cm⁻¹, debida al ligando piridina, pero sus datos analíticos indican que ambos complejos difieren en su composición.

El compuesto **14** contiene una molécula de piridina por átomo de manganeso, y presenta con toda probabilidad una estructura dímica, en tanto que **15** presenta la fórmula MnR₂(Py)₂, que es más consistente con un monómero. **Girolami**⁹ ha descrito un comportamiento similar en el caso de los compuestos alquílicos de tipo MnR₂(PR'₃)₂, los cuales son en su mayor parte inestables, y eliminan fosfina de manera espontánea para dar complejos binucleares [Mn(R)(μ-R)(PR'₃)₂]₂, excepto en el caso de los derivados de neofilo, Mn(CH₂CMe₂Ph)₂(PR₃)₂, que son estables.

¹⁰ J. Cámpora, M. M. Conejo, K. Mereiter, P. Palma, C. Pérez, M. L. Reyes, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, 220.

¹¹ J. Cámpora, A. M. Naz, P. Palma, E. Álvarez, M. L. Reyes, *Organometallics*, **2005**, 24, 4878.



Esquema I.2.3

La estructura del complejo **14** ha sido confirmada mediante un estudio de difracción rayos X, cuyo resultado se muestra en la Figura I.2.8. La molécula de este compuesto presenta características análogas a las de otros alquilos binucleares de este elemento, y especialmente a las del derivado de THF, **11**. Como en este último caso, el átomo de carbono puente presenta una configuración de tipo bipiramidal trigonal, con el enlace Mn-C más largo situado en la posición axial, y el más corto en la ecuatorial. Junto con el derivado de PMe_3 , descrito por **Girolami**⁹, los complejos **11** y **14** constituyen una serie de complejos isoestructurales $[\text{Mn(R)}(\mu\text{-R})(\text{L})]_2$ que permiten estudiar la influencia del ligando L sobre los parámetros estructurales de la molécula. En general, dicha influencia es pequeña, y se manifiesta sobre todo en los ángulos de enlace en torno al átomo de manganeso, cuya geometría se aproxima más a la tetraédrica a medida que aumenta el carácter donador de L. Así, el porcentaje de piramidalización de la unidad MnC_3 aumenta en el orden $\text{L} = \text{THF} (37\%) < \text{Py} (49\%) < \text{PMe}_3 (53\%)$.

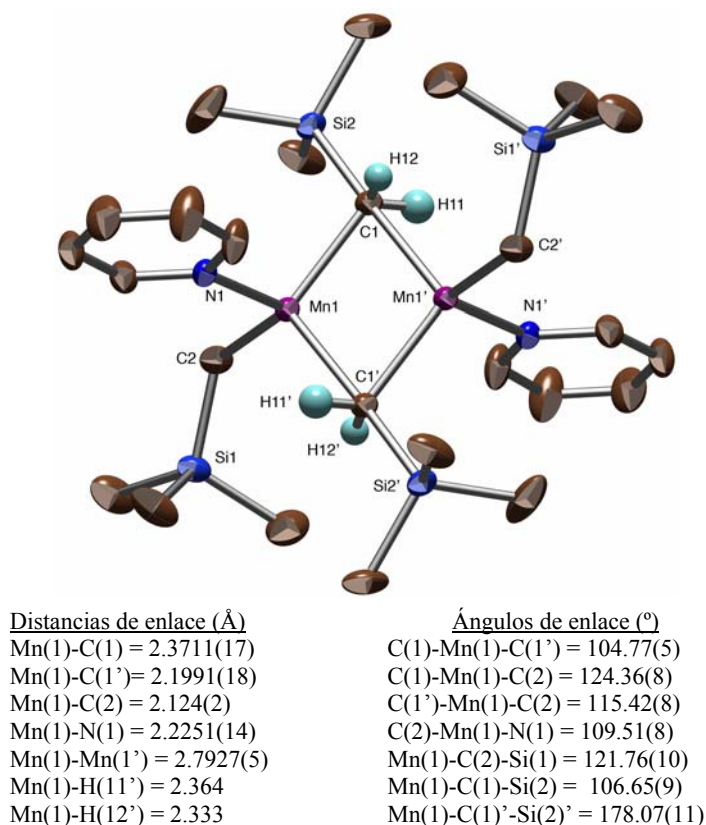
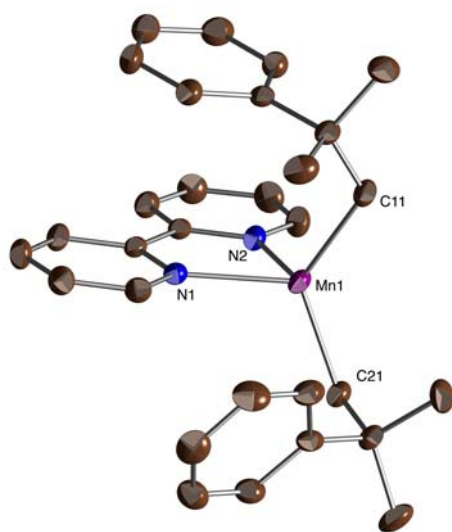
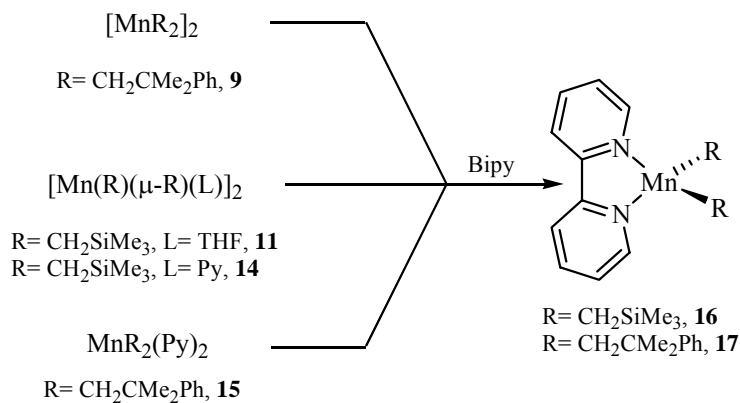


Figura I.2.8.- Perspectiva ORTEP de **14**

2.1.-Complejos alquílicos de Mn con ligandos nitrogenados bi- y tridentados.

En la siguiente sección se describen varios complejos alquílicos de manganeso que contienen ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina, los cuales han sido preparados a partir de los precursores sintetizados en la sección anterior. Como paso previo, se ha examinado la reacción de algunos de estos precursores con un ligando nitrogenado bidentado, el 2,2'-bipiridilo, cuya capacidad para estabilizar los complejos alquílicos de los elementos de transición es bien conocida. Este ligando reacciona rápidamente tanto con complejos homolépticos (**9**) como con los derivados de THF o piridina, desplazando dichos ligandos de forma cuantitativa, dando origen a los correspondientes complejos **16** y **17**, de color azul oscuro (Esquema I.2.4). El análisis elemental, y la medida de la susceptibilidad magnética de estos complejos indica que se trata de complejos de Mn(II) de espín alto, de

composición $MnR_2(Bipy)$. Los espectros IR de ambos complejos presentan absorciones a 1596 y 1573 cm^{-1} características del ligando 2,2'-bipiridilo. La estructura cristalina del derivado **17**, que aparece en la Figura I.2.9, muestra a un complejo tetraédrico, con distancias Mn-C y Mn-N de aproximadamente 2.15 y 2.21 Å, respectivamente, que cabe considerar valores típicos para complejos de Mn(II) de espín alto.



Distancias de enlace (Å)

Mn(1)-C(21)= 2.1490(17)
Mn(1)-C(11)= 2.1518(15)
Mn(1)-N(2)= 2.2099(12)
Mn(1)-N(1)= 2.2214(12)

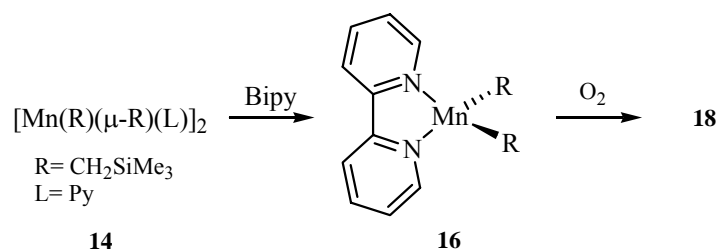
Ángulos de enlace (°)

C(21)-Mn(1)-C(11)= 125.19(6)
C(21)-Mn(1)-N(2)= 107.45(6)
C(11)-Mn(1)-N(2)= 106.84(5)
C(21)-Mn(1)-N(1)= 116.34(5)
C(11)-Mn(1)-N(1)= 113.62(5)

Figura I.2.9.- Perspectiva ORTEP de **17**

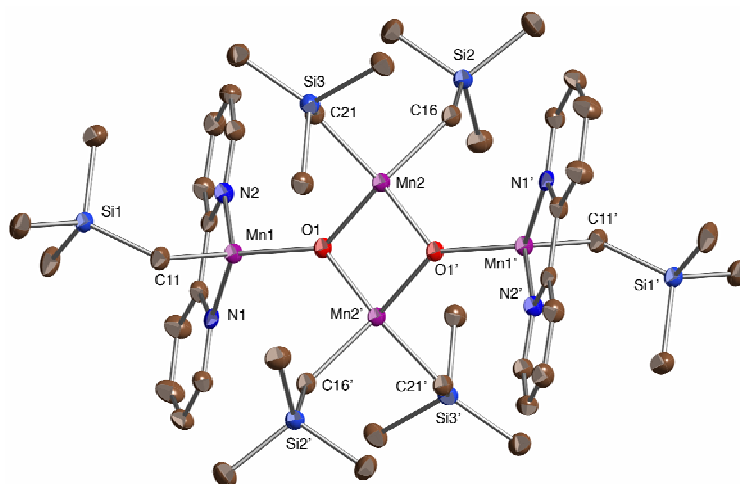
Dado que no se han descrito en la bibliografía otros ejemplos de complejos de tipo $MnR_2(Bipy)$ caracterizados estructuralmente, se han llevado a cabo algunos intentos

para obtener cristales del complejo **16**. En una ocasión, la reacción del derivado de piridina **14** con 2,2'-bipiridilo condujo a la formación de un producto cristalino, de color marrón (**18**). En experimentos realizados con posterioridad, se ha podido comprobar que el complejo **18** se puede obtener por oxidación del dialquilo **16** con una cantidad subestequiométrica de O₂ a -80°C. (Ecuación I.2.8).



Ecuación I.2.8

La estructura cristalina de este compuesto (Figura I.2.10) indica que se trata de un complejo tetranuclear constituido por dos unidades MnR(Bipy) y otras dos MnR₂, que se enlazan a través de dos puentes μ₃-oxo. Como se puede observar, la molécula contiene un anillo central Mn₂O₂ plano, al cual se enlazan sendos fragmentos Mn(R)(Bipy) a través de los átomos de oxígeno. Éstos últimos presentan un ligero grado de piramidalización (4.3%) que hace que la unidad Mn₄O₂ se desvíe apreciablemente de la planaridad, con los átomos unidos al bipyridilo, situados en posiciones transoides respecto al anillo central. Éstos átomos (Mn(1) y Mn(1')) se encuentran en un entorno de geometría aproximadamente tetraédrica, pero la forma de los fragmentos MnO₂R₂ es intermedia entre plano-cuadrada y tetraédrica (el ángulo entre los planos formados por los fragmentos Mn(2)C₂ y Mn(2)O₂ es de 39.14°).



Distancias de enlace (Å)

Mn(1)-O(1)= 1.959(2)
Mn(1)-C(11)= 2.142(4)
Mn(1)-N(1)= 2.240(3)
Mn(1)-N(2)= 2.246(3)
Mn(2)-O(1')= 1.923(2)
Mn(2)-O(1)= 1.932(2)
Mn(2)-C(21)= 2.068(4)
Mn(2)-C(16)= 2.070(3)
Mn(2)-Mn(2')= 2.8443(11)

Ángulos de enlace (°)

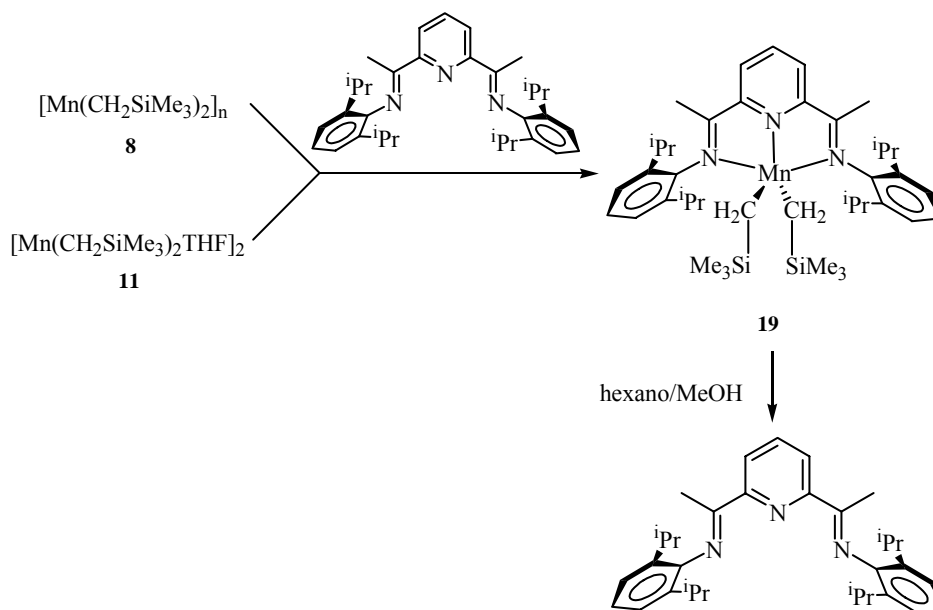
O(1)-Mn(1)-C(11)= 121.41(12)
O(1)-Mn(1)-N(1)= 105.14(11)
O(1)-Mn(1)-N(2)= 115.73(10)
N(1)-Mn(1)-N(2)= 73.33(10)
O(1')-Mn(2)-O(1)= 84.92(10)
O(1')-Mn(2)-C(21)= 156.77(13)
O(1)-Mn(2)-C(21)= 97.40(12)
O(1')-Mn(2)-C(16)= 97.61(12)
O(1)-Mn(2)-C(16)= 149.20(13)
C(21)-Mn(2)-C(16)= 92.14(14)

Figura I.2.10.- Perspectiva ORTEP de **18**

El estado de oxidación promedio de los átomos de Mn en el complejo **18** es +2.5. Sin embargo, la comparación de las distancias de enlace dentro de la misma molécula, y con las del complejo **17** sugieren una estructura electrónica localizada, con dos estados de oxidación bien definidos. Los enlaces Mn(2)-C (2.069 Å, en promedio) y Mn(2)-O (1.927 Å, en promedio) son apreciablemente más cortos que los Mn(1)-C (2.142(4) Å) y Mn(1)-O (1.959(2) Å), lo cual indica que el radio covalente de los átomos Mn(2) es algo menor que el de Mn(1). Por otra parte, las distancias Mn(1)-C y Mn(1)-N son muy similares a las que se encuentran en el complejo **17**. Estas diferencias, así como la diferente geometría de los átomos Mn(1) y Mn(2) sugiere que dichos átomos se encuentran, respectivamente en los estados de oxidación +2 y +3. Por otro lado, la medida del momento magnético de este complejo (método Evans) proporciona un valor muy reducido del momento magnético total de 6.4 m.B, correspondiente a 1.6 m.B por

átomo de Mn. Este valor resulta pequeño incluso para una hipotética situación en la que los espines electrónicos de los centros de Mn(III) (d^4) se encontrasen completamente apareados, por lo que cabe deducir que en el complejo **18** existe un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los centros de Mn.

Como se discutió en la Introducción de este capítulo, los complejos de los elementos de transición estabilizados por ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina han suscitado un gran interés debido a la elevada actividad catalítica que algunos de ellos (en particular los de Cr(III), Fe(II) y Co(II)) muestran en la polimerización del etileno. En tanto que la preparación de los complejos halogenados es muy sencilla y no reviste dificultades, la síntesis y el aislamiento de los correspondientes derivados alquílicos, ha supuesto un reto considerable, debido a que los métodos de síntesis más habituales, basados en reacciones de alquilación de los precursores halogenados con reactivos organolíticos u organomagnesianos, se ven acompañados de otras reacciones no deseadas, tales como la reducción del centro metálico o la alquilación del ligando tridentado. **Gambarotta**¹ ha obtenido resultados parecidos en el caso de los derivados de Mn. Para soslayar este problema en la medida de lo posible, en el presente trabajo se han estudiado las reacciones de intercambio de ligandos partiendo de precursores alquílicos de Mn, ya que este tipo de reacciones son por lo general muy suaves y suelen conducir a los complejos buscados con buenos rendimientos. Los resultados obtenidos con el ligando 2,2'-bipiridilo parecieron confirmar nuestras expectativas, por lo que decidimos investigar la reacción de los alquilos de trimetilsililmetilo con ligandos de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina, conteniendo distintos tipos de sustituyentes en los anillos aromáticos. Tanto el complejo homoléptico **8** como su aducto con tetrahidrofurano reaccionan con facilidad con dichos ligandos, dando origen a productos de color azul oscuro, cuyo espectro IR sugiere que se trata de los productos buscados (Esquema I.2.5). Sin embargo sólo el derivado del ligando tridentado PydiIm(^tPr), **19**, pudo ser aislado en estado de pureza analítica, debido a la inestabilidad térmica de estos compuestos y a su extrema sensibilidad al aire.



Esquema I.2.5

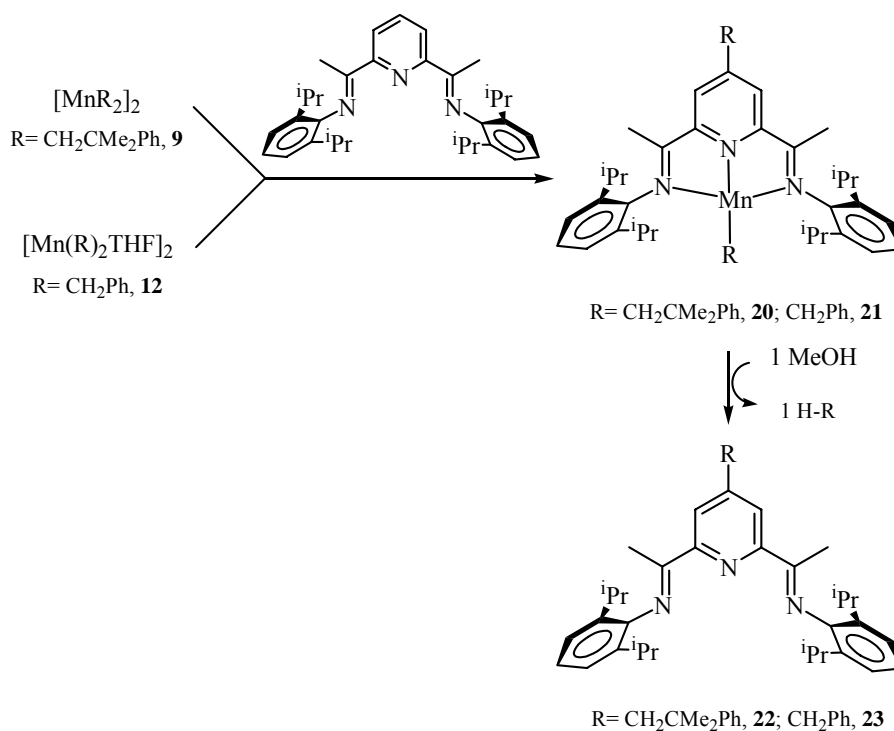
Pese a los numerosos intentos llevados a cabo para cristalizar este producto, no se han podido obtener cristales con calidad suficiente para determinar su estructura cristalina por difracción de rayos X. No obstante, los datos disponibles indican que se trata del producto buscado, pues tanto su análisis elemental, como el momento magnético del complejo (5.81 m.B.) están de acuerdo con su formulación como un complejo dialquílico de Mn(II). Su espectro IR guarda una estrecha similitud con el del cloro complejo **5**, y presenta además las bandas de absorción características del grupo CH_2SiMe_3 .

Por último, la descomposición cuidadosa de este complejo con un exceso de metanol en hexano en ausencia de oxígeno permite recuperar el ligando PydiIm(iPr) inalterado, lo cual indica que el mismo no sufre modificaciones estructurales al incorporarse al complejo alquílico.

Con objeto de determinar si el complejo **19** puede dar origen a especies capaces de catalizar reacciones de polimerización de olefinas, se han llevado a cabo diversos ensayos en los que este compuesto fue expuesto a una presión de 5 atm de etileno, en presencia de cocatalizadores diversos tales como MMAO, TIBA, $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAR}'_4]^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y trimetilaluminio, pero en ningún caso se observó actividad catalítica alguna. En otra serie de ensayos similares realizados en nuestro grupo se observó que un

complejo dialquílico de Fe(II) de composición análoga adquiere bajo estas condiciones una elevada actividad catalítica.¹¹

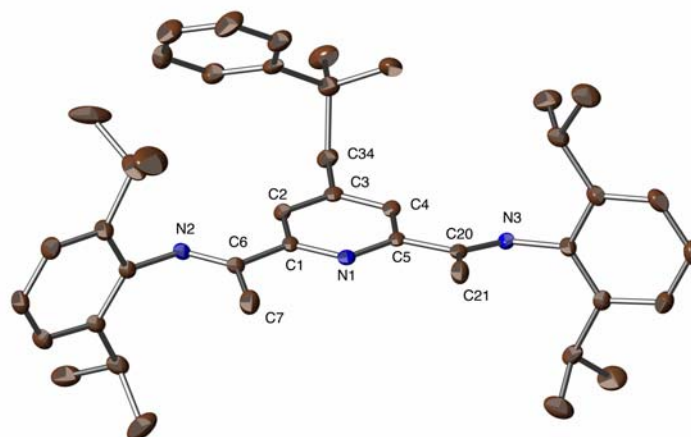
El ligando PydiIm(ⁱPr) reacciona también con rapidez con los derivados alquílicos $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2]_2$, **9**, y $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{THF}]_2$, **12**, pero en este caso la reacción conduce, de manera instantánea, a la formación de compuestos de color rojo púrpura, **20** y **21** ambos aislados en forma de sólidos pulverulentos, muy solubles en los disolventes hidrocarbonados. El color de ambos complejos, así como su bajo momento magnético efectivo (4.7 m.B.) sugieren que podría tratarse de complejos de Mn(I), similares al derivado $\text{Mn}(\text{Me})(\text{PydiIm}(\text{iPr}))$, cuya estructura ha sido descrita por **Gambarotta**.¹ Con objeto de determinar si el cambio en el estado de oxidación del centro metálico aparece asimismo modificaciones en la estructura del ligando, ambos complejos fueron descompuestos por tratamiento con un exceso de metanol, en ausencia de oxígeno. (Esquema I.2.6).



Esquema I.2.6

Se observó la formación de un precipitado de color marrón y una disolución sobrenadante de color amarillo pálido. Tras llevar esta disolución a sequedad, se obtienen productos de color amarillo pálido, **22** y **23**, que fueron analizados mediante espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En ambos casos, los espectros muestran las señales características del ligando PydiIm(^iPr), modificado por la sustitución del átomo de hidrógeno 4 del anillo de piridina por un grupo alquilo procedente del precursor organometálico, es decir neofilo en el caso de **20** o bencilo en el de **21**. Estas conclusiones se apoyan en la observación en el espectro de ^1H de las señales asignables al grupo alquílico y al ligando PydiIm(^iPr), con intensidades que indican que ambos fragmentos se encuentran en proporción 1:1, y en la ausencia de la resonancia correspondiente al átomo de hidrógeno de la posición 4 del anillo de piridina. El átomo de carbono correspondiente da lugar a una resonancia singlete en las proximidades de 150 ppm, que confirma su carácter cuaternario. El número y la simetría de las señales permiten descartar de manera concluyente que el grupo alquílico se enlace en otra posición, ya que esto causaría la rotura de la simetría de la molécula y la inequivalencia química de los grupos situados a ambos lados del fragmento heterocíclico. La estructura del compuesto orgánico **22** ha sido además confirmada por un estudio de difracción de rayos X de monocristal, cuyos resultados se muestran en la Figura I.2.11.

En un experimento separado, se ha comprobado que la metanólisis cuidadosa del complejo **20** en un tubo de RMN consume 1 equivalente de metanol, y produce 1 equivalente de *terc*-butilbenceno y 1 equivalente del compuesto orgánico **22** (ver Parte Experimental). Por ello, y en ausencia de otros datos experimentales que lo apoyen, resulta razonable admitir de manera provisional que los complejos **20** y **21** corresponden a complejos alquílicos de Mn(I), que contienen los ligandos orgánicos obtenidos en la reacción de degradación como se representa en el Esquema I.2.6.

Distancias de enlace (Å)

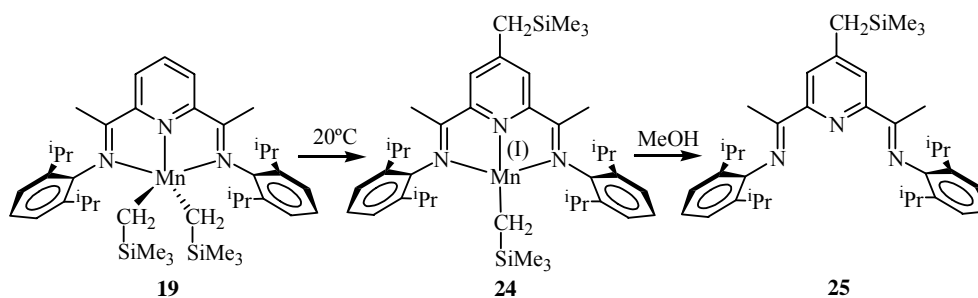
N(1)-C(1)= 1.343(3)
 N(1)-C(5)= 1.351(3)
 N(2)-C(6)= 1.272(3)
 C(1)-C(2)= 1.390(4)
 C(2)-C(3)= 1.387(3)
 C(3)-C(34)= 1.504(4)

Ángulos de enlace (°)

C(2)-C(3)-C(4)= 116.7(2)
 C(2)-C(3)-C(34)= 122.5(2)
 C(4)-C(3)-C(34)= 120.7(2)
 N(2)-C(6)-C(1)= 117.5(2)
 C(1)-C(6)-C(7)= 116.9(2)

Figura I.2.11.- Perspectiva ORTEP de **22**

Cuando las disoluciones del complejo **19** se agitan a la temperatura ambiente durante varias horas, se observa que éstas cambian su color de manera gradual, virando éste de azul a rojo púrpura. A partir de estas disoluciones se puede aislar un nuevo complejo, **24**, cuyas características son similares a las de **20** y **21**. La alcoholisis controlada de **24** da lugar a una mezcla de varios compuestos orgánicos entre los cuales predomina el **25**, cuya posición 4 se encuentra sustituida con un grupo trimetilsililmétilo (Esquema I.2.7). La observación de este proceso permite suponer que la formación de los complejos **20** y **21** implica sendos intermedios inestables de Mn(II), que no ha sido posible detectar.

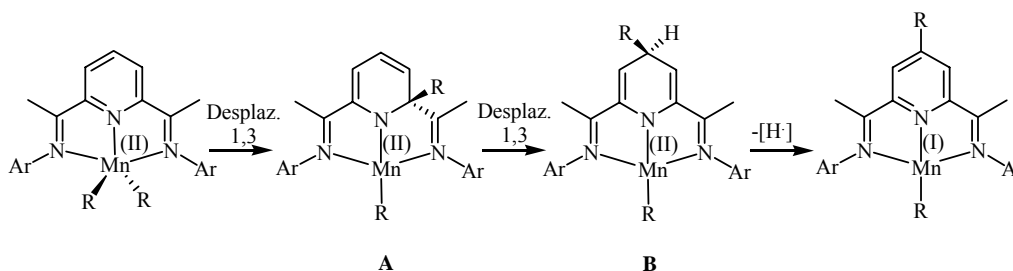


Esquema I.2.7

El mecanismo de esta transformación no es conocido por el momento, pero los datos disponibles, así como los precedentes descritos en la bibliografía permiten realizar algunas consideraciones al respecto. En primer lugar, la migración del grupo alquilo desde el centro metálico hasta una posición alejada en el ligando heterocíclico sugiere que el proceso no es sencillo y debe implicar varias etapas. La posibilidad de que dicho mecanismo implique radicales libres $R\cdot$, formados por homólisis del enlace Mn-C se puede descartar, al menos para el derivado de neofilo, ya que en tal caso el radical alquílico primario se trasladaría al terciario $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{Ph})\cdot$, muy estable, lo cual se reflejaría en la estructura del compuesto orgánico **22**. Resulta mucho más probable que el proceso consista en dos etapas consecutivas de migración 1,3, como se indica en el Esquema I.2.8. Como se puede observar en dicho esquema, la última etapa del proceso consiste en un proceso de deshidrogenación, que podría implicar la eliminación de H_2 , aunque no se ha intentado la detección de este último.

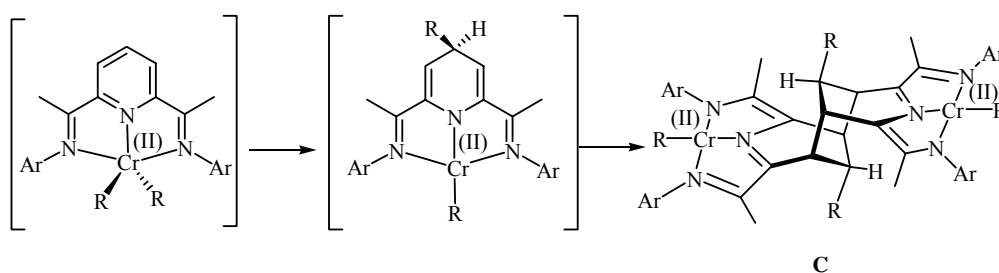
Este mecanismo encuentra apoyo en resultados descritos previamente por **Basset**, quien ha observado que la reacción de los ligandos diimina con alquilo de manganeso implica múltiples etapas de migración 1,3 del grupo alquilo (véase el Esquema I.1.5 de la Introducción a este capítulo, pág. 67).¹²

¹² V. Riollet, C. Copéret, J-M. Basset, L. Rousset, D. Bouchu, L. Grosvalet, M. Perrin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3025.



Esquema I.2.8

La migración 1,3 del grupo alquilo ha sido observada también en la reacción del complejo $\text{CrCl}_3(\text{PydiIm}^i\text{Pr})$ con $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$, la cual da origen a un producto binuclear en el que uno de los grupos bencilo se encuentra unido en la posición 4 del anillo de piridina¹³ (ver Introducción, pág. 74). La formación de este producto ha sido interpretada como el resultado de la reducción del complejo inicial del Cr(III) a un derivado dialquílico de Cr(II), el cual evoluciona como se indica en el Esquema I.2.9. Sin embargo, el producto final en este proceso (C) retiene el estado de oxidación divalente del centro metálico, que por su estructura no es compatible con el valor del momento magnético de los complejos **20**, **21** o **24**, a menos que ambos centros experimenten un fuerte acoplamiento antiferromagnético. Esta estructura tampoco parece compatible con los resultados de la degradación de los complejos, a no ser que el compuesto orgánico generado a partir de C evolucione de manera espontánea para originar los compuestos **22**, **23** o **25**.



Esquema I.2.9

¹³ H. Sugiyama, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12268.

Por estas razones, resulta preferible mantener para los correspondientes complejos, si bien de manera provisional, la formulación monómera empleada en los esquemas precedentes.

Los derivados alquílicos **20**, **21** y **24** no son activos en la polimerización de etileno en presencia de cocatalizadores tales como: MMAO, trimetilaluminio y TIBA.

2.2.-Alquilos catiónicos de Mn(II).

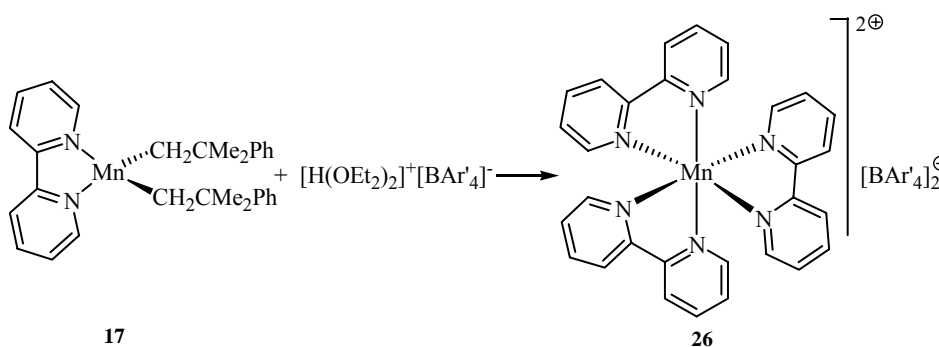
Como se describe en la Introducción de esta Memoria, las especies catalíticas activas en polimerización de olefinas presentan dos características esenciales: la presencia de un ligando alquílico, a partir del cual crece la cadena polímera por medio de múltiples inserciones del monómero, y de una vacante de coordinación disponible para la fijación del mismo al centro metálico. Con frecuencia, dicha vacante de coordinación se genera mediante la abstracción de un ligando aniónico (alquilo o haluro), y en estos casos, el catalizador consiste en un alquilo catiónico. En este apartado se aborda la preparación de complejos alquílicos catiónicos de Mn(II) estabilizados por ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina, con el fin de determinar si éstos presentan actividad catalítica, como sus análogos de Fe(II) y Co(II).

Del mismo modo que en el apartado anterior, se ha dado comienzo a la investigación con un intento de preparar alquilos catiónicos estabilizados por el ligando 2,2'-bipiridilo, ya que en principio se juzgó probable que este tipo de complejos fuesen relativamente estables y fáciles de aislar. Como se verá a continuación, no es este el caso, y a pesar de nuestros esfuerzos no nos fue posible aislar dichos compuestos.

Las estrategias más usadas en la preparación de complejos alquílicos catiónicos de los elementos de transición se basan en la rotura selectiva de un enlace M-C mediante reactivos fuertemente electrofílicos, tales como ácidos de Lewis, o ácidos próticos que contienen aniones dotados de baja capacidad de coordinación. En el presente estudio, optamos por la segunda posibilidad, y hemos usado varios ácidos que contienen el anión BAr'_4^- ($\text{Ar}' = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CF}_3)_2$). Por otra parte, se ha usado como precursor alquílico el derivado de neofilo **17**, ya que dicho grupo alquílico puede estabilizar el centro metálico

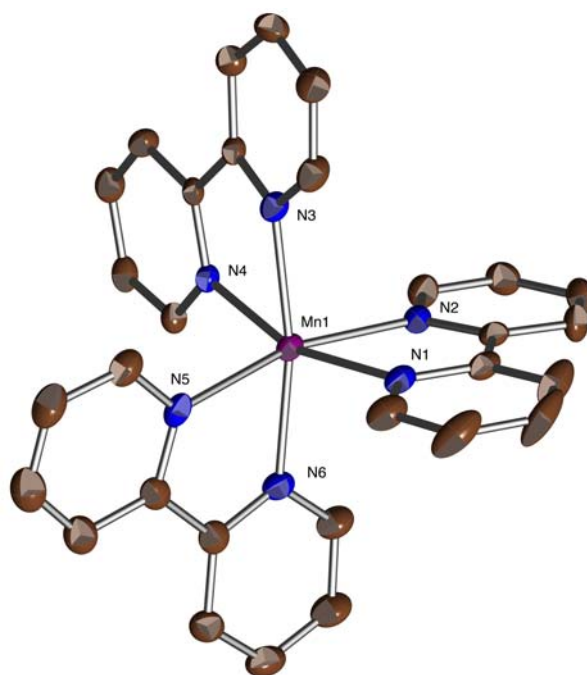
mediante la coordinación adicional de tipo π del anillo aromático, como ocurre en el derivado homoléptico **9**.

La reacción del complejo **17** con un equivalente del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAR}'_4]^-$ en Et_2O tiene lugar a -60°C con un cambio de color de azul a rojo (Ecuación I.2.9). A la temperatura ambiente, el tono de la disolución cambia de manera gradual hacia anaranjado. Desde esta disolución se puede aislar un sólido paramagnético incoloro, **26**, cuyo espectro IR denota la presencia de 2,2'-bipiridilo, y que ha sido identificado mediante difracción de rayos X de monocristal como el complejo $[\text{Mn}(\text{Bipy})_3]^{2+}[\text{BAR}'_4]_2^-$. La Figura I.2.12 muestra la estructura del catión $\text{Mn}(\text{Bipy})_3^{2+}$, el cual se encuentra presente en otros compuestos descritos previamente en la bibliografía¹⁴. Este catión presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, y como cabría esperar para un complejo d^5 de espín alto, los enlaces Mn-N presentan longitudes iguales dentro del error experimental.



Ecuación I.2.9

¹⁴ a) X.-L. Yu, Y.-X. Tong, X.-M. Chen, T. C. W. Mak, *J. Chem. Cryst.*, **1997**, 27,441; b) X.-M. Chen, R.-Q. Wang, Z.-T. Xu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, 51, 820; c) G. Fernández, M. Corbella, M. Alfonso, H. Stoeckli-Evans, I. Castro, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6684.

Distancias de enlace (Å)

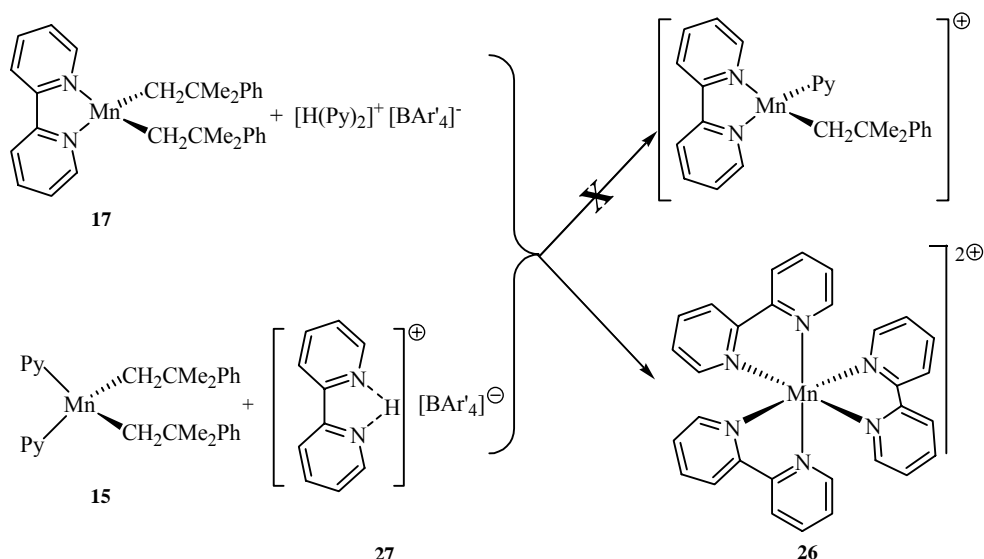
Mn(1)-N(6)= 2.230(4)
 Mn(1)-N(4)= 2.238(3)
 Mn(1)-N(3)= 2.246(3)
 Mn(1)-N(1)= 2.248(3)
 Mn(1)-N(5)= 2.248(4)
 Mn(1)-N(2)= 2.256(4)

Ángulos de enlace (°)

N(6)-Mn(1)-N(4)= 99.48(13)
 N(4)-Mn(1)-N(3)= 73.22(12)
 N(4)-Mn(1)-N(1)= 161.87(13)
 N(6)-Mn(1)-N(5)= 73.41(14)
 N(1)-Mn(1)-N(5)= 98.12(13)
 N(6)-Mn(1)-N(2)= 94.51(13)
 N(1)-Mn(1)-N(2)= 73.69(13)

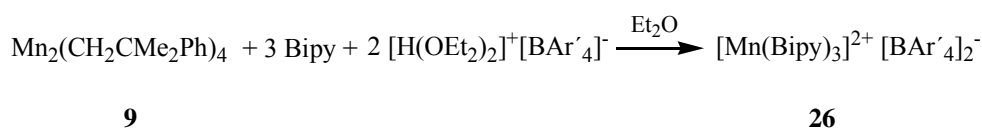
Figura I.2.12.- Perspectiva ORTEP de **26**

La formación del complejo **26** sugiere que el correspondiente alquilo catiónico no es estable, por lo que se decidió abordar la síntesis del complejo Mn(R)(Py)(Bipy)^+ . Para ello, se han explorado dos procedimientos alternativos, consistentes en la protonación del precursor dialquílico **17** con la sal de piridinio $[\text{H(Py)}_2]^+[\text{BAr}'_4]^-$, o bien del aducto de piridina **15** con el ácido $[\text{HBipy}]^+[\text{BAr}'_4]^-$, **27**. (Esquema I.2.10).



Esquema I.2.10

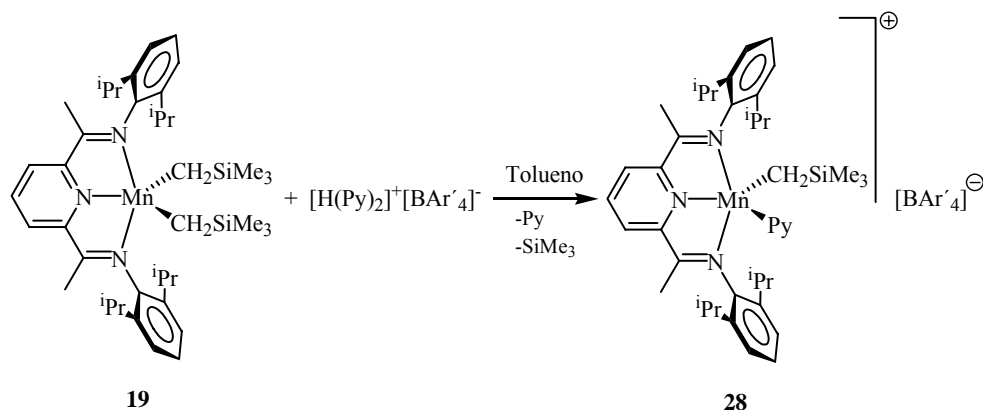
Ambos reactivos ácidos fueron preparados por reacción de las correspondientes bases con el ácido de Brookhart [H(OEt₂)₂]⁺[BAr'₄]⁻. Sin embargo, ambas reacciones conducen a la formación del complejo **26** con rendimientos del 51% y el 32% (calculados sobre la base del ligando Bipy), respectivamente, sin que se haya podido detectar la formación de otros productos. Por último, la síntesis de **26** ha sido mejorada, haciendo reaccionar cantidades estequiométricas del dialquilo **9**, Bipy, y del ácido [H(OEt₂)₂]⁺[BAr'₄]⁻ (Ecuación I.2.10). Este procedimiento permite incrementar el rendimiento del producto hasta el 70%.



Ecuación I.2.10

En contraste con los resultados anteriores, la reacción del derivado dialquílico **19**, que contiene el ligando tridentado PydiIm(ⁱPr), con la sal de piridinio [H(Py)₂]⁺[BAr'₄]⁻ da lugar al complejo catiónico **28**, que ha sido aislado con buen rendimiento (Ecuación I.2.11). Aunque **28** forma cristales de color violeta, éstos no presentan calidad suficiente

para la determinación de su estructura por difracción de rayos X. Su espectro IR muestra bandas intensas a 1280, 1129 y 889 cm^{-1} características del anión BAR'_4^- , que ocultan las absorciones más débiles del ligando CH_2SiMe_3 . Sin embargo, tanto los datos analíticos, como el valor del momento magnético efectivo (5.81 m.B.) están de acuerdo con la formulación propuesta.



Con objeto de confirmar la identidad del complejo **28**, se decidió prepararlo mediante un procedimiento independiente, consistente en la reacción del aducto de piridina **14** con la sal $[\text{HPydim}(\text{iPr})]^+[\text{BAR}'_4]^-$, **29**, preparada por protonación del ligando con una cantidad equimolecular del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)]^+[\text{BAR}'_4]^-$. La sal se ha aislado en forma de cristales de color amarillo. Su estructura cristalina se muestra en la Figura I.2.13.

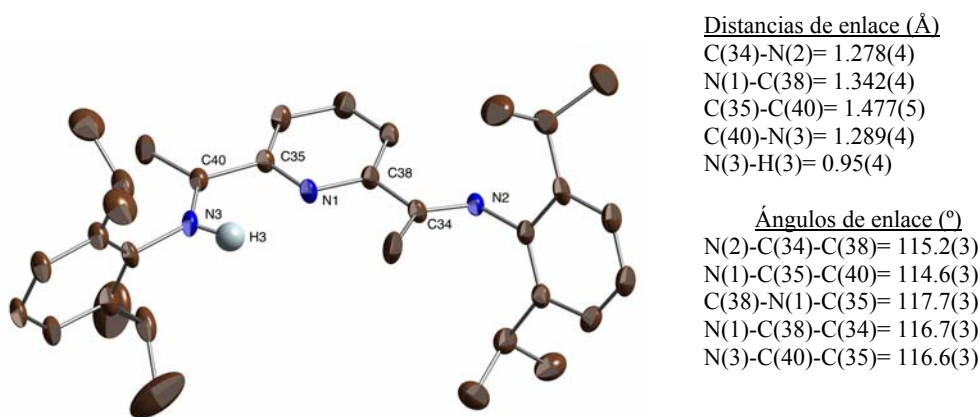
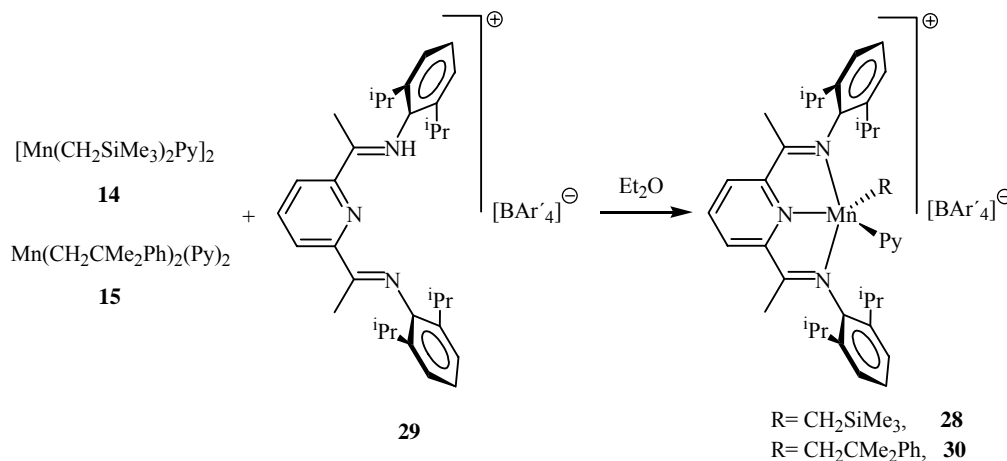


Figura I.2.13.- Perspectiva ORTEP de **29**

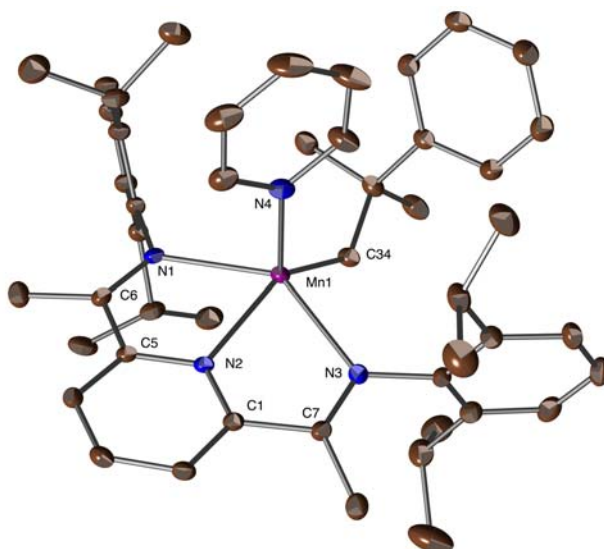
Como se muestra en la Ecuación I.2.12, este método conduce también al complejo **28**, con un excelente rendimiento (89%), y permite abordar la síntesis de otros derivados análogos, para los que el primer procedimiento no es aplicable por la inestabilidad de los precursores dialquílicos.



Ecuación I.2.12

Así, la reacción del ligando protonado con el complejo **15** permite obtener el derivado catiónico de neofilo **30**, cuya estructura cristalina ha sido confirmada por difracción de rayos X (Figura I.2.14). Este compuesto es del mismo color violeta que **28**, y los espectros IR de ambos compuestos presentan grandes similitudes.

El complejo **30** representa el primer ejemplo de un derivado alquílico de Mn(II) estabilizado por un ligando tridentado de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina. El entorno de coordinación del átomo de manganeso se puede describir como una pirámide de base cuadrada, con la posición apical ocupada por el ligando piridina. Esta geometría es muy similar a la que se encuentra en la estructura cristalina del complejo **5**.¹

Distancias de enlace (Å)

Mn(1)-C(34)= 2.1257(18)
 Mn(1)-N(4)= 2.2122(15)
 Mn(1)-N(2)= 2.2323(14)
 Mn(1)-N(1)= 2.3519(14)
 Mn(1)-N(3)= 2.4243(15)

Ángulos de enlace (°)

C(34)-Mn(1)-N(2)= 141.35(6)
 N(4)-Mn(1)-N(2)=98.20(5)
 N(4)-Mn(1)-N(1)=97.56(5)
 N(4)-Mn(1)-N(3)=96.66(5)
 N(1)-Mn(1)-N(3)=138.60(5)

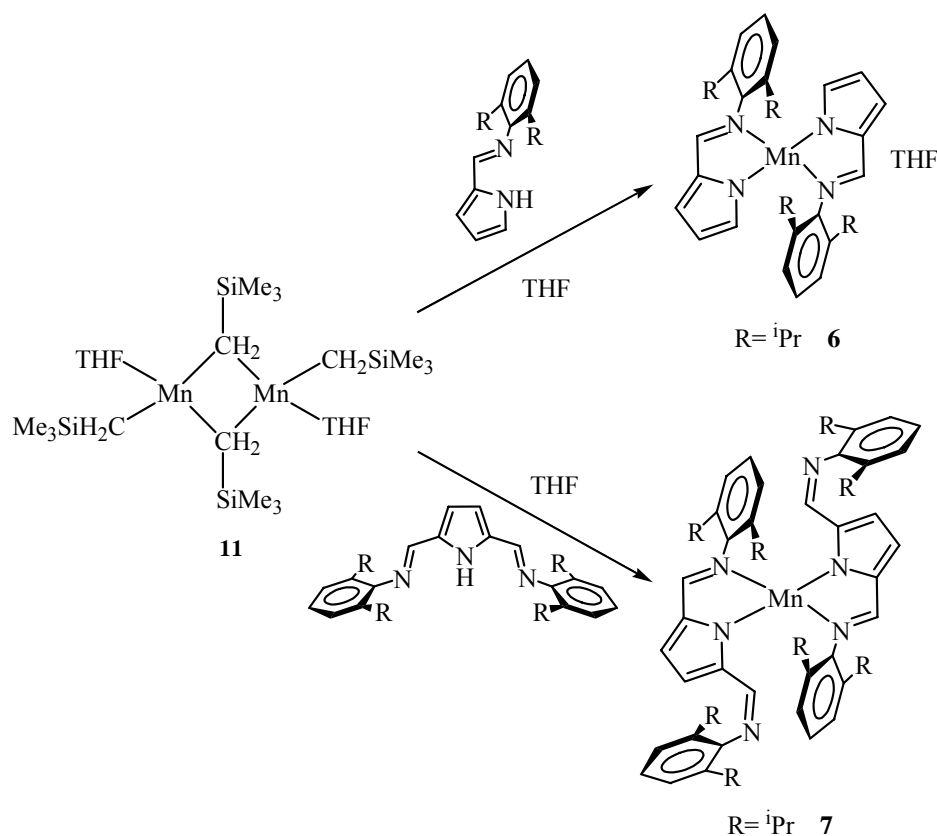
Figura I.2.14.- Perspectiva ORTEP de **30**

Por ejemplo, los ángulos N4-Mn-N2 (98.20°) y C34-Mn-N2 (141.35°) de **30** son prácticamente idénticos a los ángulos análogos C1-Mn-N(piridina) en **5** (98.93 y 141.36°, respectivamente). Las distancias Mn-N son también muy parecidas en ambos compuestos. Apenas existe diferencia entre las longitudes de ambos enlaces M-N(piridina). La longitud del enlace Mn-C34 (2.1257 Å) es similar aunque ligeramente más corta a las que se encuentran en el complejo Mn(CH₂CMe₂Ph)₂(Bipy), **17** (2.1504, promedio).

Como el derivado neutro **19**, los complejos catiónicos **28** y **30** no reaccionan con etileno ni catalizan su polimerización en presencia de diferentes cocatalizadores tales como: MMAO, clorodietilaluminio, trimetilaluminio o B(C₆F₅)₃.

2.3.- Derivados alquílicos de Mn(II) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo.

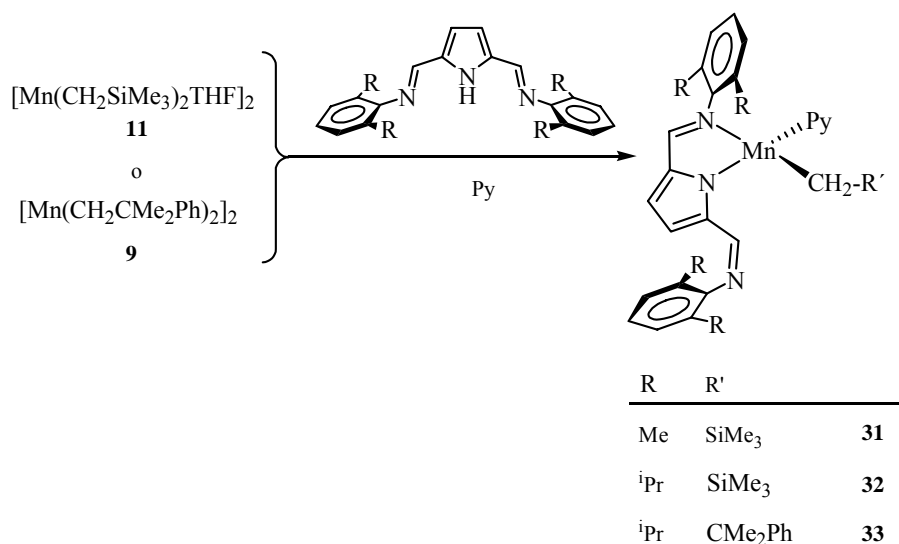
Los complejos alquílicos de Mn reaccionan con facilidad con los ligandos PirrIm y PirrdiIm, cuyo hidrógeno pirrólico posee carácter de ácido débil. En THF, y a -60°C , la reacción del complejo **11** con los ligandos PirrIm(ⁱPr) o PirrdiIm(ⁱPr) conduce a la formación de los complejos MnL₂ **6** o **7**, respectivamente, con independencia de la relación molar de los reactivos (1:1 o 1:2) (Esquema I.2.11).



Esquema I.2.11

Es muy probable que ambas reacciones impliquen intermedios del tipo Mn(R)(L), los cuales son muy reactivos o inestables, y evolucionan bien a través de una reacción de desproporción, o bien reaccionando rápidamente con una segunda molécula de ligando, sin que estos procesos secundarios puedan ser controlados. La estabilidad de dichos intermedios se incrementa de manera notable si se sustituye el ligando tetrahydrofurano por un ligando más fuerte, como la piridina. Así, en presencia de un equivalente de

piridina, los ligandos PirrdiIm(Me) o PirrdiIm(ⁱPr) rompen uno de los enlaces Mn-C de manera selectiva, dando origen a los complejos alquílicos **31** y **32** (Ecuación I.2.13). El mismo método permite obtener el derivado de neofilo **33**, partiendo en este caso del complejo homoléptico **9**. Resulta previsible que los complejos **31–33** puedan ser preparados también a partir de los correspondientes complejos alquílicos estabilizados por piridina (**14** o **15**), aunque esta reacción no ha sido investigada. Los datos analíticos de los complejos **31–33** se muestran de acuerdo con su formulación como derivados monoalquílicos, y su espectro IR muestra tres absorciones características de los ligandos PirrdiIm (aprox. 1620 m, 1590 m y 1570 f cm⁻¹), similares a las que se observan en el complejo Mn(PirrdiIm(ⁱPr))₂ **7**, en el que ambos ligandos bis(imidoil)pirrolilo actúan como bidentados. Éste modo de coordinación ha sido confirmado asimismo mediante un estudio de difracción de rayos X de los complejos **32** y **33** (Figura I.2.15). Los espectros IR de los derivados **31** y **32** presentan también las absorciones características del fragmento SiMe₃.



Ecuación I.2.13

Las estructuras de los complejos **32** y **33** son muy similares entre sí. La revisión de la base de datos estructural de Cambridge (Noviembre de 2004) indica que no se han descrito en la bibliografía otras estructuras de complejos alquílicos de elementos de

transición con ligandos de tipo 2,5-bis(imidoil)pirrol, pero en nuestro grupo de investigación hemos caracterizado recientemente el derivado de Fe(II) análogo al complejo **32**. Ambos derivados son isoestructurales y sus diferencias se deben principalmente al mayor tamaño del ión Mn(II).

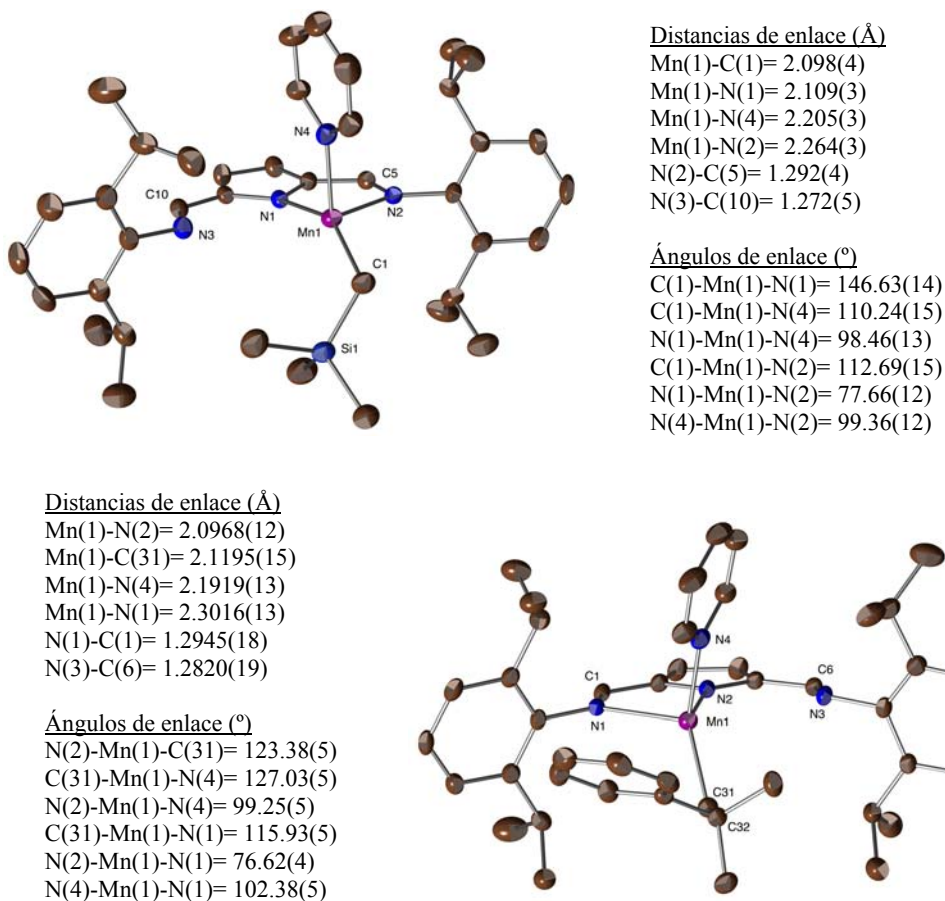
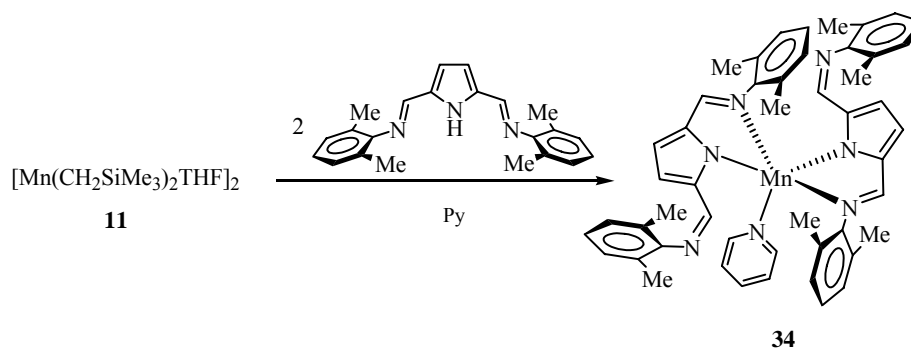


Figura I.2.15.- Perspectivas ORTEP de **32** y **33**

En ambos casos, el ligando 2,5-bis(imidoil)pirrol actúa como bidentado, pero la función imina no coordinada se orienta en dirección al centro metálico. Como se observa también en la estructura del derivado MnL₂ **7**, el entorno de coordinación del átomo de manganeso es poco usual y se puede comparar con una pirámide cuadrada a cuya base le falta un vértice, correspondiente al átomo de nitrógeno no coordinado. Las restantes

posiciones basales se encuentran ocupadas por el nitrógeno pirrólico, la función imina coordinada y el ligando alquilo, en tanto que el anillo de piridina se coordina en la posición axial. Esta disposición presta a ambas estructuras un gran parecido con la del derivado catiónico **30**. En comparación con este último, las distancias Mn-N correspondientes al ligando 2,5-bis(imidoil)pirrol son algo más cortas, lo cual es razonable considerando que éste porta una carga negativa, así como el número de coordinación más bajo del centro metálico. Sin embargo, tanto las distancias Mn-N(piridina) como Mn-C son muy parecidas en los tres compuestos, en especial en ambos derivados de neofilo (**30** y **33**). También resulta llamativa la conformación similar que adopta el ligando alquilo en estos dos últimos casos. Sin embargo, el diferente tamaño de los ligandos trimetilsililmetilo y neofilo se refleja en la diferente disposición de ambos en los complejos **32** y **33**. Por ejemplo, el ángulo C-Mn-N(pirrol) es más abierto en el primero (146.63(14)°) y más cerrado en el segundo (123.38(5)°), debido al mayor impedimento estérico que ofrece el grupo neofilo frente al grupo trimetilsililmetilo.

Con objeto de simplificar la preparación de los derivados monoalquílicos, se ha investigado la posibilidad de generar *in situ* los complejos **11** y **9**, y sin aislarlos previamente, hacerlos reaccionar con piridina y el correspondiente ligando 2,5-bis(imidoil)pirrol. Este procedimiento es adecuado para la preparación de los complejos **32** y **33**, pero no para **31**, ya que bajo estas condiciones, la reacción de **11** con el ligando PirrdiIm(Me) condujo al complejo $MnL_2 \cdot Py$, **34**. (Ecuación I.2.14)



Ecuación I.2.14

Este resultado podría indicar que la formación de **31** requiere un ajuste preciso de la estequiometría de los reactivos, que no resulta fácil lograr si el precursor organometálico no se emplea en forma pura, o bien que el curso de esta reacción se ve influido por la presencia de sales de magnesio. La estructura del complejo **34** ha sido confirmada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Como se puede observar en la Figura I.2.16, la molécula presenta ambos ligandos PirrdiIm actuando como bidentados, pero a diferencia de otros complejos similares, ambas funciones imina no coordinadas se orientan en dirección opuesta al centro metálico, a pesar de que los grupos 2,6-dimetilfenilo presentan impedimento estérico menor que los grupos arilo sustituidos con isopropilo. El átomo central se encuentra en un entorno aproximadamente bipiramidal trigonal, con ambas posiciones axiales ocupadas por los anillos de pirrolilo.

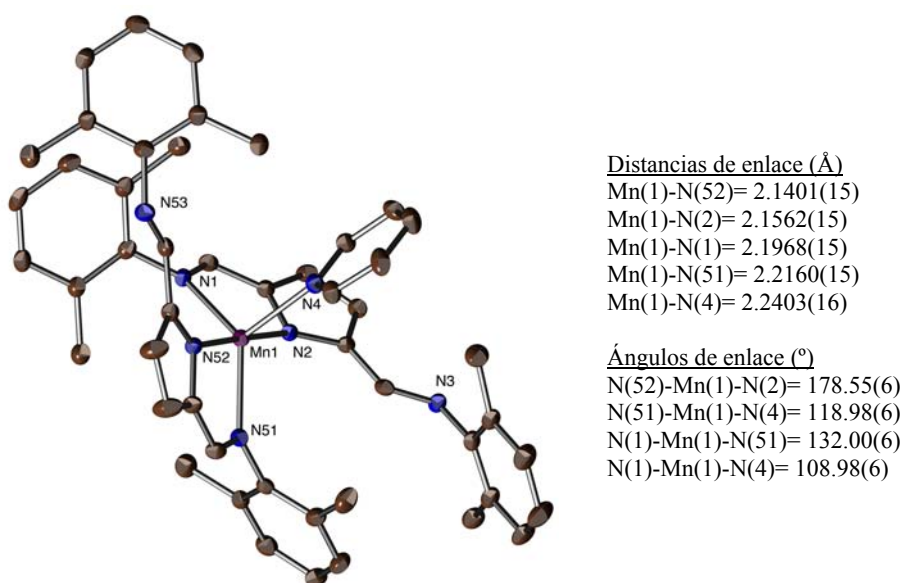


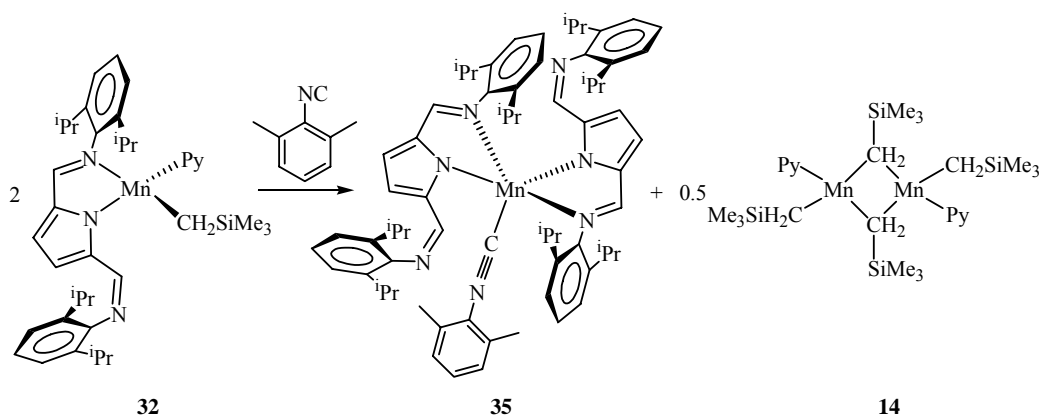
Figura I.2.16.- Perspectiva ORTEP de **34**

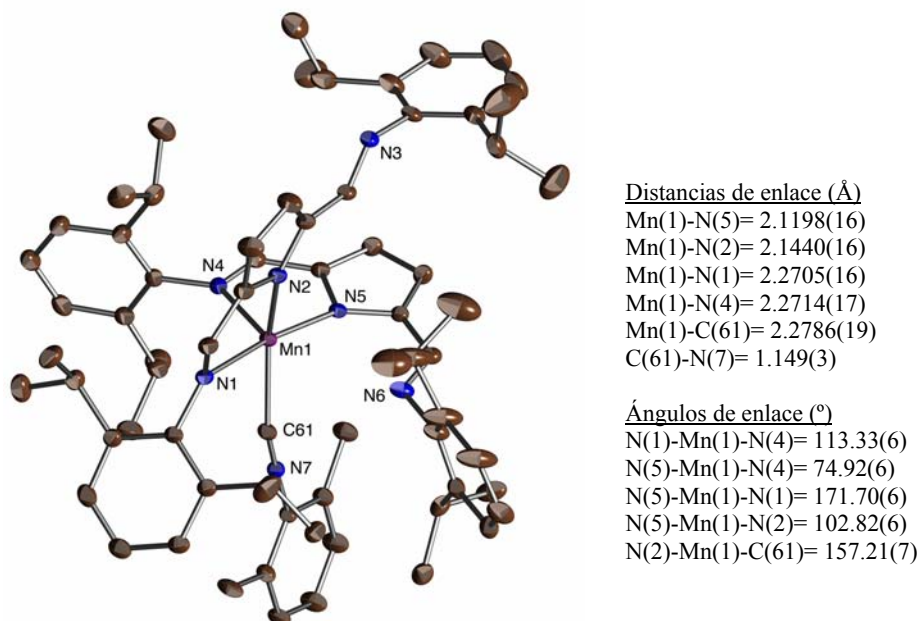
Ya se ha mencionado con anterioridad que aunque los complejos alquílicos de manganeso no han demostrado actividad catalítica en polimerización de olefinas, constituyen un interesante modelo para el estudio de dichas reacciones, ya que su estructura y configuración electrónica se encuentran estrechamente relacionadas con las de los complejos de Fe(II) o Co(II) que se postulan como especies activas en dicho proceso. La etapa clave en la polimerización de olefinas es la inserción migratoria del

monómero en el enlace M-C, por lo que resulta de interés explorar esta y otras reacciones similares, como por ejemplo la inserción de CO o isonitrilos. Estas reacciones son bien conocidas en complejos diamagnéticos de Mn(I), pero no se conocen ejemplos con complejos en estado de oxidación superiores. Los derivados alquílicos **31–33** constituyen una buena plataforma para estudiar este tipo de procesos, por su estabilidad térmica y fácil preparación.

El complejo **32** reacciona de manera reversible con monóxido de carbono; al exponer una disolución de dicho compuesto en hexano a una presión de 3 bar de CO, se observa un cambio de color de rojo a anaranjado, el cual persiste a la presión normal. El espectro IR de dicha disolución presenta una banda intensa a 1964 cm^{-1} , que indica la presencia de un complejo de carbonilo terminal (M-CO). Sin embargo, al intentar aislar el producto, el color de la disolución revierte a su tonalidad original, recuperándose el producto de partida. El mismo complejo reacciona de manera rápida con 2,6-dimetilfenilisocianuro, (Ecuación I.2.15). La reacción va acompañada de un cambio de color similar al anterior, pero en este caso fue posible aislar de la disolución el complejo de isocianuro **35**, el cual ha sido caracterizado por difracción de rayos X (Figura I.2.17).

A partir de las aguas madres restantes de la cristalización de **35** se pueden aislar cristales de color amarillo, los cuales han sido identificados como el aducto de piridina **14** por su espectro IR. Esta observación sugiere que el isonitrilo induce la reacción de desproporción que se describe en la Ecuación I.2.15, sin que se hayan obtenido evidencias de la formación de productos de inserción.



Figura I.2.17.- Perspectiva ORTEP de **35**

La frecuencia de la absorción característica correspondiente a $\nu(\text{CN})$ de **35**, 2169 cm^{-1} , es ligeramente superior a la del isocianuro libre (2115 cm^{-1}), lo cual es inusual, pero indica un nivel de retrodonación bajo. La molécula presenta una configuración muy similar a la del derivado MnL_2 , **7**, con el ligando isocianuro situado en *trans* al nitrógeno pirrólico N2. La coordinación de dicho ligando apenas perturba la longitud del enlace Mn-N situado en *trans*, que es de 2.1440 \AA en **35** y 2.1049 \AA en **7**. Las restantes distancias Mn-N presentan asimismo valores comparables en ambos compuestos. El ligando isonitrilo presenta una coordinación lineal, con un ángulo Mn-C-N de $157.21(7)^\circ$, y las distancias Mn(1)-C(61) ($2.2786(19) \text{ \AA}$) y C(61)-N(7) ($1.149(3) \text{ \AA}$) se pueden considerar normales para este tipo de compuestos.

I.3.- PARTE EXPERIMENTAL

I.3.0.-Reactivos y técnicas empleadas

Las preparaciones de los compuestos estudiados en esta Memoria, se han llevado a cabo bajo atmósfera de argon, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenck.¹ Debido a la elevada reactividad que presentan los compuestos sintetizados frente al oxígeno y la humedad atmosféricos, el argon se purificó haciéndolo pasar a través de una columna que contenía un compuesto de Cr²⁺ 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 recién destilados, anhidros y desoxigenados. La fracción de éter de petróleo utilizada presenta un punto de ebullición entre 40 y 60°C.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos 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 Vector 22, y los de RMN en los espectrómetros Bruker, modelos DPX-300, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} están referenciados con respecto al

¹ D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Editorial: Wiley, Interscience, 1986.

tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

Los estudios de difracción de rayos X han sido llevados a cabo por los Drs. Enrique Gutiérrez-Puebla y Ángeles Monge del *Instituto de Ciencias de Materiales* de Madrid, por la Dra. Claudia Graiff del *Centro di Studio per la Structturistica Diffraattometrica* del CNR de Parma (Italia) y por el Dr. Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* de Sevilla.

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)².

Los ligandos $\text{PyIm}(\text{R})^3$ y $\text{PirrIm}(\text{R})^4$, el ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)]^+[\text{BAr}'_4]^-$ ($\text{BAr}'_4 = \text{B}[3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$)⁵, y su sal sódica NaBAr'_4 ⁵, han sido preparados según los procedimientos descritos en la bibliografía.

Los reactivos de Grignard, $\text{Mg}(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ y CH_2Ph), se han obtenido siguiendo la metodología convencional.

Algunos de los compuestos que se recogen en esta Memoria han sido preparados con anterioridad como el $\text{MnCl}_2(\text{THF})_2$ ⁶ y el $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ⁷, pero se describen debido a las modificaciones realizadas en su síntesis original. Por claridad, estos compuestos serán numerados e irán acompañados de la referencia donde puede encontrarse la síntesis original. Sus datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las tablas correspondientes.

El MnCl_2 se secó mediante los procedimientos descritos en la bibliografía.⁸

² D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003.

³ a) G. Van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, **1982**, 21, 151, b) T. V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 606, 112, c) T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 959, d) S. P. Meneghetti, P. J. Lutz, J. Kress, *Organometallics*, **1999**, 18, 2734.

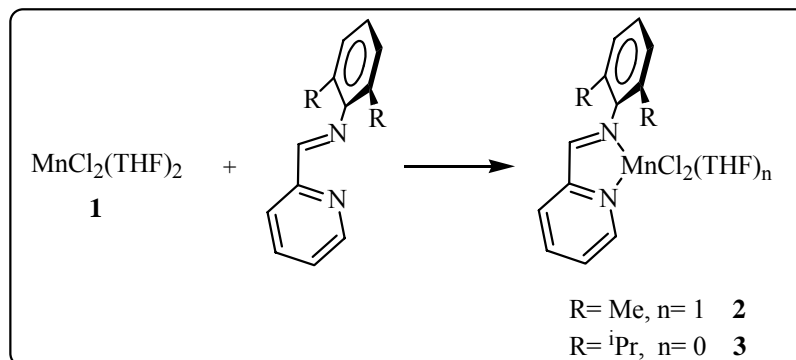
⁴ R. M. Bellabarba, P. T. Gomes, S. I. Pasco, *Dalton Trans.*, **2003**, 4431.

⁵ M. Brookhart, B. Grant, F. Volpe, Jr., *Organometallics*, **1992**, 11, 3920.

⁶ B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7011

⁷ a) P. Boudjouk, J.-H. So, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 108; b) J. Shamir, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 156, 163; c) W. Herwing, H. H. Zeiss, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1404.

⁸ J-H So, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1592.

I.3.1.- DERIVADOS HALOGENADOS DE Mn(II)**I.3.1.a.- Preparación de complejos con ligandos neutros****Preparación de los complejos 1, 2 y 3****Preparación de $\text{MnCl}_2(\text{THF})_2$, **1****

Una suspensión de 2.52 g (20 mmol) de MnCl_2 anhidro en 110 ml de THF se calienta a reflujo durante 10 h. Tras este tiempo, y una vez que la mezcla alcanza la temperatura ambiente, se observa la aparición del producto como un sólido de color rosa pálido, que se separa mediante filtración y se seca al vacío. Rdto: 4.52 g, 84%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color rosa pálido.

Peso molecular: 270.1 g/mol.

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C-O) = 1036, 886

μ_{eff} : 6.06 m.B

Preparación de $MnCl_2(PyIm(Me))(THF)$, **2**

Sobre una suspensión de $MnCl_2(THF)_2$ (0.54 g, 2 mmol) en 25 ml de THF, que se mantiene con agitación a la temperatura ambiente, se añade una disolución de $PyIm(Me)^3$ (0.44 g, 2.1 mmol). La mezcla se agita 24 h a esta temperatura, observándose la aparición gradual de un precipitado de color amarillo. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color amarillo pálido que se identifica como el complejo **2**, se lava con 20 ml de éter de petróleo y con 30 ml de una mezcla 2:1 de éter de petróleo:THF. Rdto: 0.80 g, 95%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 408.2 g/mol.

Análisis Calc.: C: (52.96), H: (5.43), N: (6.86), **Exp.:** C: 52.35, H: 4.84, N: 6.92

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1636, 1592, ν (C-O) = 1041, 894

μ_{eff} : 5.87 m.B

Preparación de $MnCl_2(PyIm^iPr)$, **3**

El derivado **3** se obtiene mediante un procedimiento análogo al anterior, aislándose como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.61 g, 87%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color amarillo.

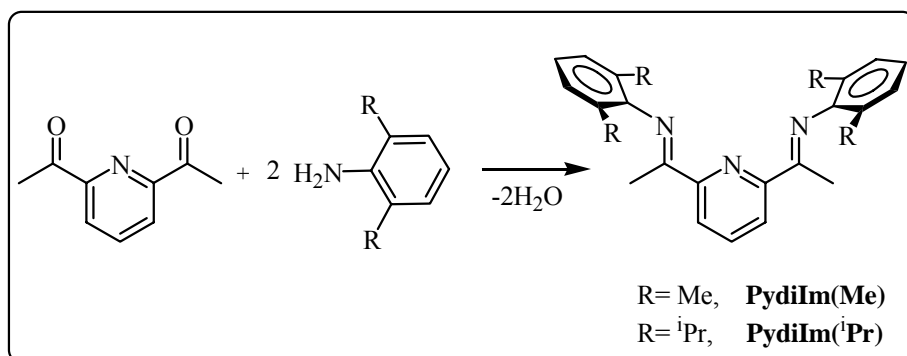
Peso molecular: 392.2 g/mol.

Análisis Calc.: C: (55.12), H: (5.65), N: (7.14), **Exp.:** C: 54.28, H: 5.38, N: 7.01

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1632, 1594

μ_{eff} : 6.03 m.B

Síntesis del ligando 2,6-bis(imidoil)piridina, (PydiIm(R))

**Preparación del ligando PydiIm(Me)**

8.16 g (50 mmol) de 2,6-diacetilpiridina se disuelven en 50 ml de tolueno seco, a continuación se añaden 12.4 ml (100 mmol) de la 2,6-dimetilanilina y unos miligramos de ácido *p*-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se trasvasa a un sistema Dean-Stark y se calienta a reflujo durante 4 h. A continuación se elimina parcialmente el disolvente, y el sólido que precipita se filtra y se purifica mediante cristalización con metanol, obteniendo así el derivado **PydiIm(Me)** como un sólido cristalino de color amarillo. Rdto: 14.15 g, 76%.

Datos espectroscópicos

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molecular: 369.5 g/mol.

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

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 2.05 (s, 12H, *o*- CH_3), 2.24 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 6.94 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, *p*- CH_{ar}), 7.08 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, *m*- CH_{ar}), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 4- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$), 8.48 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 3- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$).

Preparación del ligando *PydiIm*(ⁱPr)

Mediante un procedimiento análogo al anterior se aísla el ligando **PydiIm**(ⁱPr), como un sólido de color amarillo. Rdto: 8.29 g, 86%.

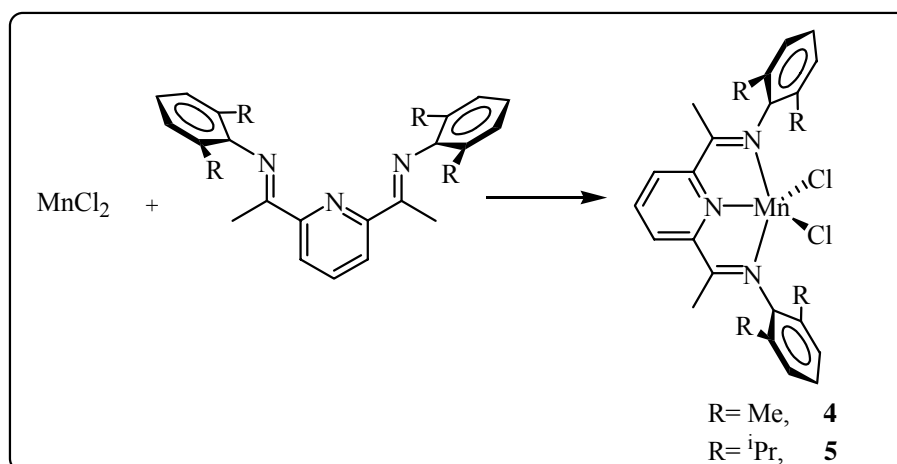
Datos espectroscópicos

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 481.7 g/mol.

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1645, 1593$

RMN de ¹H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 1.15 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 2.76 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, CHMe_2), 7.08 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{ar}}$), 7.17 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{ar}}$), 7.92 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, $4\text{-CH}_{\text{ar(py)}}$), 8.48 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $3\text{-CH}_{\text{ar(py)}}$).

Preparación de los complejos 4 y 5

Preparación de $MnCl_2(PydiIm(Me))$, **4**

Se suspenden 0.13 g (1 mmol) de $MnCl_2$ anhidro en 20 ml de THF y se adiciona a la temperatura ambiente, una disolución de $PydiIm(Me)$ (0.37 g, 1 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de reacción se agita 24 h a esta temperatura, período durante el cual se observa la aparición gradual de un sólido de color anaranjado. El disolvente se evapora hasta sequedad, y el residuo sólido se lava con 20 ml de tolueno y 30 ml de una mezcla THF:tolueno 2:1 y se seca al vacío, obteniéndose el complejo **4** como un sólido de color naranja pálido. Rdto: 0.41 g, 83%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color naranja pálido.

Peso molecular: 495.3 g/mol.

Análisis Calc.: C: (60.62), H: (5.49), N: (8.48), **Exp.:** C: 60.11, H: 5.49, N: 8.49

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1630, 1588

μ_{eff} : 5.97 m.B

Preparación de $MnCl_2(PydiIm(iPr))$, **5⁹**

El complejo **5** se prepara de manera similar y se aísla como un sólido de color naranja. Rdto: 0.47 g, 77%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color naranja.

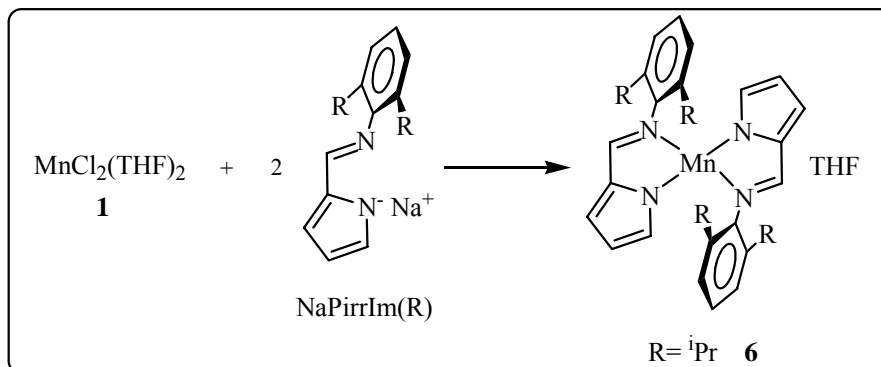
Peso molecular: 607.6 g/mol.

Análisis Calc.: C: (65.24), H: (7.13), N: (6.92), **Exp.:** C: 64.59, H: 7.04, N: 6.97

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1626, 1583

μ_{eff} : 5.95 m.B

⁹ D. Reardon, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2002**, *21*, 786.

I.3.1.b.- Preparación de complejos con ligandos aniónicos*Preparación de $Mn(PirrIm(iPr))_2(THF)$, **6***

Sobre 0.11 g (4.6 mmol) de HNa se añade una disolución de 1.02 g (4 mmol) del ligando $PirrIm(iPr)^4$ a la temperatura ambiente. Tras 1 h de agitación a dicha temperatura, la suspensión se centrifuga y la disolución se añade gota a gota sobre una suspensión de $MnCl_2(THF)_2$ (1.08 g, 4 mmol) en 20 ml de THF. La mezcla de reacción se agita 5 min a esta temperatura y 3 h a reflujo. Transcurrido este tiempo se permite que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrae con éter de petróleo (2 x 20 ml), y la disolución resultante se filtra, se concentra y tras enfriar a $-30^\circ C$, el compuesto **6** se aísla como cristales de color amarillo. Rdto: 0.30 g, 24%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color amarillo.

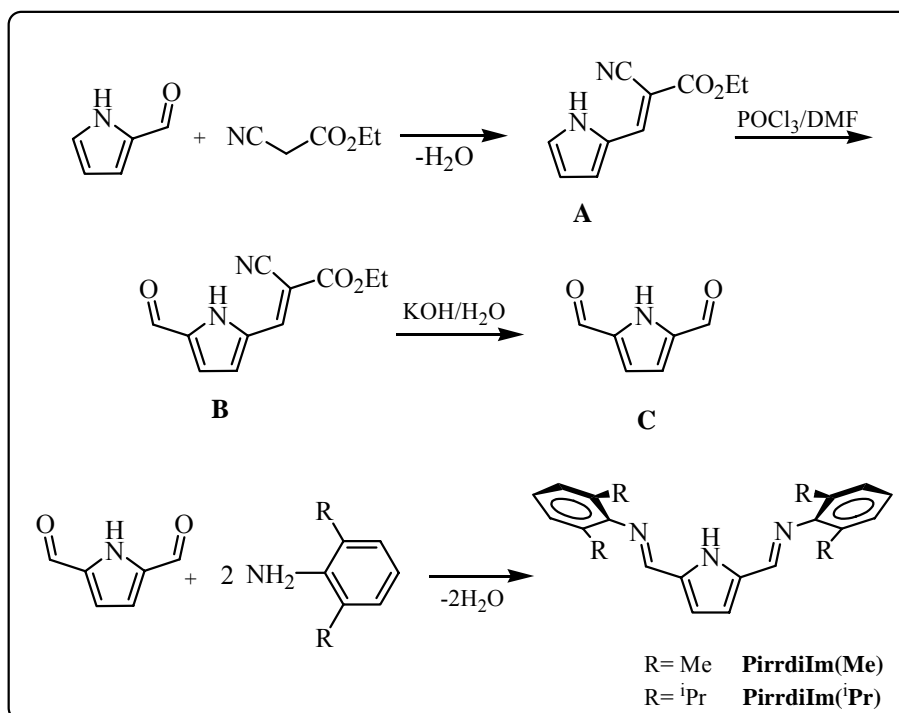
Peso molecular: 633.8 g/mol.

Análisis Calc.: C: (72.01), H: (7.95), N: (8.84), **Exp.:** C: 72.17, H: 8.64, N: 8.94

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1594, 1578, ν (C-O) = 1034, 879

μ_{eff} : 5.88 m.B

Síntesis del ligando 2,5-bis(imidoil)pirrol, (PirrdiIm(R))

**Preparación de A**¹⁰

Se disuelven 28.40 g (300 mmol) de pirrol-2-carbaldehído en 50 ml de tolueno, y sobre esta disolución se adicionan 38 ml de cianoacetato de etilo (300 mmol) y 4.2 ml de NEt₃ (30 mmol). La disolución se calienta a reflujo en un aparato Dean-Stark durante 1 h. Tras este período se observa que el color de la disolución cambia de amarillo pálido a rojo intenso. Se elimina parcialmente el disolvente por destilación y la mezcla se deja que alcance la temperatura ambiente. En estas condiciones el producto **A** precipita como un sólido cristalino de color amarillo pálido, que se separa por filtración, se lava con éter de petróleo (2 x 20 ml) y con éter dietílico (20 ml) y se seca en vacío. Rdto: 53.47 g, 94%.

¹⁰ A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1996**, 1235.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 1.34 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, CH_3), 4.31 (c, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, CH_2), 6.40 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 6.93 (sa, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 7.23 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 7.99 (s, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 9.92 (sa, 1H, NH); **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 14.3 (s, CH_3), 62.1 (s, CH_2), 91.8 (s, C_{ar}), 112.5 (s, CH_{ar}), 118.6 (s, C_{ar}), 124.5 (s, C_{ar}), 126.8 (s, $\text{CH}=\text{}$), 128.5 (s, CH_{ar}), 142.6 (s, CH_{ar}), 163.5 (s, C_{ar}).

Preparación de B¹¹

8.84 ml (96.6 mmol) de POCl_3 se disuelven en 10.2 ml de DMF (132 mmol) y la mezcla se agita a 20°C, bajo atmósfera de nitrógeno, durante 0.5 h. Tras este período se añaden 9.5 g (50 mmol) de **A** suspendidos en 110 ml de 1,2-dicloroetano seco a la misma temperatura. Se retira el baño y la mezcla se agita 15 min a la temperatura ambiente y 0.5 h a reflujo. A continuación se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se añaden 140 ml de una disolución acuosa saturada de NaAcO y se calienta a reflujo durante 1 h, se enfría de nuevo hasta la temperatura ambiente y se separan las dos fases. En la fase orgánica se observa la precipitación del compuesto **B** como un sólido de color amarillo que se separa por filtración, se lava con éter dietílico y se seca en vacío. La fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 50 ml), y esta fracción orgánica se seca sobre Na_2SO_4 anhidro. Después de filtrar y de eliminar el disolvente bajo presión reducida, el compuesto **B** que se obtiene se lava con éter dietílico y se seca a vacío. Rdto: 9.96 g, 91%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 1.38 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, CH_3), 4.39 (c, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, CH_2), 7.04 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=4.1$ Hz, CH_{ar}), 7.20 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=4.1$ Hz, CH_{ar}), 8.14 (s, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 9.71 (s, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{H}$), 10.37 (sa, 1H, NH).

Preparación de C¹²

2.83 g (13 mmol) de **B** se tratan con 78 ml una disolución acuosa 2 M de KOH (156 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo durante 2 h, dejándose enfriar a continuación hasta la temperatura ambiente y acidificándose hasta $\text{pH}\sim 4.5$ con una disolución acuosa 2M de H_2SO_4 . Se observa la aparición de un sólido de color marrón, el cual se filtra a

¹¹ K. Olsson, P. Pernemalm, *Acta Chemica Scandinavica B*, 33, **1979**, 125.

¹² R. Miller, K. Olsson, *Acta Chemica Scandinavica B*, 35, **1981**, 303.

través de celita. El producto se extrae tres veces con CH_2Cl_2 (200 ml, 100 ml y 50 ml respectivamente). La fase orgánica se separa y se seca sobre Na_2SO_4 anhidro, la suspensión se filtra y el disolvente se elimina bajo presión reducida, obteniéndose el producto deseado como un sólido de color naranja. Rdto: 1.01 g, 63%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 6.99 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 9.76 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{H}$), 9.86 (sa, 1H, NH); **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 119.6 (s, CH_{ar}), 135.8 (s, $\text{C}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 181.5 (s, $\text{C}=\text{O}$).

Preparación de Pirrdiim(Me)

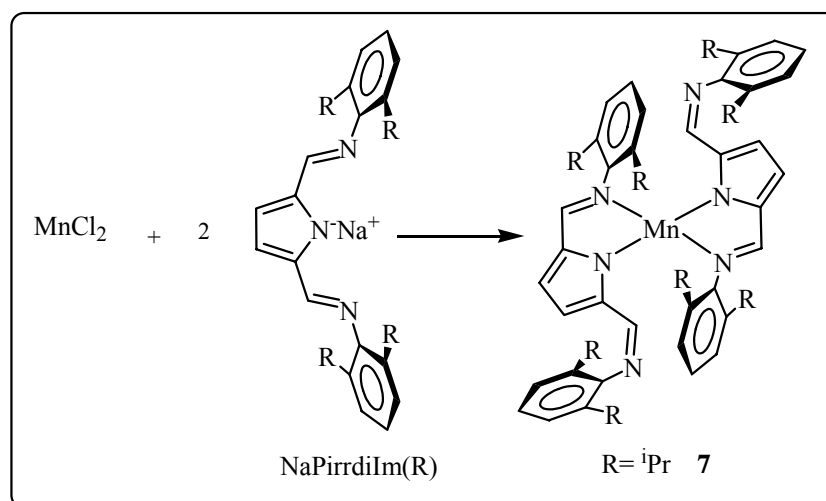
Se disuelven 1.21 g (9.8 mmol) de **C** y 2.4 ml (19.6 mmol) de 2,6-dimetilanilina en 40 ml de tolueno seco y unos miligramos de ácido *p*-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se refluxe durante 4 h en un aparato Dean-Stark, se destila parcialmente el disolvente y se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente. El ligando Pirrdiim(Me) precipita de esta disolución, se filtra y se lava con 10 ml de éter de petróleo. El sólido, que es de color amarillo, se disuelve en la mínima cantidad de MeOH para recrystalizarlo y se concentra en caliente, aislándose el producto como un sólido cristalino de color amarillo pálido. Rdto: 1.84 g, 57%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 2.17 (sa, 12H, *o*- CH_3), 6.66 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 6.98 (m, 6H, CH_{ar}), 8.03 (s, 2H, $\text{CH}=\text{NAr}$), 10.32 (sa, 1H, NH); **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 18.7 (s, *o*- CH_3), 116.5 (s, $\text{CH}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 124.1 (s, CH_{ar}), 127.8 (s, C_{ar}), 128.4 (s, CH_{ar}), 133.7 (s, C_{ar}), 150.9 (s, $\text{C}_{\text{ar}(\text{pi})}$), 152.4 (s, $\text{CH}=\text{NAr}$).

Preparación de PirrdiIm(ⁱPr)

Este derivado se obtuvo mediante un procedimiento análogo al anterior, como un sólido de color amarillo. Rdto: 3.20 g, 74%.

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 500 MHz): δ 1.17 (d, 24H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 3.02 (sept, 4H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 6.68 (s, 2H, CH_{ar(pi)}), 7.12 (m, 6H, CH_{ar}), 8.00 (s, 2H, CH=NAr), 10.32 (sa, 1H, NH); **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 298 K, 125 MHz): δ 23.7 (s, CHMe₂), 27.9 (s, CHMe₂), 116.2 (s, CH_{ar(pi)}), 123.1 (s, CH_{ar}), 124.3 (s, CH_{ar}), 133.5 (s, C_{ar}), 138.0 (s, C_{ar}), 148.7 (s, C_{ar(pi)}), 151.7 (s, CH=NAr).

Preparación de Mn(PirrdiIm(ⁱPr))₂, 7

Una disolución del ligando PirrdiIm(ⁱPr) (0.88 g, 2 mmol) en 20 ml de THF, se adiciona sobre 0.06 g (2.60 mmol) de HNa a la temperatura ambiente. La mezcla se agita 1 h a esta temperatura. La disolución resultante se centrifuga y se añade gota a gota sobre una suspensión de MnCl₂ anhidro (0.25 g, 2 mmol) en 15 ml de THF. La mezcla se mantiene a reflujo durante 5 h cambiando de color desde amarillo hasta rojo. Una vez que se enfría hasta la temperatura ambiente, se elimina el disolvente bajo presión reducida, el residuo resultante se extrae con 15 ml de tolueno, la disolución se filtra, y se añade

hexano hasta ligera turbidez, obteniéndose el compuesto **7** como cristales de color rojo.
Rdto: 0.62 g, 33%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color rojo.

Peso molecular: 936.2 g/mol.

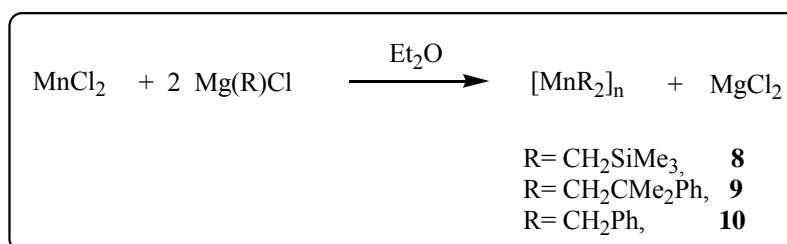
Análisis Calc.: C: (76.97), H: (8.18), N: (8.98), **Exp.:** C: 76.45, H: 8.29, N: 8.87

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1620, 1590, 1561$

μ_{eff} : 5.79 m.B

I.3.2.- DERIVADOS ALQUÍLICOS DE Mn(II)

I.3.2.a.- Preparación de los productos de partida



*Preparación de [Mn(CH₂SiMe₃)₂]_n, **8***¹³

Sobre una suspensión de MnCl₂ anhidro (0.63 g, 5 mmol) en 40 ml de Et₂O, se añaden 10.1 ml (10 mmol) de una disolución 0.99 M de Mg(CH₂SiMe₃)Cl en éter dietílico. La mezcla se agita 2 días a la temperatura ambiente. Durante este tiempo se observa la formación de un precipitado gris, y la disolución adquiere tonalidad amarilla pálida. La suspensión se filtra, y la disolución se lleva hasta sequedad, quedando un residuo aceitoso al cual se le añaden 15 ml de hexano y se evapora de nuevo. El sólido resultante se extrae con tolueno (2 x 50 ml) a 70°C, y la disolución de color verde se filtra

¹³ R. A. Andersen, E. Carmona, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2204.

y se deja a la temperatura ambiente, precipitando el compuesto **8** como un sólido de color naranja. Rdto: 0.49 g, 40%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color naranja.

Peso molecular: 229 g/mol.

Preparación de $Mn_2(CH_2CMe_2Ph)_4$, **9**

10 ml (10 mmol) de una disolución 1M en Et₂O de Mg(CH₂CMe₂Ph)Cl se adiciona gota a gota sobre una suspensión de MnCl₂ anhidro (0.63 g, 5 mmol) en 40 ml de Et₂O, enfriada a -60°C. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 2 días a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo resultante se extrae con hexano (3 x 50 ml), la suspensión se filtra, y la disolución de color verde se concentra hasta unos 25 ml. Tras enfriar a -30°C se obtiene el compuesto **9** como cristales de color amarillo pálido. Rdto: 0.86 g, 53%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color amarillo pálido.

Peso molecular: 392.2 g/mol.

Análisis Calc.: C: (74.76), H: (8.01), **Exp.:** C: 74.03, H: 7.92

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=C) = 1596, 1574, ν (CH) = 2788, 2716

μ_{eff}: 3.00 m.B

Preparación de $Mn(CH_2Ph)_2$, **10**

Sobre una suspensión de MnCl₂ anhidro (0.38 g, 3 mmol) en 40 ml de Et₂O, se añaden gota a gota 5.7 ml (3 mmol) de Mg(CH₂Ph)₂ 0.53 M en Et₂O. La mezcla de color verde claro se agita durante 2 días a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, quedando un aceite marrón, el cual se lava con 20 ml de hexano. El sólido de color marrón resultante se extrae con 100 ml de tolueno a 90°C, la

suspensión se filtra y la disolución se enfría a 4°C, obteniéndose el compuesto **10** como un sólido de color amarillo pálido. Rdto: 0.12 g, 17%.

Datos analíticos y espectroscópicos

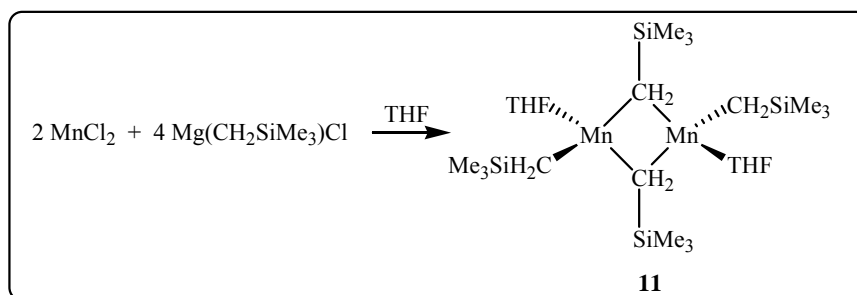
Sólido de color amarillo pálido.

Peso molecular: 237.2 g/mol.

Análisis Calc.: C: (70.89), H: (5.95), **Exp.:** El análisis de este compuesto no resultó satisfactorio debido a su naturaleza pirofórica.

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1592$

Preparación de $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}]_2$, **11**¹⁴



12 ml (6 mmol) de una disolución 0.5 M de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ en éter dietílico se adicionan sobre una suspensión de MnCl_2 anhidro (0.377 g, 3 mmol) en 30 ml de THF, que se mantiene a la temperatura ambiente. La mezcla se agita 4 h a esta temperatura y se evapora el disolvente al vacío. El residuo se extrae con éter de petróleo (3 x 20 ml), la suspensión resultante se filtra y la disolución se concentra. Tras enfriar a -30°C durante una noche, el compuesto **11** se aísla como cristales de color naranja. Rdto: 0.85 g, 94%.

¹⁴ P. Crewdson, S. Gambarotta, G. P. Yap, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8579.

Datos analíticos y espectroscópicos

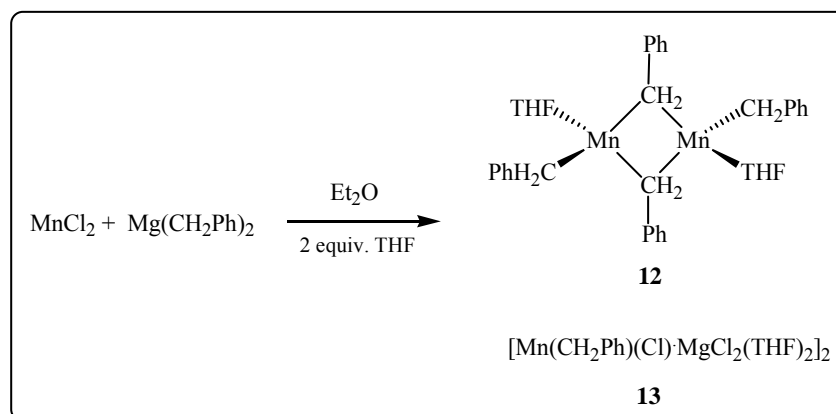
Cristales de color naranja.

Peso molecular: 301.5 g/mol.

Análisis Calc.: C: (47.81), H: (10.03), **Exp.:** C: 47.27, H: 9.58

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (Si-C) = 1237, 824, ν (C-O) = 1029, 864

μ_{eff} : 5.30 m.B

Preparación de $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{THF}]_2$, 12Método a

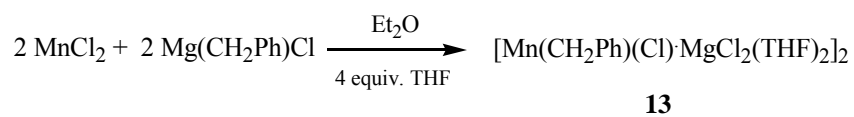
Sobre una suspensión de MnCl_2 anhidro (0.38 g, 3 mmol) en 40 ml de Et_2O , se añaden gota a gota 5.7 ml (3 mmol) de una disolución 0.53 M en Et_2O de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. La mezcla de reacción de color verde claro se agita durante 2 días a la temperatura ambiente y transcurrido este tiempo se llevó hasta sequedad, quedando un residuo aceitoso marrón, que se lava con 20 ml de hexano, resultando un sólido del mismo color. Este sólido se suspende en 40 ml de tolueno y se añaden 0.5 ml (6 mmol) de THF. El color de la mezcla cambia inmediatamente hacia verde oscuro, se agita a la temperatura ambiente durante 15 min, tras los cuales se filtra la suspensión para eliminar los restos de sales, la disolución se concentra y tras enfriar a -30°C se obtienen dos tipos de cristales, que se separan por cristalización fraccionada, unos de color naranja correspondientes al

compuesto **12**, rdto: 0.10 g, 11%; y otros transparentes correspondientes al compuesto **13**, rdto: 0.32 g, 25%.

Método b (mayoritario **12**)

A una suspensión de MnCl₂ anhidro (0.38 g, 3 mmol) en 40 ml de Et₂O, se adiciona gota a gota 5.7 ml (3 mmol) de una disolución 0.53 M en Et₂O de Mg(CH₂Ph)₂. La mezcla de color verde claro, se agita durante 4 días a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente a vacío, dejando un residuo aceitoso marrón, el cual se lava con 20 ml de hexano. El sólido resultante se suspende en 30 ml de tolueno, y se añaden 0.3 ml (1 equiv) de THF. El color de la mezcla cambia hacia verde oscuro. Se agita a la temperatura ambiente durante 15 min, tras los cuales se filtra la suspensión, la disolución se concentra y tras enfriar a -30°C, se aísla el compuesto **12** como cristales de color naranja. Rdto: 0.35 g, 38%. De las aguas madres se obtuvo una pequeña cantidad del compuesto **13**.

*Preparación de [Mn(CH₂Ph)(Cl)·MgCl₂(THF)₂]₂, **13***



0.377 g (3 mmol) de MnCl₂ anhidro se suspenden en 40 ml de Et₂O, y sobre ella se añaden gota a gota 6 ml (3 mmol) de una disolución 0.5 M en Et₂O de Mg(CH₂Ph)Cl. La mezcla de color amarillo pálido, se agita durante 2 días a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, y el residuo aceitoso de color marrón se lava con 20 ml de hexano. El sólido resultante se suspende en 30 ml de tolueno, y se añaden 0.5 ml (2 equiv) de THF. El color de la mezcla cambia hacia morado oscuro. Se agita a la temperatura ambiente durante 15 min, se filtra la disolución, se concentra y tras enfriar a -30°C, se obtiene el compuesto **13** como cristales transparentes. Rdto: 0.95 g, 75%.

Datos analíticos y espectroscópicos**12**

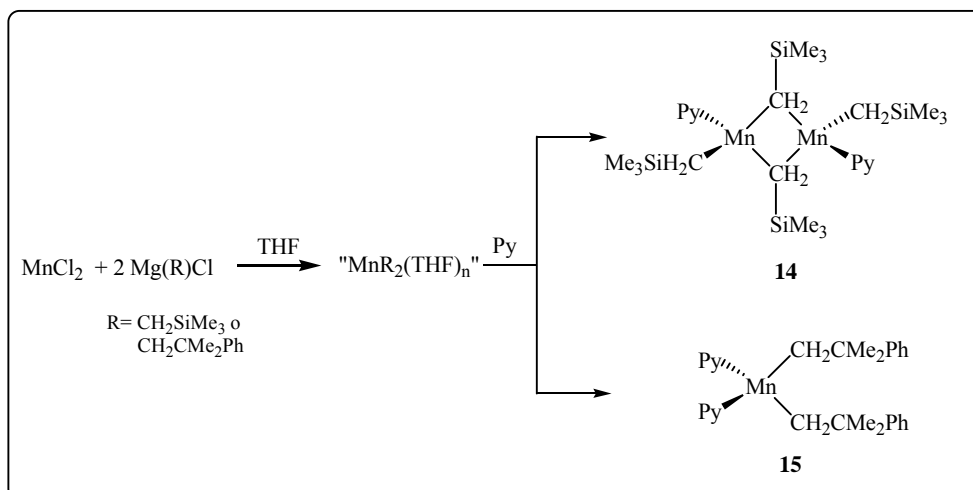
Cristales de color naranja.

Peso molecular: 309.3 g/mol.

Análisis Calc.: C: (69.90), H: (7.17), **Exp.:** El análisis de este compuesto no resultó satisfactorio.**IR** (Nujol, cm^{-1}): ν (C-O) = 1020, 863 μ_{eff} : 5.21 m.B**13**

Cristales transparentes.

Peso molecular: 420.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (42.80), H: (5.51), **Exp.:** C: 43.40, H: 5.85**IR** (Nujol, cm^{-1}): ν (C-O) = 1024, 879 μ_{eff} : 5.83 m.B**Preparación de los derivados 14 y 15**

Preparación de $[Mn(CH_2SiMe_3)_2Py]_2$, **14**

7.14 ml (10 mmol) de una disolución 1.4 M de $Mg(CH_2SiMe_3)Cl$ en éter dietílico se adicionan sobre una suspensión de $MnCl_2$ anhidro (0.63 g, 5 mmol) en 40 ml de THF, que se mantiene a la temperatura ambiente. La mezcla se agita 4 h a esta temperatura y se evapora el disolvente al vacío. El residuo se extrae con 40 ml de tolueno, la suspensión se centrifuga y a la disolución se añaden 0.4 ml (5 mmol) de piridina seca. La mezcla se agita 15 min a la temperatura ambiente. Durante este tiempo se observa la formación de un precipitado amarillo. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo aceitoso resultante se extrae con 90 ml de hexano, la disolución se filtra, se concentra y tras enfriar a $-30^\circ C$, se obtiene el compuesto **14** como cristales de color naranja. Rdto: 0.94 g, 61%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color naranja.

Peso molecular: 308.5 g/mol.

Análisis Calc.: C: (50.62), H: (8.82), N: (4.54), **Exp.:** C: 50.31, H: 8.59, N: 4.49

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1600, ν (Si-C) = 1235, 816

μ_{eff} : 5.30 m.B

Preparación de $Mn(CH_2CMe_2Ph)_2(Py)_2$, **15**

Sobre una suspensión de $MnCl_2$ anhidro (0.63 g, 5 mmol) en 50 ml de THF, enfriada a $-60^\circ C$, se añaden gota a gota 10 ml (10 mmol) de una disolución 1M en Et_2O de $Mg(CH_2CMe_2Ph)Cl$. La mezcla de color amarillo pálido se agita 5 min a esta temperatura y 2 días a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrae con 40 ml de tolueno, la suspensión se centrifuga y sobre la disolución se añaden 0.8 ml (10 mmol) de piridina seca. La mezcla de color rojo oscuro se agita 20 min a la temperatura ambiente. A continuación el disolvente se evapora hasta sequedad y el residuo se extrae con hexano (2 x 50 ml), se filtra, se concentra y tras enfriar a $-30^\circ C$ se obtiene el compuesto **15** como un sólido cristalino de color rojo. Rdto: 1.04 g, 43%.

Datos analíticos y espectroscópicos

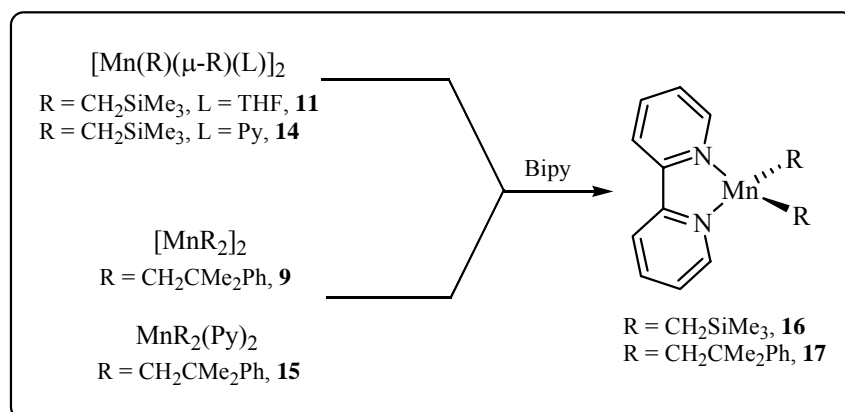
Sólido cristalino de color rojo.

Peso molecular: 479.6 g/mol.

Análisis Calc.: C: (75.14), H: (7.57), N: (5.84), **Exp.:** C: 74.44, H: 7.54, N: 5.55

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

μ_{eff} : 5.94 m.B

I.3.2.b.- Complejos alquílicos de Mn con ligandos nitrogenados bidentados**Preparación de $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Bipy}), \mathbf{16}$** Método a

Una disolución del compuesto **11** (0.45 g, 1.50 mmol) en 15 ml de tolueno se añade gota a gota sobre una disolución de 2,2'-bipiridilo (0.23 g, 1.50 mmol) en 15 ml de tolueno enfriada a -30°C . La mezcla de color azul intenso se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. A continuación se elimina el disolvente al vacío obteniéndose un sólido microcristalino de color azul oscuro que se lava con 15 ml de hexano. Dicho sólido se extrae con 10 ml de Et_2O , la disolución se filtra y se añade hexano hasta ligera turbidez. Tras enfriar a -30°C , se obtiene el compuesto **16** como un sólido de color azul oscuro. Rdto: 0.30 g, 51%.

Método b

Sobre una disolución de 0.29 g (1.89 mmol) de 2,2'-bipiridilo en 15 ml de tolueno enfriada a -30°C se añade gota a gota otra disolución del compuesto **14** (0.61 g, 1.99 mmol) en 15 ml de tolueno. La mezcla cambia inmediatamente de color a azul oscuro. Se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida resultando un sólido azul microcristalino, el cual se lava con 20 ml de hexano. Ese sólido se extrae con 20 ml de Et₂O, la disolución se filtra y se le añade hexano hasta turbidez. Tras enfriar a -30°C durante toda una noche se aísla el compuesto **16** como un sólido de color azul oscuro. Rdto: 0.48 g, 65%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color azul oscuro.

Peso molecular: 385.5 g/mol.

Análisis Calc.: C: (56.07), H: (7.84), N: (7.27), **Exp.:** C: 55.40, H: 7.47, N: 7.50

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1596, 1573, ν (Si-C) = 1237, 855

μ_{eff} : 5.75 m.B

Preparación de Mn(CH₂CMe₂Ph)₂(Bipy), 17Método a

A una disolución del 2,2'-bipiridilo (0.22 g, 1.4 mmol) en 15 ml de tolueno enfriada a -30°C, se añade gota a gota otra disolución del compuesto **9** (0.48 g, 1.5 mmol) en 15 ml de tolueno. La mezcla de color azul intenso se agita 5 min a -30°C y 30 min a la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente al vacío y el residuo se lava con 20 ml de hexano. El sólido resultante se extrae con 10 ml de Et₂O, se filtra, se añade hexano hasta turbidez y tras enfriar a -30°C se obtiene el compuesto **17** como cristales de color azul oscuro. Rdto: 0.40 g, 60%.

Método b

Una disolución del compuesto **15** (0.63 g, 1.26 mmol) en 15 ml de tolueno se adiciona gota a gota sobre una disolución del 2,2'-bipiridilo (0.18 g, 1.16 mmol) en 15 ml de tolueno enfriada a -30°C . La mezcla de color azul intenso se agita 5 min a -30°C y 30 min a la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se lava con 10 ml de hexano. El sólido resultante se extrae con 10 ml de Et_2O , se filtra y se añade hexano hasta turbidez. Tras enfriar a -10°C se obtiene el compuesto **17** como cristales de color azul oscuro. Rdto: 0.35 g, 63%.

Datos analíticos y espectroscópicos

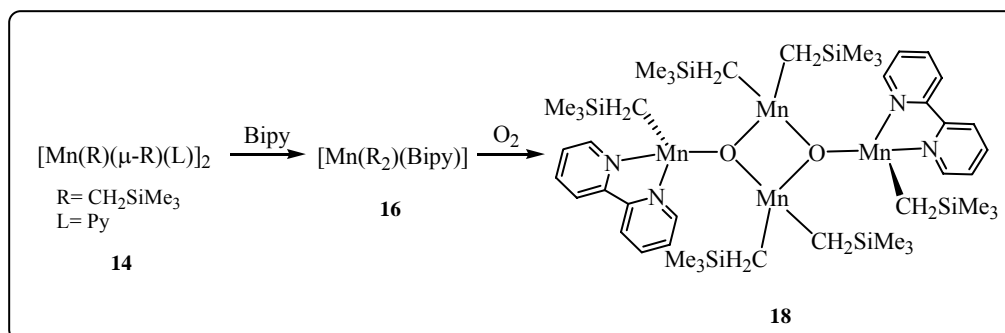
Cristales de color azul oscuro.

Peso molecular: 477.5 g/mol.

Análisis Calc.: C: (75.45), H: (7.18), N: (5.87), **Exp.:** C: 75.42, H: 6.91, N: 6.00

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1596, 1573$

μ_{eff} : 5.98 m.B

Preparación de 18

Sobre una disolución del compuesto **14** (0.41 g, 1.34 mmol) en 10 ml de tolueno enfriada a -30°C , se añade gota a gota una disolución de 2,2'-bipiridilo (0.21 g, 1.34 mmol) en 10 ml de tolueno. La mezcla de color azul intenso, característico del complejo **16**, se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. La

mezcla se enfría a -80°C y se inyectan 7.5 ml (0.33 mmol) de O_2 desde una jeringa. La disolución se agita 5 min a esta temperatura y 15 min a la temperatura ambiente. Durante este tiempo el color de la mezcla cambia desde azul oscuro hasta marrón oscuro, tras el cual se elimina el disolvente al vacío obteniéndose un residuo aceitoso de color marrón, que se lava con 10 ml de hexano, resultando un sólido del mismo color. Dicho sólido se extrae con 15 ml de Et_2O , la disolución se filtra y se añade hexano hasta ligera turbidez. Tras enfriar toda la noche a -10°C se obtiene el compuesto **18** como cristales de color marrón. Rdto: 0.18 g, 49%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color marrón oscuro.

Peso molecular: 1087.4 g/mol.

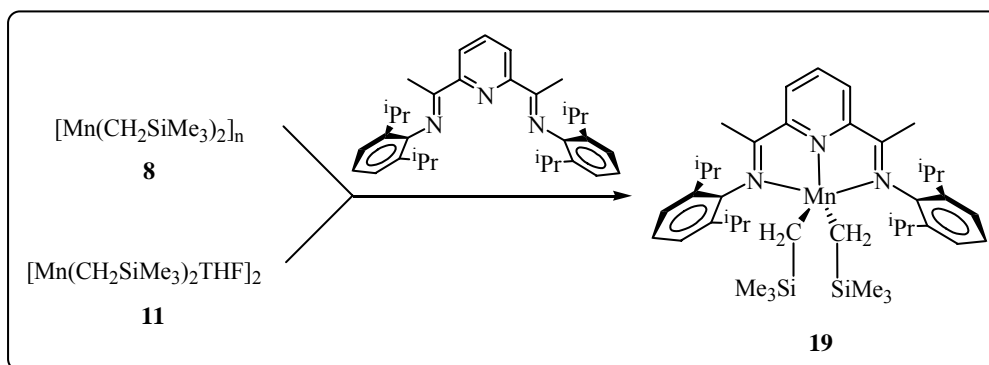
Análisis Calc.: C: (48.60), H: (7.60), N: (5.15), **Exp.:** C: 47.69, H: 7.37, N: 5.25

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1597, 1567$, $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1233, 894$

μ_{eff} : 1.60 m.B

I.3.2.c.- Complejos alquílicos de Mn con ligandos nitrogenados tridentados

*Preparación de $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PydiIm}^i\text{Pr})$, **19***



Método a

Sobre una suspensión del ligando PydiIm(ⁱPr) (0.58 g, 1.2 mmol) en 10 ml de tolueno enfriada a -40°C, se añade gota a gota una disolución del compuesto **8** (0.30 g, 1.3 mmol) en 15 ml de tolueno. La mezcla cambia gradualmente hacia azul oscuro. Se agita 5 min a -40°C y 30 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo la disolución se concentra y se enfría a -30°C, obteniéndose el producto **19** como cristales de color azul. Rdto: 0.49 g, 57%.

Método b

A una suspensión del ligando PydiIm(ⁱPr) (1.35 g, 2.8 mmol) en 15 ml de tolueno enfriada a -40°C, se adiciona gota a gota una disolución del compuesto **11** (0.90 g, 3 mmol) en 30 ml de tolueno. La mezcla de color azul intenso se agita 5 min a -40°C y 30 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo la disolución se concentra y se enfría a -30°C, obteniéndose el producto **19** como cristales de color azul. Rdto: 1.21 g, 61%.

Datos analíticos y espectroscópicos

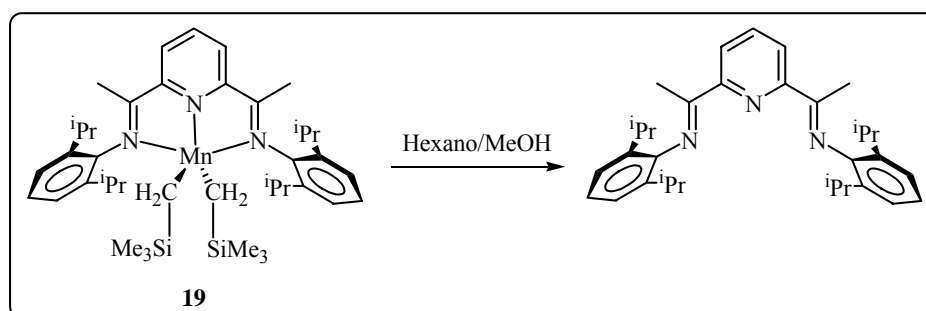
Cristales de color azul oscuro.

Peso molecular: 711.1 g/mol.

Análisis Calc.: C: (69.25), H: (9.21), N: (5.91), **Exp.:** C: 69.26, H: 9.21, N: 5.66

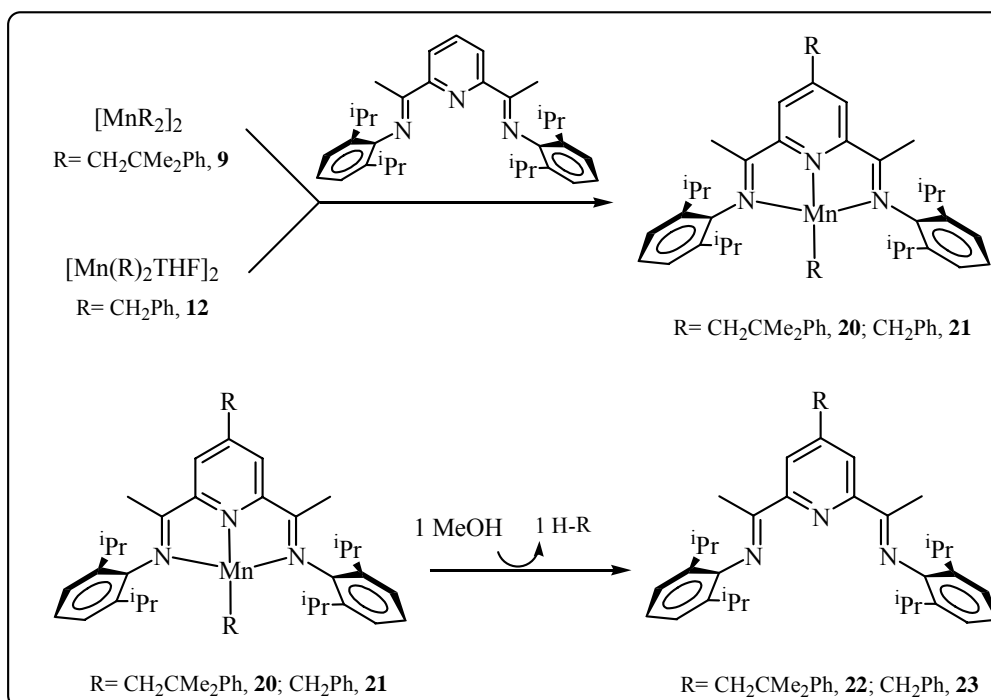
IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1624, 1587, ν (Si-C) = 1260, 871

μ_{eff} : 5.81 m.B

Degradación del compuesto 19

Se disuelven 0.10 g (0.14 mmol) del compuesto **19** en 15 ml de tolueno. Sobre esta disolución se añaden 5 ml de MeOH. La mezcla cambia a marrón precipitando un sólido del mismo color. El líquido sobrenadante se cromatografía en una columna de sílice tratada con Et₃N. El líquido amarillo obtenido se llevó hasta sequedad quedando un sólido amarillo que se identifica por comparación de sus espectros IR y RMN de ¹H con los del ligando **PydiIm**(^{*i*}Pr). Rdto: 0.06 g (0.12 mmol), 88%.

Preparación de los complejos de Mn(I) 20 y 21. Reacciones de degradación.



Preparación de Mn(CH₂CMe₂Ph)(4-CH₂CMe₂Ph, PydiIm(^{*i*}Pr)), 20

Sobre una suspensión del ligando PydiIm(^{*i*}Pr) (2.06 g, 4.29 mmol) en 20 ml de tolueno enfriada a -40°C, se añade gota a gota una disolución del compuesto **9** (1.41 g, 4.39 mmol), en 20 ml de tolueno. El color de la mezcla cambia inmediatamente hacia rojo oscuro. Se agita 5 min a -40°C y 1 hora a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente al vacío y el residuo resultante se extrae con 20 ml de pentano, se

filtra, y tras enfriar a -30°C se obtiene el compuesto **20** como un sólido cristalino de color púrpura. Rdto: 2.32 g, 67%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido cristalino de color púrpura.

Peso molecular: 803.1 g/mol.

Análisis Calc.: C: (75.45), H: (7.18), N: (5.87), **Exp.:** C: 75.42, H: 6.91, N: 6.00

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1640, 1589$

μ_{eff} : 4.70 m.B

Degradación del compuesto 20. Preparación del derivado 22.

Ruta a: Con exceso de MeOH.

Se disuelven 0.15 g (0.19 mmol) del compuesto **20**, en 20 ml de hexano. A esta disolución se añaden 5 ml de MeOH. La mezcla cambia a verde precipitando un sólido de color marrón. El líquido sobrenadante se filtra por sílice tratada con Et_3N . El líquido amarillo obtenido se llevó hasta sequedad quedando un sólido amarillo que se identifica como el compuesto **22**. Rdto: 0.10 g (0.162 mmol), 86%.

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

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, CHMe), 1.17 (s, 6H, $\text{CMe}_{2(\text{neof})}$), 1.22 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, CHMe), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 2.65 (s, 2H, $\text{CH}_{2(\text{neof})}$), 2.89 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 7.13-7.02 (m, 6H, CH_{ar}), 7.22-7.16 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 8.22 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$); **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 , 298 K, 125 MHz): δ 16.9 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 23.0, 23.2 (s, CHMe_2), 26.9 (s, $\text{CMe}_{2(\text{neof})}$), 28.4 (s, CHMe_2), 38.3 (s, $\text{CMe}_{2(\text{neof})}$), 49.9 (s, $\text{CH}_{2(\text{neof})}$), 123.2 (s, $m\text{-CH}_{\text{ar}}$), 123.9 (s, $p\text{-CH}_{\text{ar}}$), 124.3 (s, 3- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$), 125.8 (s, $p\text{-CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 125.9 (s, $o\text{-CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 128.0 (s, $m\text{-CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 135.6 (s, C_{ar}), 146.8 (s, C_{ar}), 147.2 (s, $\text{C}_{\text{ar(py)}}$), 148.9 (s, C_{ar}), 154.6 (s, $\text{C}_{\text{ar(py)}}$), 166.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$).

Ruta ba.1) **Con 2 equiv de MeOH seco**

En un tubo de RMN, se disuelven 28 mg (0.03 mmol) del compuesto **20** en 0.6 ml de C_6D_6 . A continuación se añaden 3 μ L (2 equiv.) de MeOH seco. No se observa cambio de color, pero aparece un sólido marrón. Esta mezcla se destila de trampa a trampa.

La fracción volátil se caracteriza por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, y se observa la formación de *tert*-butilbenceno y la presencia de 1 equiv. de MeOH.

A la fracción no volátil se le añade más C_6D_6 , la mezcla se filtra para eliminar los restos de Mn, y la disolución obtenida de color amarilla, se caracteriza por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, identificándose como el compuesto **22**.

Fracción volátil: **RMN de 1H** (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.20 (s, 9H, CMe_3), 7.08 (t, 1H, $^3J_{HH}=7.3$ Hz, *p*- CH_{ar}), 7.19 (t, 2H, $^3J_{HH}=7.7$ Hz, *m*- CH_{ar}), 7.29 (d, 2H, $^3J_{HH}=7.9$ Hz, *o*- CH_{ar}), **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (C_6D_6 , 298 K, 125 MHz): δ 31.1 (s, CMe_3), 49.9 (s, CMe_3), 125.2 (s, *o*- CH_{ar}), 125.4 (s, *p*- CH_{ar}), 128.1 (σ , *m*- CH_{ar}).

Fracción no volátil: Se aísla el compuesto **22**.

a.2) **Con 1 equiv de MeOH seco**

El tratamiento es análogo al anterior.

a.3) **Con 2 equiv de CD_3OD**

El experimento se lleva a cabo de manera similar al descrito en la sección (a.1). En un tubo de RMN se disuelven 46 mg (0.06 mmol) del compuesto **20** en 0.7 ml de C_6D_6 , a continuación se añaden 2 equiv (4.6 μ l) de CD_3OD .

La fracción volátil se caracteriza por RMN de 1H , comprobándose la formación de CH_2D-CMe_2Ph .

La fracción no volátil se caracteriza también por RMN de 1H , identificándose el compuesto **22**.

Preparación de $Mn(CH_2Ph)(4-CH_2Ph, PydiIm(iPr))$, **21**

Una disolución del compuesto **12** (0.34 g, 1.1 mmol) en 15 ml de tolueno se adiciona sobre una suspensión del ligando PydiIm(ⁱPr) (0.48 g, 1 mmol) en 10 ml de tolueno enfriada a -40°C. El color de la mezcla cambia inmediatamente hacia rojo oscuro. La mezcla se agita 5 min esta temperatura y 45 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, y el residuo resultante se extrae con 15 ml de hexano, se filtra y tras enfriar a -30°C, se aísla el compuesto **21** como un sólido de color púrpura. Rdto: 0.23 g, 31%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color púrpura.

Peso molecular: 718.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (79.77), H: (8.49), N: (5.90), **Exp.:** C: 78.52, H: 7.99, N: 5.84

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1588, 1566

μ_{eff} : 4.70 m.B

Degradación del compuesto 21. Preparación del derivado 23.**a.1) Con 2 equiv de MeOH seco**

En un tubo de RMN, se disuelven 33 mg (0.05 mmol) del compuesto **21** en 0.6 ml de C_6D_6 . A continuación se añaden 4 μ l (2 equiv) de MeOH seco. La suspensión se destila trampa-trampa.

La fracción volátil se caracteriza por RMN de 1H . Se observa que se ha formado tolueno y queda 1 equiv. MeOH.

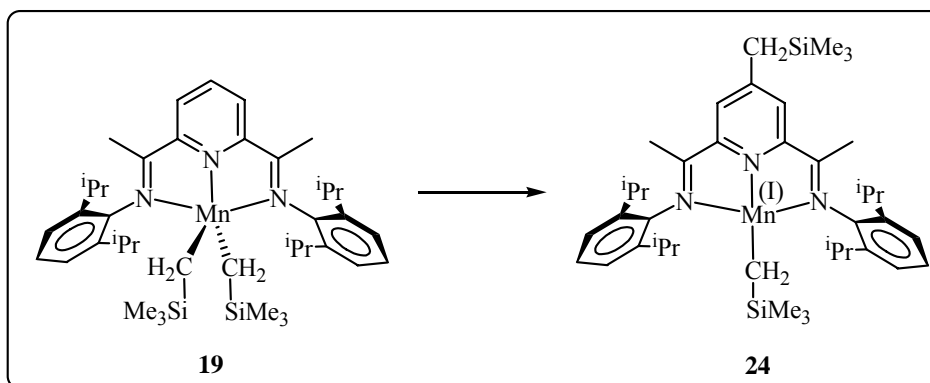
La fracción no volátil se caracteriza por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, identificándose el compuesto **23**.

Fracción volátil: **RMN de 1H** (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 7.14-6.99 (m, 5H, CH_{ar}); **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (C_6D_6 , 298 K, 125 MHz): δ 14.0 (s, CH_3), 125.3 (s, $p-CH_{ar}$), 128.0 (s, $m-CH_{ar}$), 128.2 (s, $o-CH_{ar}$), 129.0 (σ , C_{ar}).

Fracción no volátil: **RMN de ^1H** (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, CHMe), 1.17 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, CHMe), 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.91 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 3.59 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{benc})$), 6.90-7.12 (m, 6H, CH_{ar}), 7.21-7.19 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{Ph})$), 8.53 (s, 2H, $3\text{-CH}_{\text{ar}}(\text{py})$); **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 , 298 K, 125 MHz): δ 17.0 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 22.9, 22.6 (s, CHMe_2), 28.5 (s, CHMe_2), 41.2 (s, $\text{CH}_2(\text{benc})$), 122.7 (s, CH_{ar}), 123.2 (s, CH_{ar}), 124.0 (s, CH_{ar}), 126.4 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 129.0 (s, CH_{ar}), 135.6 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 147.7 (s, C_{ar}), 151.7 (s, C_{ar}), 155.6 (s, C_{ar}), 166.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$).

Preparación del complejo de Mn(I) **24**. Reacción de degradación

Preparación de $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(4\text{-CH}_2\text{SiMe}_3, \text{PydiIm}(\text{iPr}))$, **24**



Sobre una suspensión de MnCl_2 anhidro (0.52 g, 4.13 mmol) en 30 ml de THF, se adicionan 8.3 ml (8.3 mmol) de una disolución 1 M en Et_2O de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$. La mezcla de color anaranjado se agita 4 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, quedando un residuo espumoso que se extrae con 30 ml de tolueno, la mezcla se centrifuga y la disolución de color marrón se añade gota a gota sobre 1.90 g (3.94 mmol) del ligando $\text{PydiIm}(\text{iPr})$. El color de la mezcla cambia hacia azul oscuro, color característico del compuesto **19**. Se agita durante 3 días a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual la mezcla va cambiando gradualmente hacia púrpura. Tras este tiempo se elimina el disolvente al vacío, el residuo aceitoso se

extrae con 25 ml de hexano, se filtra, se concentra y tras enfriar a -30°C se aísla el compuesto **24** como un sólido de color púrpura. Rdto: 0.86 g, 29%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color púrpura.

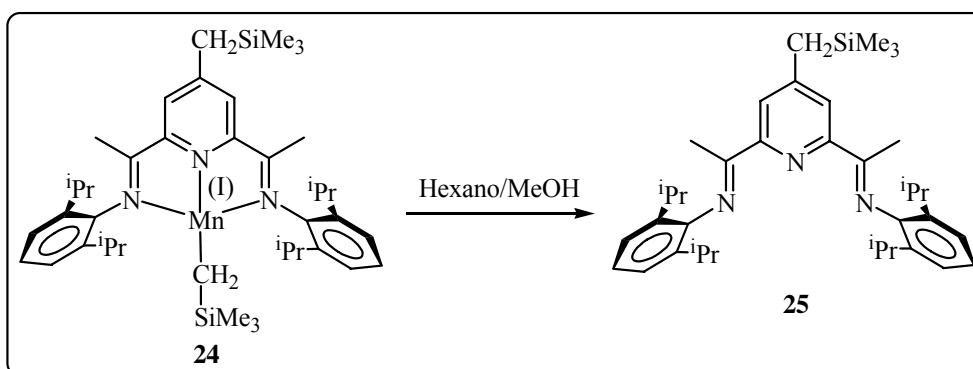
Peso molecular: 710.1 g/mol.

Análisis Calc.: C: (69.35), H: (9.08), N: (5.92), **Exp.:** C: 68.82, H: 9.44, N: 5.93

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1625, 1596$, $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1250, 852$

μ_{eff} : 4.72 m.B

Degradación del compuesto **24**. Preparación del derivado **25**.



Se disuelven 0.18 g (0.3 mmol) del compuesto **24**, en 10 ml de hexano. Sobre esta disolución se añaden 3 ml de MeOH y se agita durante 5 min. La mezcla cambia a rojo precipitando un sólido marrón. La disolución sobrenadante se filtra por sílice tratada con Et_3N . El líquido amarillo obtenido se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra y tras llevar hasta sequedad en el rotavapor se obtiene un sólido amarillo, cuyo componente mayoritario se identifica como el compuesto **25**, el cual se purifica mediante una placa preparativa utilizando una mezcla hexano/ Et_2O (20:1).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ : -0.11 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, CHMe), 1.24 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, CHMe), 1.85 (s, 2H, CH_2SiMe_3), 2.34 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 2.97 (sept, 4H, CHMe_2), 7.17-7.24 (m, 6H, CH_{ar}), 8.45 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{\text{ar}(\text{py})}$); **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 , 298 K, 125 MHz): δ : -2.8 (s, CH_2SiMe_3), 16.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 23.1, 22.5 (s, CHMe_2), 27.0 (s, CH_2SiMe_3), 28.6 (s, CHMe_2), 122.1 (s, CH_{ar}), 123.2 (s, CH_{ar}), 123.9 (s, CH_{ar}), 135.5 (s, C_{ar}), 146.9 (s, C_{ar}), 151.1 (s, C_{ar}), 155.0 (s, C_{ar}), 166.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$).

Descomposición del bruto de reacción. Preparación del derivado 25.

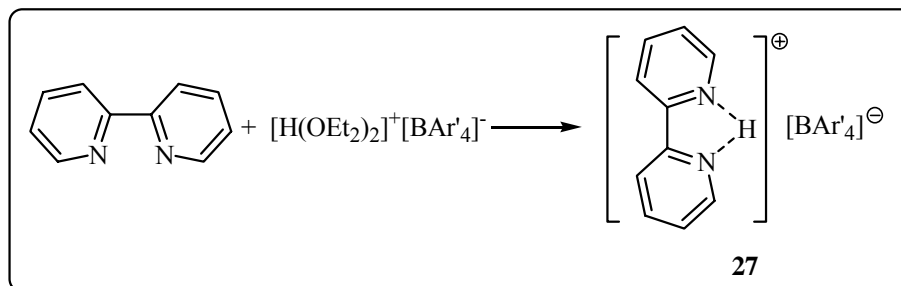
A una suspensión de MnCl_2 anhidro (0.25 g, 2 mmol) en 30 ml de THF, se añaden 4 ml (4 mmol) de una disolución 1M en Et_2O de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$. La mezcla de color anaranjado se agita 4 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, quedando un residuo espumoso el cual se extrae con 20 ml de tolueno. Esta disolución de color marrón se añade gota a gota sobre 0.87 g (1.8 mmol) del ligando $\text{PydiIm}(\text{iPr})$. El color cambia gradualmente hacia azul oscuro. Se agita durante 3 días a la temperatura ambiente. El color de la mezcla cambia hacia púrpura.

A esta mezcla se le añaden 5 ml de MeOH, y se agita durante 5 min. La mezcla cambia hacia rojo oscuro. La disolución se pasa por una columna con sílice tratada con Et_3N . El líquido amarillo resultante se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra y tras llevar hasta sequedad en el rotavapor, se obtiene un sólido amarillo que se identifica como el compuesto **25**. Rdto: 0.830 g, 73%.

Parte de este sólido se purifica mediante una placa preparativa utilizando una mezcla hexano/ Et_2O (20:1). El producto se caracteriza mediante RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

I.3.2.d.- Alquilos catiónicos de Mn(II)

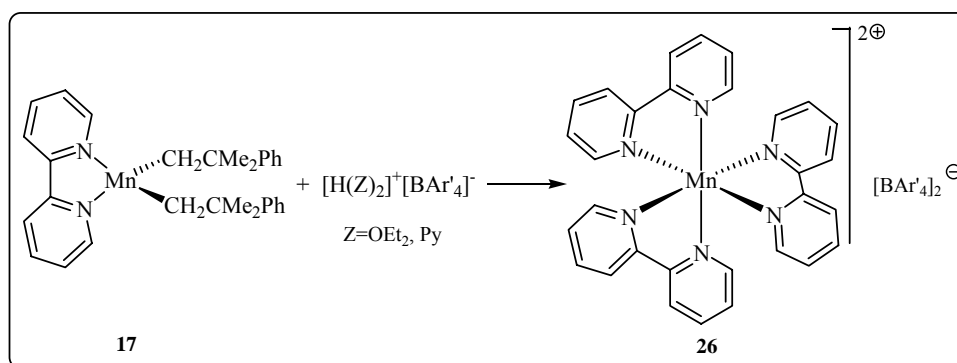
Protonación de los derivados de Bipy

Preparación de $[HBipy]^+[BAr'_4]^-$, 27

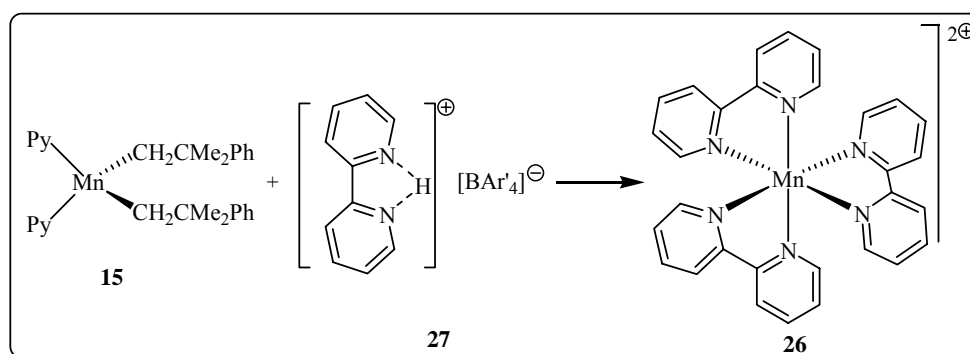
Una disolución del ácido de Brookhart (1.14 g, 1.12 mmol) en 15 ml de Et₂O enfriada a -30°C se añade gota a gota a una disolución de 2-2'-bipiridilo (0.17 g, 1.12 mmol) en 15 ml de Et₂O. La mezcla de color naranja se agita 5 min a esta temperatura y 1 h a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida dejando un residuo de color naranja claro que se disuelve en la mínima cantidad de Et₂O, con agitación se añade hexano hasta turbidez, se filtra y tras enfriar a -30°C se obtiene el compuesto como un sólido naranja pálido. Rdto: 0.83 g, 73%.

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1633, 1606, ν (B-C) = 1279, 1120, 888

RMN de ¹H (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): δ 7.56 (s, 4H, BAr'₄), 7.73 (m, 10H, BAr'₄+CH_{ar}), 8.28 (m, 4H, CH_{ar}), 8.72 (d, 2H, ³J_{HH}=4.8 Hz, CH_{ar}), 12.34 (sa, 1H, NH).

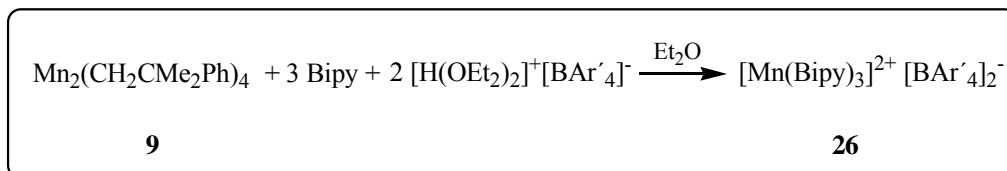
Preparación de $[Mn(Bipy)_3]^{2+}[BAR'_4]_2^-$, **26****Método a**

Sobre una disolución del compuesto **17** (0.49 g, 1.03 mmol) en 15 ml de Et₂O enfriada a -60°C, se añade gota a gota una disolución de [H(Z)₂]⁺[BAR'₄]⁻ (Z= OEt₂ (1.01 g, 1 mmol), Py (1.02 g, 1 mmol)), en 15 ml de Et₂O enfriada previamente a -60°C. La mezcla cambia gradualmente hacia rojo. Se agita 5 min a esta temperatura y 15 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, quedando un residuo sólido espumoso al cual se le añaden 15 ml de hexano y se lleva de nuevo hasta sequedad. El sólido anaranjado resultante se extrae con 10 ml de Et₂O, se filtra y se añade hexano hasta turbidez. Después de una noche a -10°C se obtiene el compuesto **26** como cristales transparentes. Rdto: 0.39 g, 51 %.

Método b

La reacción se lleva a cabo de manera similar a la descrita en el método a, usando el compuesto **27** como reactivo ácido. En este caso el compuesto se cristaliza de una mezcla CH₂Cl₂:hexano (2:1). Rdto: 0.53 g, 32%.

Método c



Una disolución de 2,2'-bipiridilo (0.16 g, 1.05 mmol) en 10 ml de Et₂O se adiciona sobre una disolución del compuesto **9** (0.11 g, 0.35 mmol) en 15 ml de Et₂O se añade a la temperatura ambiente. La mezcla cambia a azul oscuro. Se agita 10 min a la temperatura ambiente. A continuación enfriamos la mezcla a -60°C, y sobre ella se añade gota a gota una disolución de [H(OEt₂)₂]⁺[BAr'₄]⁻ (0.71 g, 0.70 mmol) en 15 ml de Et₂O. La mezcla cambia a color púrpura, y posteriormente a naranja claro. Se agita 5 min a esta temperatura y 20 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se lava con 10 ml de hexano. El sólido de color naranja pálido resultante se cristaliza de un mezcla CH₂Cl₂/hexano (2:1), y tras enfriar a -30°C se obtiene el compuesto **26** como cristales transparentes. Rdto: 0.55 g, 70 %.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales transparentes.

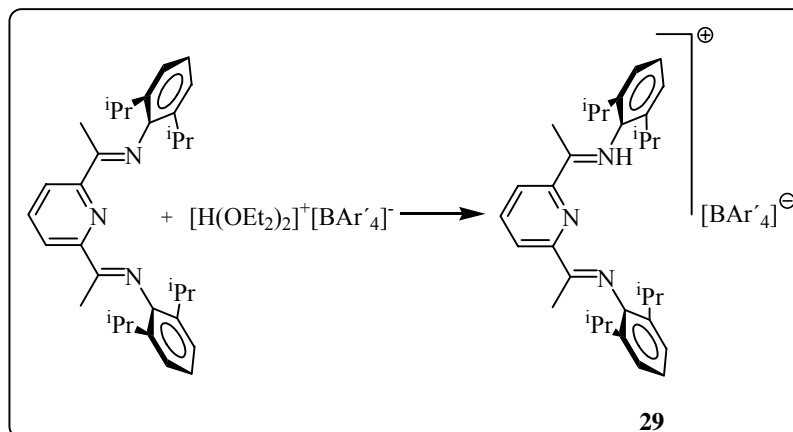
Peso molecular: 2249.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (50.18), H: (2.15), N: (3.74), **Exp.:** C: 50.21, H: 2.20, N: 3.82

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1605, 1578, ν (B-C) = 1277, 1122, 888

μ_{eff}: 6.05 m.B

Protonación de los derivados de PydiIm(R)

Preparación de $[HPydiIm(iPr)]^+[BAR'_4]^-$, **29**

Sobre una suspensión del ligando PydiIm(ⁱPr) (0.48 g, 1 mmol) en 20 ml de Et₂O enfriada a -30°C, se adiciona gota a gota una disolución del ácido de Brookhart (1.01 g, 1 mmol) en 10 ml del mismo disolvente. La mezcla de color naranja se agita 5 min a esta temperatura y 1 h a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente al vacío y se obtiene un residuo de color amarillo que se cristaliza desde una mezcla 2:1 éter dietílico-hexano aislándose el compuesto **29** como cristales de color amarillo. Rdto: 1.01 g, 75%.

Datos analíticos y espectroscópicos

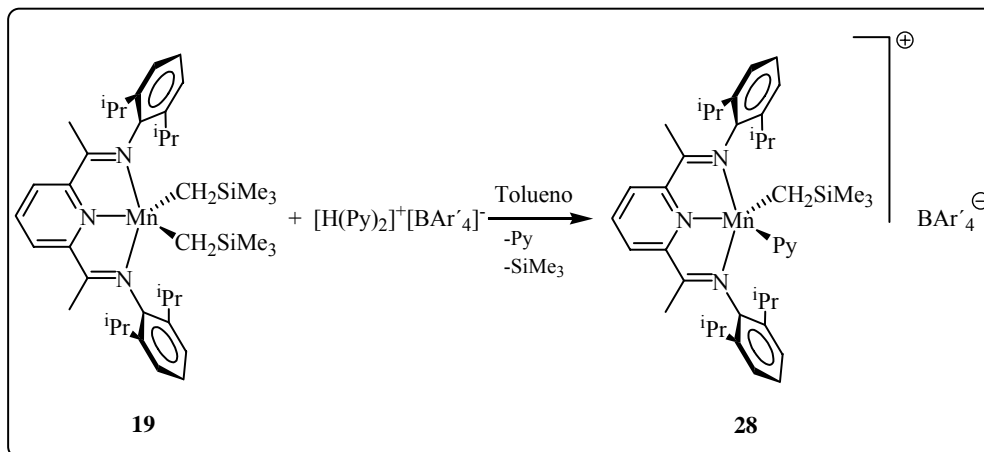
Cristales de color amarillo.

Peso molecular: 1345.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (58.00), H: (4.19), N: (3.12), **Exp.:** C: 58.04, H: 4.00, N: 3.13

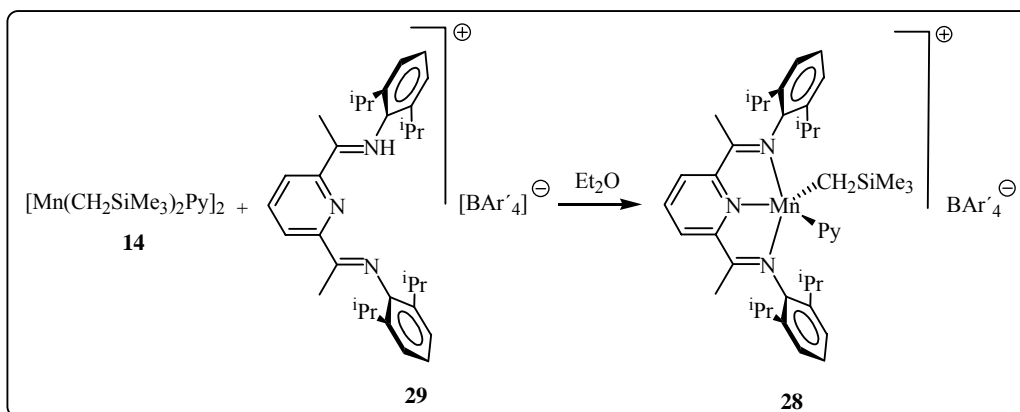
IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1637, 1611, 1589, ν (B-C) = 1277, 1127, 890

RMN de ¹H (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): δ 1.16 (d, 12H, ³J_{HH}=6.8 Hz, CHMe), 1.20 (d, 12H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe'), 2.52 (s, 6H, CH₃-C=NAr), 2.64 (sept, 4H, ³J_{HH}=6.8 Hz, CHMe₂), 7.33 (m, 6H, CH_{ar}), 7.55 (s, 4H, CH_{ar}), 7.72 (sa, 8H, CH_{ar}), 8.43 (t, 1H, 4-CH_(py)), 8.63 (d, 2H, 3-CH_(py)), 11.58 (sa, 1H, NH).

*Preparación de Mn(CH₂SiMe₃)(Py)(PydiImⁱPr)BAR'₄, 28*Método a

Sobre una disolución del compuesto **19** (0.78 g, 1.10 mmol) en 30 ml de tolueno enfriada a -40°C , se añade gota a gota una suspensión de $[\text{H(Py)}_2]^+[\text{BAR}'_4]^-$ (1.02 g, 1 mmol) en 15 ml de tolueno, observándose un cambio de color desde azul hasta violeta. La agitación se mantiene 5 min a -40°C y 25 min a la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y se obtiene un sólido de color violeta que se lava con 15 ml de hexano. Ese sólido se extrae con 15 ml de éter dietílico y se añade hexano hasta turbidez. El compuesto **28** se obtiene en forma de cristales de color violeta después de enfriar a -30°C . Rdto: 1.19 g, 76%.

Método b



Una suspensión de **29** (0.91 g, 0.68 mmol) en 15 ml de Et₂O se adiciona gota a gota sobre una disolución del compuesto **14**, (0.24 g, 0.78 mmol) en 15 ml de Et₂O enfriada a -60°C. La mezcla cambia de color hacia azul oscuro y después hacia violeta. Se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. Se lleva hasta sequedad quedando un residuo espumoso de color violeta, el cual se lava con 15 ml de hexano, y el sólido resultante se extrae con 10 ml de Et₂O, se filtra y se añade hexano hasta turbidez. Tras enfriar a -30°C se obtiene el compuesto **28** como cristales de color violeta. Rdto: 0.95 g, 89%.

Datos analíticos y espectroscópicos

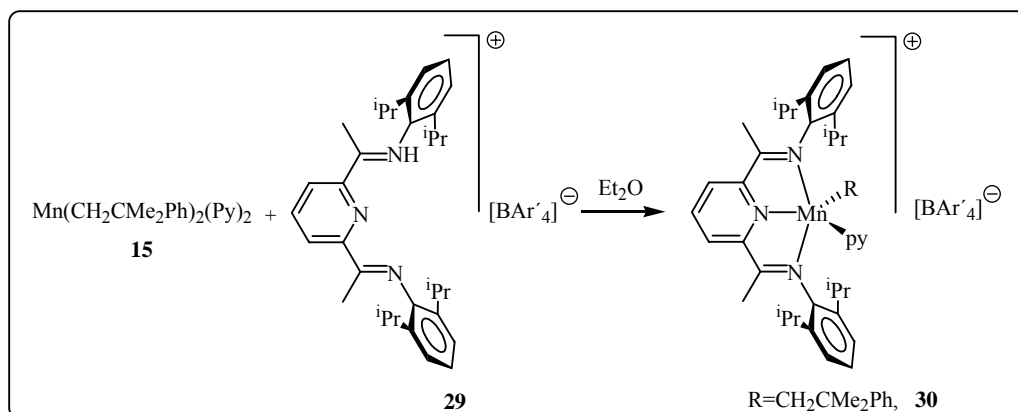
Cristales de color violeta.

Peso molecular: 1566.2 g/mol.

Análisis Calc.: C: (56.75), H: (4.57), N: (3.58), **Exp.:** C: 56.44, H: 4.41, N: 3.54

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1607, 1584, ν (Si-C) = 1279, ν (B-C) = 1280, 1129, 889

μ_{eff}: 5.81 m.B

Preparación de Mn(CH₂CMe₂Ph)(Py)(PydiImⁱPr)BAR'₄, 30

Sobre una disolución del compuesto **15**, (0.50 g, 1.05 mmol) en 15 ml de Et₂O enfriada a -60°C, se añade gota a gota una suspensión de **29** (1.345 g, 1 mmol) en 15 ml de Et₂O. La mezcla cambia de color hacia violeta y se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. Se lleva hasta sequedad y al residuo espumoso violeta se le añaden 15 ml de tolueno, se vuelve a evaporar, quedando un residuo sólido violeta que se lava con 10 ml de hexano. Ese sólido se extrae con 10 ml de Et₂O, se filtra y se añade hexano hasta turbidez. Tras enfriar a -10°C se obtiene el compuesto **30** como cristales de color violeta. Rdto: 0.62 g, 39%.

Datos analíticos y espectroscópicos

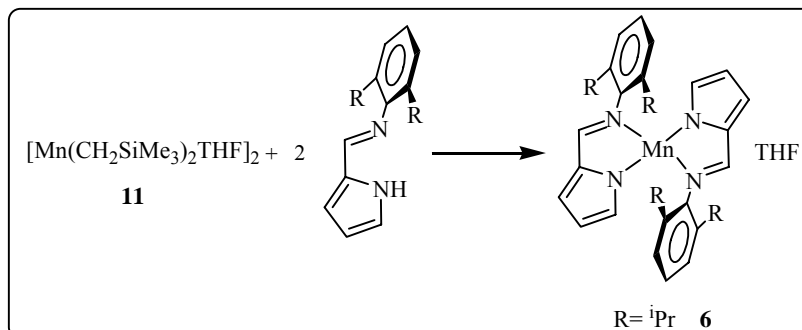
Cristales de color violeta.

Peso molecular: 1612.2 g/mol.

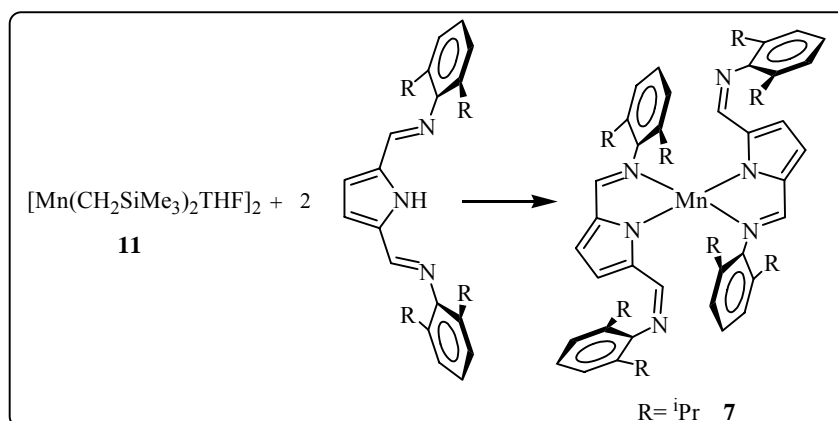
Análisis Calc.: C: (59.60), H: (4.56), N: (3.48), **Exp.:** C: 58.98, H: 4.53, N: 3.56

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1630, 1603, 1593, ν (B-C) = 1280, 1129, 885

μ_{eff} : 5.93 m.B

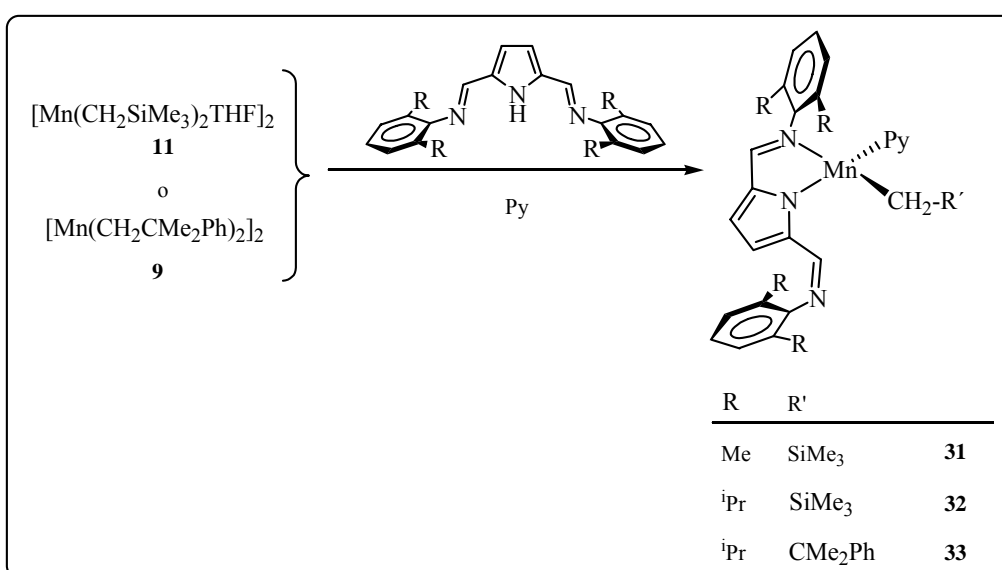
I.3.2.e.- Derivados alquílicos de Mn(II) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirroliloReacción del complejo **11** con HPirrIm(ⁱPr)

Una disolución del compuesto **11** (0.30 g, 1 mmol), en 25 ml de THF, enfriada a -50°C , se trata con una disolución del ligando PirrIm(ⁱPr) (0.25 g, 1 mmol) en 20 ml de THF. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 12 h a la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente al vacío y el residuo se extrae con 30 ml de éter de petróleo. Se filtra, se concentra y tras enfriar a -30°C , el compuesto **6** se aísla como un sólido cristalino de color amarillo. Rdto: 0.24 g, 38%.

Reacción del complejo **11** con HPirrdiIm(ⁱPr)

Se disuelven 0.45 g (1.5 mmol) del compuesto **11** en 25 ml de THF. Dicha disolución se enfría a -20°C y sobre ella se añade una disolución del ligando PirrIm(ⁱPr) (0.66 g, 1.5 mmol) en 15 ml de THF. La mezcla de color rojo oscuro se agita 5 min a dicha temperatura y 6 h a la temperatura ambiente. El disolvente se evapora hasta sequedad y el residuo resultante se extrae con éter de petróleo (2 x 15 ml), se filtra, se concentra y tras enfriar a -30°C , se aísla el compuesto **7** como un sólido cristalino de color rojo. Rdto: 0.57 g, 41 %.

Preparación de los derivados alquílicos 31-33



Preparación de Mn(PirrdiIm(Me))(CH₂SiMe₃)(Py), **31**

Se disuelven 0.30 g (1 mmol) del compuesto **11**, en 25 ml de THF y se tratan con 81 μl (1 mmol) de piridina seca a -60°C . La disolución de color amarillo brillante que resulta se agita 5 min a esta temperatura y sobre ella se adiciona una disolución del ligando PirrdiIm(Me) (0.33 g, 1 mmol) en 20 ml de THF, observándose un cambio de color hacia rojo oscuro. La agitación se mantiene durante 5 min a -60°C y 1 h a la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y se obtiene un

residuo de color rojo que se extrae con 30 ml de éter de petróleo y 5 ml de éter dietílico, aislándose el compuesto **31** en forma de un sólido de color rojo después de filtrar, concentrar, y enfriar a -10°C durante 12 h. Rdto: 0.26 g, 50%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido cristalino de color rojo.

Peso molecular: 549.7 g/mol.

Análisis Calc.: C: (67.74), H: (6.97), N: (10.19), **Exp.:** C: 67.71, H: 6.52, N: 10.58

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1622, 1596, 1555, ν (Si-C) = 1284, 856

μ_{eff} : 5.60 m.B

Preparación de Mn(PirrdiIm(ⁱPr))(CH₂SiMe₃)(Py), 32

El derivado **32** se obtiene mediante un procedimiento análogo al anterior, como cristales de color rojo. Rdto: 0.45 g, 69%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color rojo.

Peso molecular: 661.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (71.37), H: (8.47), N: (8.12), **Exp.:** C: 70.73, H: 8.76, N: 8.09

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1622, 1595, 1575, ν (Si-C) = 1237, 868

μ_{eff} : 5.81 m.B

Preparación de $Mn(PirrdiIm^iPr)(CH_2CMe_2Ph)(Py)$, 33

Se disuelven 0.41 g (1.27 mmol) del compuesto **9** en 10 ml de THF y se tratan con 205 μ l (2.54 mmol) de piridina seca a -60°C . La disolución de color rojo se agita 5 min a esta temperatura y se adiciona una disolución del ligando (0.52 g, 1.17 mmol) en 10 ml de THF, observándose un cambio de color hacia rojo más oscuro. La agitación se mantiene durante 5 min a -60°C y 30 min a la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente al vacío y el residuo de color rojo se extrae con 10 ml de hexano, se filtra, y tras enfriar a -10°C se obtiene el compuesto **33** como cristales de color rojo. Rdto: 0.45 g, 54%.

Datos analíticos y espectroscópicos

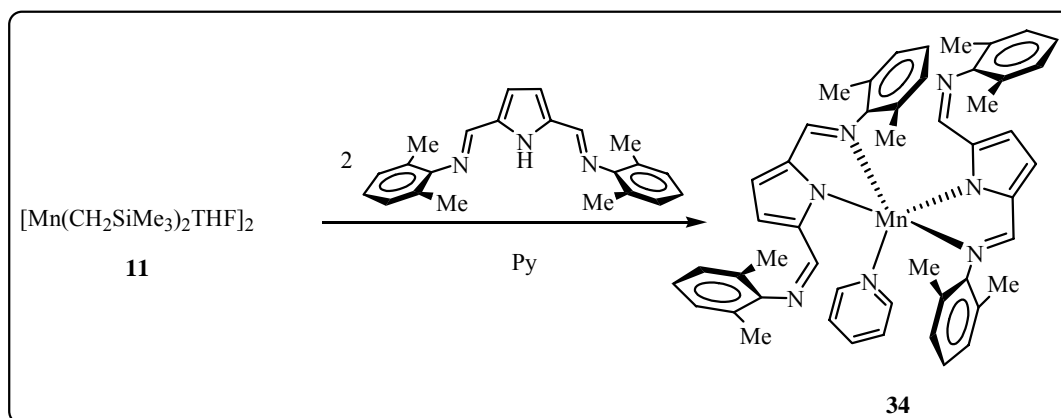
Cristales de color rojo.

Peso molecular: 707.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (76.35), H: (7.97), N: (7.91), **Exp.:** C: 75.86, H: 7.81, N: 7.77

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1614, 1593, 1568$

μ_{eff} : 5.70 m.B

Preparación de $Mn(PirrdiIm(Me))_2(Py)$, 34

Sobre una disolución del compuesto **11** (0.81 g, 2.7 mmol) en 40 ml de hexano, generada *in situ* y enfriada a -60°C, se añaden 0.22 ml (2.7 mmol) de piridina seca. A la mezcla anterior se adiciona una disolución del ligando PirrdiIm(Me) (0.89 g, 2.7 mmol) en 20 ml de hexano, observándose un cambio de color desde marrón hasta naranja. La agitación se mantiene 5 min a -60°C y 1 h a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se observa la aparición de un sólido blanco que se separa, y de la disolución resultante, tras concentrarla y enfriarla a -30°C, se obtiene el compuesto **34** como un sólido de color rojo, el cual se recrystaliza de una mezcla tolueno:hexano (1:1), aislándose el producto en forma de cristales de color rojo. Rdto: 0.92 g, 59%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color rojo.

Peso molecular: 790.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (74.41), H: (6.24), N: (12.40), **Exp.:** C: 74.86, H: 6.18, N: 12.60

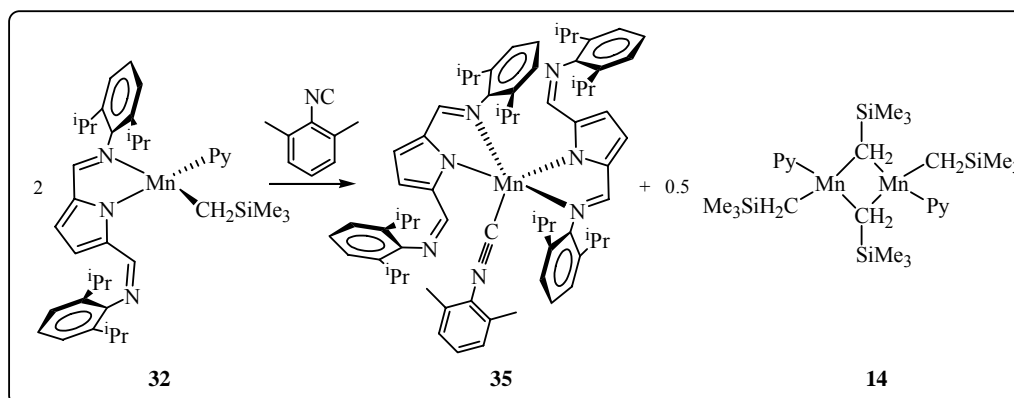
IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1622, 1595, 1568

μ_{eff} : 5.58 m.B

I.3.2.f.- Reactividad del complejo 32 frente al CO y al 2,6-dimetilfenilisonitrilo

Reacción con CO

Se suspenden 0.31 g (0.47 mmol) del compuesto **32**, en 15 ml de hexano. Esta suspensión se pasa a un Fisher-Porter y se carga con 3 atm de CO. Tras calentar toda la noche a 60°C, se deja que alcance la temperatura ambiente. En este momento se observa la aparición de un precipitado de color naranja, siendo la disolución de color rojo. Se registran los espectros IR tanto al sólido como a la disolución. En ambos casos se observa el compuesto de partida.

Reacción con (CNXy), [Xy= 2,6-Me₂-C₆H₃]. Preparación de 35

Sobre una suspensión de 0.33 g (0.5 mmol) del compuesto **32**, en 15 ml de hexano, se añade gota a gota una disolución de CNXy (0.06 g, 0.5 mmol) en 5 ml de hexano a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción cambia de rojo oscuro a naranja. La mezcla se agita 6 h a la temperatura ambiente, observándose precipitación de un sólido naranja. El espectro IR muestra que es compuesto de partida. De la disolución se aísla el derivado **35**, como cristales de color rojo oscuro. Rdto: 0.10 g, 18%. De las aguas madres siguientes se separa un sólido amarillo, que por IR resulta ser el complejo **14**.

Datos analíticos y espectroscópicos

Cristales de color rojo.

Peso molecular: 1067.4 g/mol.

Análisis Calc.: C: (77.64), H: (8.03), N: (9.19), **Exp.:** C: 77.67, H: 8.09, N: 8.80

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1617, 1591, 1568, ν (C≡N) = 2169

μ_{eff} : 5.70 m.B

I.3.3.- DETERMINACIÓN DEL MOMENTO MAGNÉTICO EFECTIVOa) Método Evans

Esta determinación se lleva a cabo mediante RMN. Se pesan de manera exacta entre 0.01 g y 0.02 g del compuesto en cuestión, y se disuelven en 0.6 ml de una mezcla C₆D₆/tolueno en una relación de 10/1, que se introduce en un tubo de RMN que previamente contiene un capilar sellado con una alícuota de la misma mezcla de disolventes. Se registra el espectro de RMN de ¹H y se calcula la diferencia de desplazamiento químico del tolueno dentro y fuera del capilar, para a continuación aplicar las siguientes fórmulas:

$$\chi_g = \frac{3 \cdot \Delta\nu \text{ (Hz)}}{4 \pi \cdot X \text{ (MHz)} \cdot 10^6 \cdot C \text{ (g/ml)}}$$

$$\chi_M = \chi_g \cdot P_m$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_M T \text{ (K)})^{1/2}$$

χ_g = susceptibilidad magnética por gramo (cm³/g)
 χ_M = susceptibilidad magnética molar (cm³/mol)
 $\Delta\nu$ (Hz) = diferencia de frecuencia del tolueno
 X = frecuencia del aparato (en MHz)
 C (g/ml) = concentración de la disolución de la muestra
 P_m = peso molecular (g/mol)
 T (K) = temperatura del experimento (Kelvin)
 μ_{eff} = momento magnético efectivo (m.B)

b) Balanza Magnética

La muestra finamente pulverizada se introduce en un tubo de vidrio de manera que la altura de la misma esté comprendida entre 2.5 y 3.5 cm. A continuación se coloca el tubo en la balanza y se introducen los siguientes datos: altura (mm) y peso de la muestra (g). Automáticamente se obtiene el valor de χ_g (cm³/g). Por sustitución de este valor en las fórmulas anteriores, obtenemos el valor de μ_{eff} (m.B).

Tabla 1: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Rdto (%)	COLOR	μ_{eff} (m.B)	IR ^b
	C	H	N				
MnCl ₂ (THF) ₂ , 1	-	-	-	84	Rosa pálido	6.06 ^d	ν (C-O) = 1036, 886
MnCl ₂ (PyIm(Me))(THF), 2	52.35 (52.96)	4.84 (5.43)	6.92 (6.86)	95	Amarillo	5.87 ^d	ν (C=N) = 1636, 1592 ν (C-O) = 1041, 894
MnCl ₂ (PyIm(ⁱ Pr)), 3	54.28 (55.12)	5.38 (5.65)	7.01 (7.14)	87	Amarillo	6.03 ^d	ν (C=N) = 1632, 1594
MnCl ₂ (PydiIm(Me)), 4	60.11 (60.62)	5.49 (5.49)	8.49 (8.48)	77	Naranja	5.97 ^d	ν (C=N) = 1630, 1588
MnCl ₂ (PydiIm(ⁱ Pr)), 5	64.59 (65.24)	7.04 (7.13)	6.97 (6.92)	83	Naranja	5.95 ^d	ν (C=N) = 1626, 1583
Mn(PirIm(ⁱ Pr)) ₂ (THF), 6	72.17 (72.01)	8.64 (7.95)	8.94 (8.84)	24	Amarillo	5.88 ^d	ν (C=N) = 1594, 1578 ν (C-O) = 1034, 879
Mn(PirrdiIm(ⁱ Pr)) ₂ , 7	76.45 (76.97)	8.29 (8.18)	8.87 (8.98)	41	Rojo	5.79 ^d	ν (C=N) = 1620, 1590, 1561
[Mn(CH ₂ SiMe ₃) ₂] _n , 8	(41.89)	(9.67)	-----	40	Naranja	-	-

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c en disol. (M. Evans). ^d en sólido (Balanza)

Tabla 2: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Rdto (%)	COLOR	μ_{eff} (m.B)	IR ^b
	C	H	N				
$\text{Mn}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_4$, 9	74.03 (74.76)	7.92 (8.01)	----- -----	53	Amarillo pálido	3.00 ^c	$\nu(\text{C}=\text{C}) = 1596, 1574$ $\nu(\text{CH}) = 2788, 2716$
$\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, 10	- (70.89)	- (5.95)	----- -----	17	Amarillo pálido	-	$\nu(\text{C}=\text{C}) = 1592$
$[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}]_2$, 11	47.27 (47.81)	9.58 (10.03)	----- -----	94	Naranja	5.30 ^c	$\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1237, 824$ $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1029, 864$
$[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{THF}]_2$, 12	- (69.90)	- (7.17)	----- -----	38	Naranja	5.21 ^c	$\nu(\text{C}-\text{O}) = 1020, 863$
$[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{Cl})\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]_2$, 13	43.40 (42.80)	5.85 (5.51)	----- -----	75	Transparente	5.83 ^c	$\nu(\text{C}-\text{O}) = 1024, 879$
$[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Py}]_2$, 14	50.31 (50.62)	8.59 (8.82)	4.49 (4.54)	61	Naranja	5.30 ^c	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1600$ $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1235, 816$
$\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{Py})_2$, 15	74.44 (75.14)	7.54 (7.57)	5.55 (5.84)	43	Rojo	5.94 ^c	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1595$
$\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Bipy})$, 16	55.40 (56.07)	7.47 (7.84)	7.50 (7.27)	65	Azul oscuro	5.75 ^d	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1596, 1573$ $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1237, 855$

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm^{-1} . ^c en disol. (M. Evans). ^d en sólido (Balanza)

Tabla 3: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Rdto (%)	COLOR	μ_{eff} (m.B)	IR ^b
	C	H	N				
Mn(CH ₂ CMe ₂ Ph) ₂ (Bipy) ₂ , 17	75.42 (75.45)	6.91 (7.18)	6.00 (5.87)	63	Azul oscuro	5.98 ^c	ν (C=C) = 1596, 1573
Mn ₄ O ₂ (CH ₂ SiMe ₃) ₆ (Bipy) ₂ , 18	47.69 (48.60)	7.37 (7.60)	5.25 (5.15)	49	Marrón oscuro	1.60 ^c	ν (C=N) = 1597, 1567 ν (Si-C) = 1233, 844
Mn(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (PydiIm(Pr)), 19	69.26 (69.25)	9.21 (9.21)	5.66 (5.91)	61	Azul oscuro	5.81 ^c	ν (C=N) = 1624, 1587 ν (Si-C) = 1260, 871
Mn(CH ₂ CMe ₂ Ph) (4-CH ₂ CMe ₂ Ph) ₂ PydiIm(Pr), 20	75.42 (75.45)	6.91 (7.18)	6.00 (5.87)	67	Púrpura	4.70 ^c	ν (C=N) = 1640, 1589
Mn(CH ₂ Ph)(4-CH ₂ Ph) ₂ PydiIm(Pr), 21	78.52 (79.77)	7.99 (8.49)	5.84 (5.90)	67	Púrpura	4.70 ^c	ν (C=N) = 1588, 1566
Mn(CH ₂ SiMe ₃)(4-CH ₂ SiMe ₃) ₂ PydiIm(Pr), 24	68.82 (69.35)	9.44 (9.08)	5.93 (5.92)	29	Púrpura	4.72 ^c	ν (C=N) = 1625, 1596 ν (Si-C) = 1250, 852
[Mn(Bipy) ₃] ²⁺ [BAr ⁻] ₄ , 26	50.21 (50.18)	2.20 (2.15)	3.82 (3.74)	70	Transparente	6.05 ^c	ν (C=N) = 1605, 1578 ν (B-C) = 1277, 1122, 888
[HBipy] ⁺ [BAr ⁻] ₄ , 27	-	-	-	73	Naranja pálido	-	ν (C=N) = 1633, 1606 ν (B-C) = 1279, 1120, 888

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c en disol. (M. Evans). ^d en sólido (Balanza)

Tabla 4: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a C H N	Rdto (%)	COLOR	μ_{eff} (m.B)	IR ^b
Mn(CH ₂ SiMe ₃ (Py)(Pydilm(Pr)) BAR ₄ , 28	56.44 4.41 3.54 (56.75) (4.57) (3.58)	89	Violeta	5.81 ^d	ν (C=N) = 1607, 1584, ν (Si-C) = 1279, ν (B-C) = 1280, 1129, 889
[HPydlm(Pr)] ⁺ [BAR ₄] ⁻ , 29	58.04 4.00 3.13 (58.00) (4.19) (3.12)	75	Amarillo	-	ν (C=N) = 1637, 1611, 1589 ν (B-C) = 1277, 1127, 890
Mn(CH ₂ CM ₂ Ph)(Py)(Pydilm(Pr)) BAR ₄ , 30	58.98 4.53 3.56 (59.60) (4.56) (3.48)	39	Violeta	5.93 ^d	ν (C=N) = 1630, 1603, 1593 ν (B-C) = 1280, 1129, 885
Mn(Pirrdilm(Me))(CH ₂ SiMe ₃ (Py)), 31	67.71 6.52 10.58 (67.74) (6.97) (10.19)	50	Rojo	5.60 ^d	ν (C=N) = 1622, 1596, 1555 ν (Si-C) = 1284, 856
Mn(Pirrdilm(Pr))(CH ₂ SiMe ₃ (Py)), 32	70.73 8.76 8.09 (71.37) (8.47) (8.12)	69	Rojo	5.81 ^d	ν (C=N) = 1622, 1595, 1575 ν (Si-C) = 1237, 868
Mn(Pirrdilm(Pr))(CH ₂ CM ₂ Ph)(Py), 33	75.86 7.81 7.77 (76.35) (7.97) (7.91)	54	Rojo	5.70 ^e	ν (C=N) = 1614, 1593, 1568
Mn(Pirrdilm(Me)) ₂ (Py), 34	74.86 6.18 12.60 (74.41) (6.24) (12.40)	59	Rojo	5.58 ^d	ν (C=N) = 1622, 1595, 1568
Mn(Pirrdilm(Pr)) ₂ (CNXy), 35	77.67 8.09 8.80 (77.64) (8.03) (9.19)	18	Rojo	5.70 ^e	ν (C=N) = 1617, 1591, 1568 ν (C≡N) = 2169

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c en disol. (M. Evans). ^d en sólido (Balanza)

CAPÍTULO II
CATALIZADORES DE Cr(III) PARA LA
POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

II.1.- INTRODUCCIÓN

- 1.- Catalizadores de Cr que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo**
- 2.- Catalizadores de Cr sin ligandos ciclopentadienilo**
- 3.- Reacciones de trimerización y oligomerización selectiva de olefinas**

II.1.-INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en la Introducción General, los catalizadores heterogéneos basados en Cr como el catalizador *Phillips* ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$), patentado en 1958 por **Hogan** y **Banks**^{1, 2} o el de *Union Carbide*³ ($\text{CrCp}_2/\text{SiO}_2$), producen la tercera parte de polietileno que se consume en el mundo. Ambos tipos de catalizadores presentan la característica inusual de que su activación no precisa cocatalizador. En el caso del catalizador Phillips, el CrO_3 reacciona con los grupos hidroxilo superficiales de la sílice, originando grupos cromato o dicromato, los cuales se reducen a Cr(II) al ser tratados con etileno. Se cree que el catalizador de Union Carbide presenta grupos CpCr enlazados a la superficie del soporte. A pesar del ingente esfuerzo investigador desarrollado por numerosos grupos desde hace más de cuarenta años, los mecanismos por los que actúan ambos catalizadores no han sido establecidos con seguridad, debido a la dificultad que estos sistemas

¹ J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), US-A 2825721, **1958**, [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 8621h).

² J. P. Hogan, *J. Poly. Sci. A.*, **1970**, 8, 2637.

³ a) F. J. Karol, G. L. Karapinka, C. Wu, A. W. R. Dow, N. Johnson, W.L. Carrick, *J. Polim. Sci., Part. A*, **1972**, 2621; b) G. L. Karapinka, US 3709853, **1973**.

heterogéneos plantean para su estudio.⁴ Como en el caso de los catalizadores de Ziegler-Natta, el estudio de los catalizadores homogéneos modelo puede contribuir de manera decisiva a la comprensión de estos sistemas, así como al desarrollo de nuevos catalizadores con propiedades bien definidas. Sin embargo, el estudio de estos catalizadores homogéneos no se encuentra exento de dificultades, debidas principalmente a su naturaleza paramagnética.

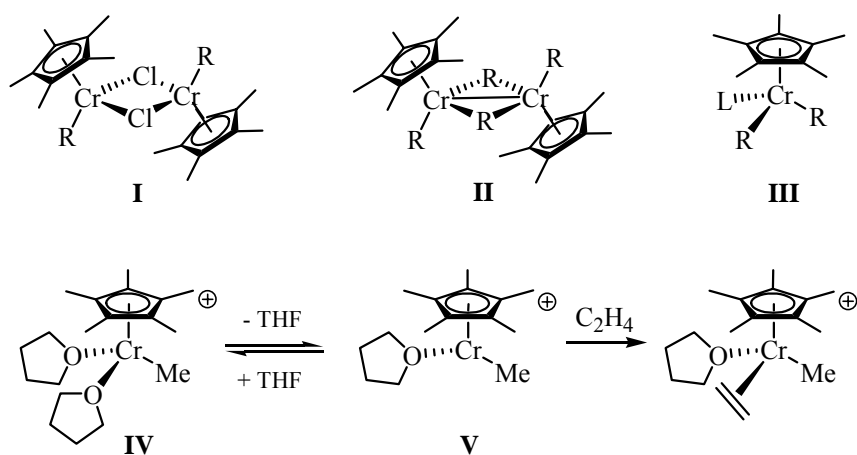
1.- CATALIZADORES DE Cr QUE CONTIENEN LIGANDOS CICLOPENTADIENILO.

Los complejos ciclopentadienílicos de cromo constituyen los primeros ejemplos de catalizadores homogéneos de polimerización basados en este elemento. Estos complejos constituyen el mejor modelo del catalizador heterogéneo desarrollado por Dow Chemicals, ya que se cree que éste contiene unidades CpCr enlazadas a la superficie de la sílice que le sirve de soporte. **Theopold** ha descrito la síntesis de los alquilos binucleares **I** y **II**, así como de compuestos mononucleares que contienen un grupo donador adicional, representados de manera genérica por la estructura **III**.⁵ Por lo general, los compuestos del tipo **I** y **II** no polimerizan el etileno, o presentan una actividad catalítica muy baja.⁶ Sin embargo, el derivado catiónico **IV** polimeriza el etileno en ausencia de cocatalizador, aunque con actividad baja. La adición de THF ejerce un efecto inhibitorio sobre la reacción de polimerización, lo cual indica que el complejo **IV** se encuentra en equilibrio con pequeñas cantidades de la especie **V**. En esta última molécula, el centro metálico presenta un número de coordinación 5 (considerando que el ligando Cp ocupa tres posiciones), y presenta por tanto una vacante disponible para la fijación del monómero (Esquema II.1.1).

⁴ E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina., *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 115.

⁵ K. H. Theopold, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 26.

⁶ a) K. H. Theopold, R. A. Heintz, B. J. Thomas, *Adv. Chem. Ser.*, **1992**, 591; b) K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 15.

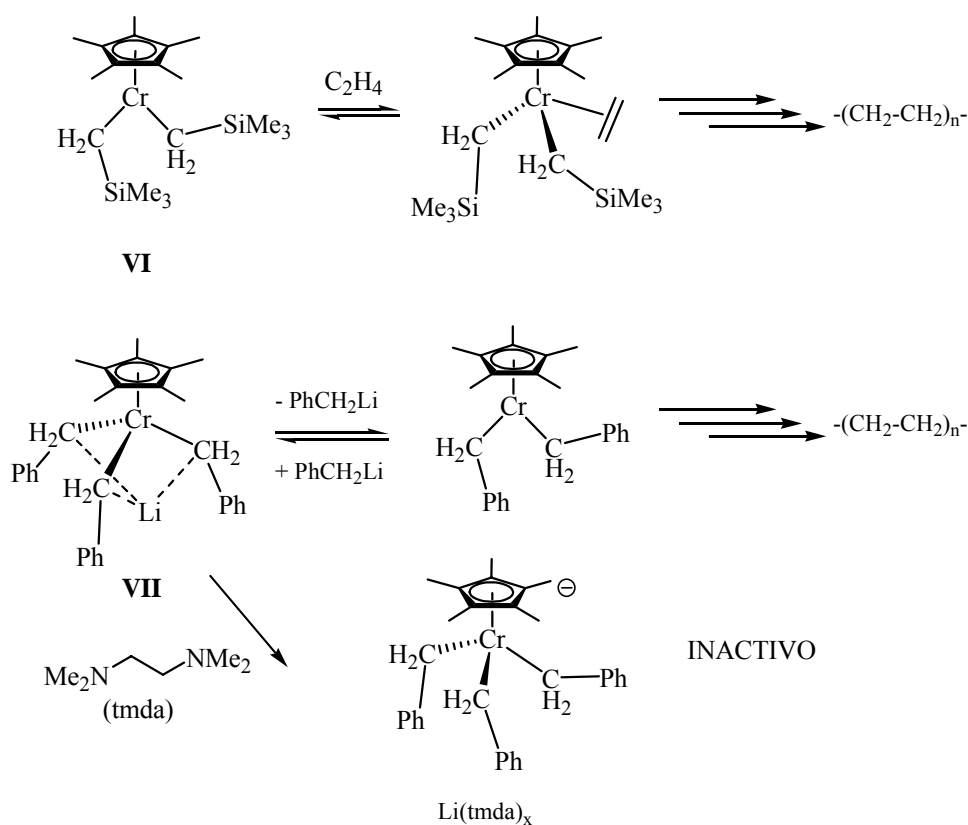


Esquema II.1.1

La existencia de carga positiva no es un requisito imprescindible para que el sistema sea activo. Así, el dialquilo **VI** es un catalizador más activo, y polimeriza etileno incluso a -42°C . Este complejo, formalmente pentacoordinado, es estable merced al considerable impedimento estérico de los dos grupos trimetilsililmetilo, que impide la formación de un dímero del tipo **II**. Aunque no ha sido caracterizado estructuralmente, su momento magnético en estado sólido, 3.9 m.B., resulta compatible con una estructura monómera.⁷ Así pues, la insaturación coordinativa constituye una característica necesaria para que los complejos de Cr presenten actividad catalítica. Aunque el derivado aniónico **VII** presenta un entorno de coordinación saturado, resulta ser activo debido a que experimenta la disociación reversible de LiR . Por tanto, no resulta sorprendente que su actividad desaparezca cuando el catión Li^+ se retira mediante un ligando apropiado, como la tmda.⁸ (Esquema II.1.2).

⁷ R. A. Heintz, S. Leelasubcharoen, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5477.

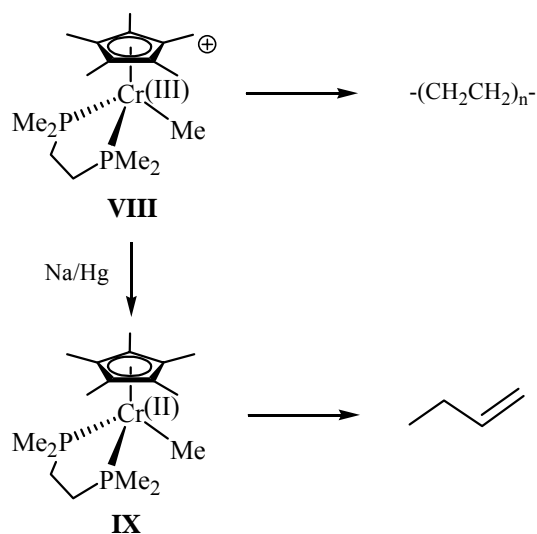
⁸ G. Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1995**, *14*, 738.



Esquema II.1.2

Uno de los aspectos más controvertidos del mecanismo asociado a los catalizadores industriales de polimerización basados en cromo es el que se refiere al estado de oxidación del centro metálico a lo largo del proceso. Como se ha mencionado con anterioridad, se sabe que el tratamiento preliminar del catalizador Phillips con etileno causa la reducción de la mayor parte de los centros de Cr(VI) a Cr(II). Sin embargo, los estudios realizados por Theopold con complejos de ciclopentadienilcromo apuntan al estado trivalente más que al divalente como el más probable para la especie activa. Por ejemplo, aunque los complejos **VIII** y **IX** presentan características muy similares, tan sólo el primero cataliza la polimerización del etileno (bajo condiciones enérgicas, que permiten la apertura del quelato), en tanto que el segundo (Cr(II)), sólo efectúa una

reacción de dimerización⁹ (Esquema II.1.3). Otros complejos de Cr(II), como los dialquilo [Cp*Cr(μ -R)]₂ son catalíticamente inactivos.¹⁰



Esquema II.1.3

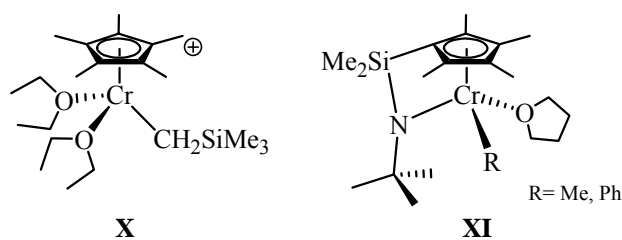
Una de las características de los catalizadores heterogéneos de cromo es su escasa reactividad frente a las α -olefinas, como p.ej. el hexeno. Los catalizadores homogéneos de cromo también presentan esta propiedad. Así, por ejemplo, el complejo catiónico **X** polimeriza el etileno de manera selectiva en presencia de 1-hexeno.¹¹ Con objeto de lograr la copolimerización del etileno con α -olefinas, se ha sintetizado el catalizador **XI**, cuya molécula es similar a la de los conocidos catalizadores "de geometría constreñida" de los elementos del grupo 4, los cuales constituyen excelentes catalizadores de copolimerización. Sin embargo, el complejo **XI** sólo cataliza la homopolimerización del etileno, incluso cuando se usa 1-hexeno como disolvente.¹²

⁹ B. S. Thomas, S. K. Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendingler, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893.

¹⁰ R. A. Heintz, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Eur. J.* **1994**, *116*, 11387.

¹¹ P. A. White, J. Calabrese, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5473.

¹² Y. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5284.

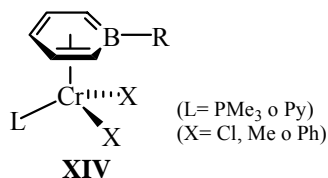
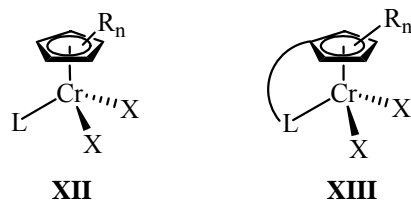


Aunque la actividad catalítica de los sistemas mencionados hasta aquí son por lo general bajas o moderadas, ello es probablemente consecuencia de la descomposición del catalizador por las trazas de impurezas presentes en el aporte de etileno. Los cocatalizadores, como el MAO u otros complejos organoaluminicos, ejercen un efecto protector que incrementa de manera notable la eficacia de los catalizadores. Se han ensayado diversos tipos de complejos que contienen un ligando de tipo Cp y un grupo donador adicional, el cual puede ser un ligando monodentado clásico, o bien un grupo donador conectado al ligando Cp, como se muestra en las estructuras **XII** y **XIII**, respectivamente. Entre los complejos del primer grupo se pueden mencionar complejos que contienen ligandos pirazol o fosfina¹³, o carbeno heterocíclico.¹⁴ En presencia de MAO, los complejos **XII** presentan actividades catalíticas moderadas o bajas. Los complejos de boratabenceno **XIV**, formalmente análogos a los catalizadores de tipo **XII**, fueron desarrollados por **Bazan**. Éstos pueden ser activados con ácidos de Lewis como el $B(C_6F_5)_3$ o las sales de tritilo, pero en presencia de MAO polimerizan el etileno con actividad muy superior, hasta 5000 Kg/mol·h·bar.¹⁵

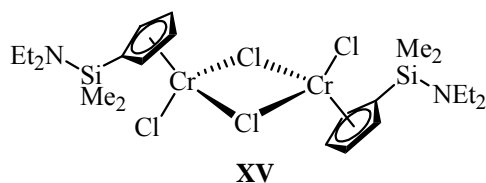
¹³ a) R. Rojas, M. Valderrama, M. T. Garland, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 293; b) G. C. Bazán, J. S. Rodgers, C. F. Fang, *Organometallics*, **2001**, 20, 2059.

¹⁴ A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Hurst, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **2000**, 19, 388.

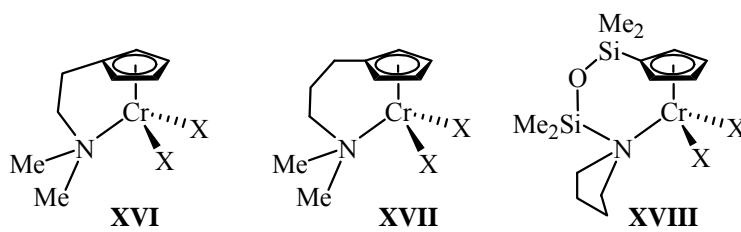
¹⁵ J. S. Rodgers, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics*, **2000**, 19, 3948.



En el estudio de la influencia de los factores estructurales sobre la actividad de los catalizadores, **Jolly** ha mostrado que los catalizadores del tipo **XIII** resultan ser más activos que los del tipo **XII**, si bien la longitud del puente que conecta al grupo donador no tiene una incidencia importante sobre la actividad catalítica. Así, por ejemplo, el complejo **XV**, en el que el grupo donador NEt₂ no se coordina al centro metálico, es apreciablemente menos activo que los derivados **XVI–XVIII**, en los que sí se da dicha

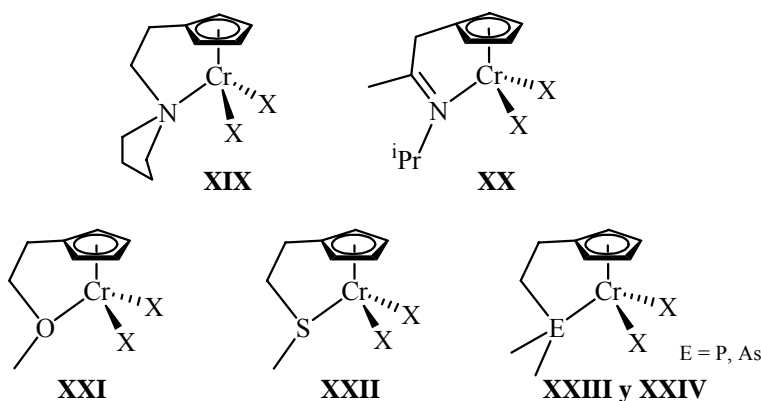


Actividad - 100 Kg/mol·h·bar



Actividad - 800 Kg/mol·h·bar

interacción. El análisis teórico de las características de estos catalizadores mediante métodos DFT sugiere que la presencia del grupo donador es necesaria para mantener una actividad catalítica elevada, aunque la naturaleza y características de dicho grupo ejerce escasa influencia sobre la barrera de energía asociada a la inserción del monómero.¹⁶ Así, los complejos **XVI**, **XIX** y **XX**, que presentan diversos grupos donadores nitrogenados, presentan actividades catalíticas similares y dan lugar a polietilenos no ramificados de peso molecular parecido ($M_w \approx 10^6$). Sin embargo, la sustitución del nitrógeno por otros átomos donadores tiene un efecto profundo sobre la naturaleza del producto. Por ejemplo, el complejo **XXI**, que contiene una función metoxi, origina polietileno de alto peso molecular ($M_w \approx 4.7 \times 10^6$), pero los grupos donadores más blandos basados en S¹⁷ (**XXII**) y P o As (**XXIII** y **XXIV**, respectivamente),¹⁸ originan polietilenos de bajo peso molecular u oligómeros.



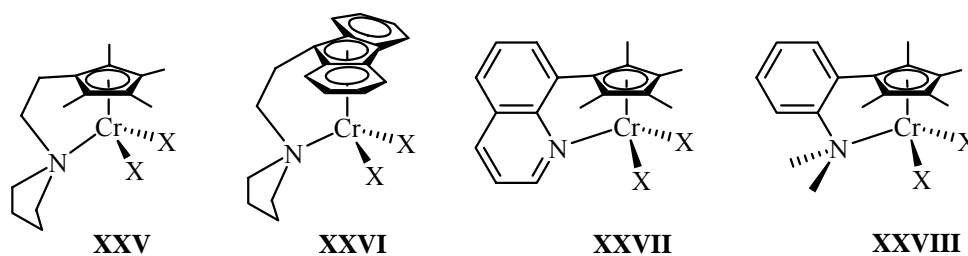
La sustitución del fragmento ciclopentadienílico con grupos sustituyentes aporta una mayor estabilidad a la molécula del complejo. Por ejemplo, la sustitución del grupo C_5H_4 de fragmentos ciclopentadienilo permetilados, indenilos o fluorenilos, conduce algunos de los catalizadores de Cr más activos, como por ejemplo, los complejos **XXV** y **XXVI**, preparados por Jolly¹⁷, o los derivados **XXVII** y **XXVIII** los cuales se

¹⁶ V. R. Jensen, K. Angermund, P. W. Jolly, K. J. Børve, *Organometallics*, **2001**, *19*, 403.

¹⁷ A. Döhring, J. Gohre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **2000**, *19*, 388.

¹⁸ A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2234.

caracterizan por un esqueleto sumamente rígido.¹⁹ Algunos de estos compuestos son activos en la copolimerización u homopolimerización de α -olefinas, una característica poco frecuente entre los catalizadores de Cr. El mayor grado de protección estérica que aportan los ligandos Cp más voluminosos facilita además el aislamiento de derivados organometálicos de tipo alquílico, tanto neutros como catiónicos. Estos complejos organometálicos pueden ser usados a su vez como precursores catalíticos, pero precisan ser activados con MAO u otros cocatalizadores, del mismo modo que los complejos halogenados más sencillos.



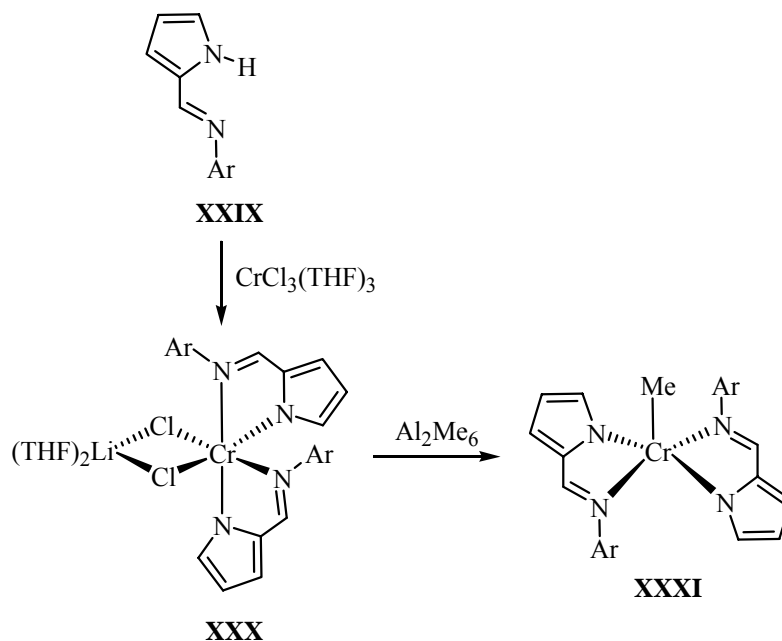
2.-CATAZADORES DE Cr SIN LIGANDOS CICLOPENTADIENILO.

Durante los últimos años se han descrito numerosos sistemas catalíticos basados en Cr que incorporan ligandos polidentados clásicos. En su mayor parte, estos catalizadores adquieren actividad catalítica en presencia de MAO, clorodietilaluminio u otros cocatalizadores, y originan polietilenos lineales, con distribuciones de pesos moleculares anchas.²⁰ Estos polímeros suelen ser muy insolubles, lo cual dificulta con frecuencia su análisis por GPC. Varios ejemplos de este tipo de catalizadores se basan en el uso de ligandos bidentados. Por su relación con el contenido de la presente Memoria, conviene destacar en primer lugar los catalizadores basados en los ligandos 2-imidoilpirrolilo **XXIX**. (Esquema II.1.4). A pesar de que el ligando utilizado contiene el voluminoso grupo 2,6-diisopropilfenilo, la reacción de su sal de litio con $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ transcurre con incorporación de dos unidades del quelato, aunque sólo un ligando cloruro

¹⁹ M. Enders, P. Fernández, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics*, **2001**, 20, 5005.

²⁰ V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.

es desplazado. Por reacción del complejo aniónico resultante, **XXX**, con trimetilaluminio se obtiene el derivado metílico **XXXI**, el cual presenta una vacante de coordinación. Ambos complejos, **XXX** y **XXXI** polimerizan etileno en presencia de clordietilaluminio, con actividades moderadas (70 Kg/mol·h·bar), y resultan menos activos cuando se usa MAO como cocatalizador (3-5 Kg/mol·h·bar).²¹



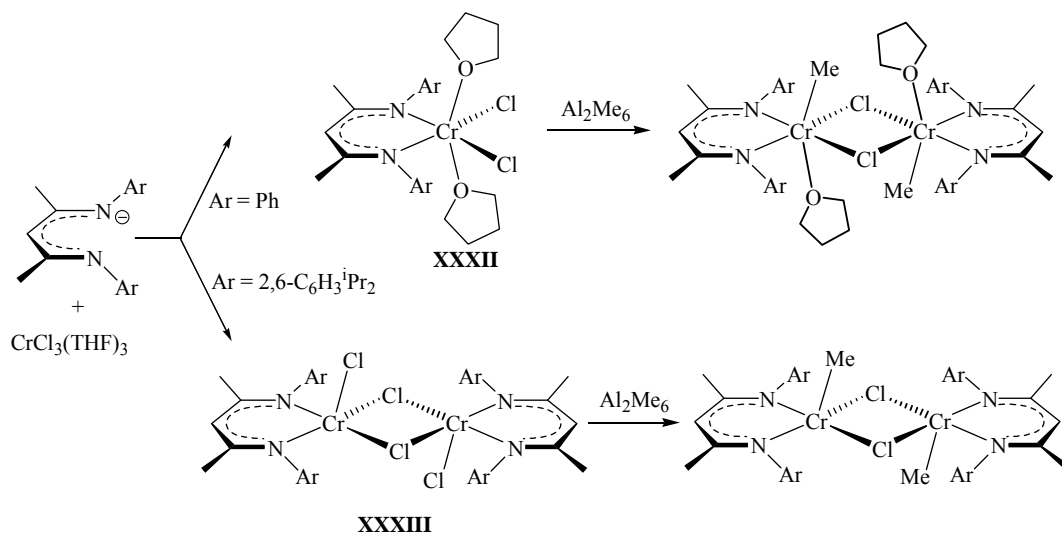
Esquema II.1.4

La actividad catalítica de los complejos de Cr con ligandos de tipo β -cetoiminato ha sido objeto de varios estudios. A diferencia de los ligandos 2-imidopirrolilo antes mencionados, la reacción del $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ con β -cetoiminato de litio conduce a la formación selectiva de complejos monoquelatados. El grupo de **Theopold** ha estudiado los derivados del ligando menos voluminoso, que presenta sustituyentes fenilo en los átomos de nitrógeno donadores.²² Este ligando da origen a productos mononucleares, en

²¹ V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 4017.

²² a) W. K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4541; b) L. A. Mc Adams, W. K. Kim, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, **2002**, *21*, 952.

los que dos moléculas de disolvente (THF) completan el entorno de coordinación del cromo (**XXXII**). Al aumentar el impedimento estérico del ligando con grupos 2,6-diisopropilfenilo, el grupo de **Gibson** ha aislado un complejo libre de disolvente, **XXXIII**, en la cual se alcanza el número de coordinación 5 merced a la formación de puentes de haluro.²³ (Esquema II.1.5).



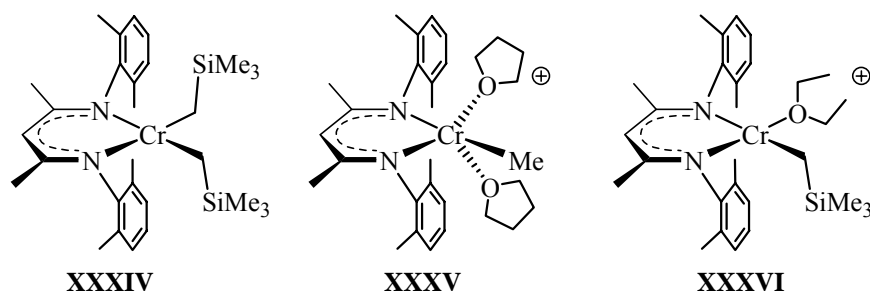
Esquema II.1.5

Los complejos **XXXII** y **XXXIII** son el punto de partida para la preparación de un amplio grupo de derivados en los que los átomos de cloro son sustituidos por ligandos carboxilato, acetilacetato, o alquilo. La actividad catalítica de los complejos que presentan mayor impedimento estérico es moderada, pero algo mayor que la de los derivados que presentan sustituyentes fenilo, menos voluminosos. Por otra parte, Theopold ha investigado asimismo el uso de un ligando que contiene sustituyentes 2,6-dimetilfenilo, de tamaño intermedio a los anteriores, preparando derivados organometálicos neutros y catiónicos del mismo.²⁴ Es interesante constatar que ni el

²³ V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1895.

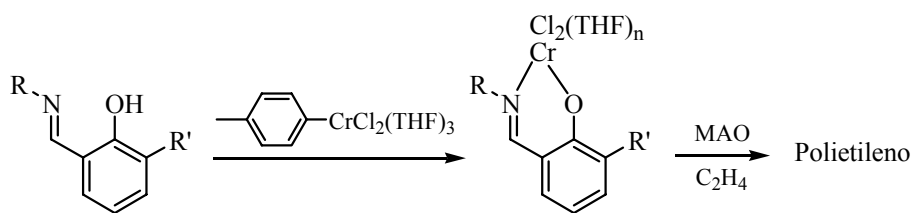
²⁴ L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1082.

derivado neutro **XXXIV** ni el catiónico **XXXV** presentan actividad catalítica por sí mismos, a pesar de su analogía con los compuestos $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ y $\text{Cp}^*\text{CrMe}(\text{THF})_2^+$, que como se vio en la sección anterior, constituyen catalizadores de un solo componente para la polimerización de etileno. No obstante, la protonación del complejo **XXXIV** permite obtener el complejo catiónico **XXXVI**, el cual polimeriza el etileno con una actividad moderada ($22 \text{ Kg/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$).



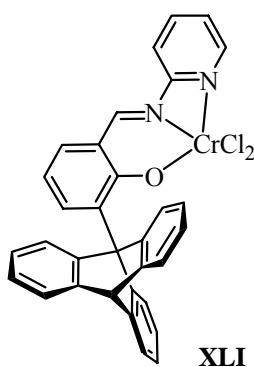
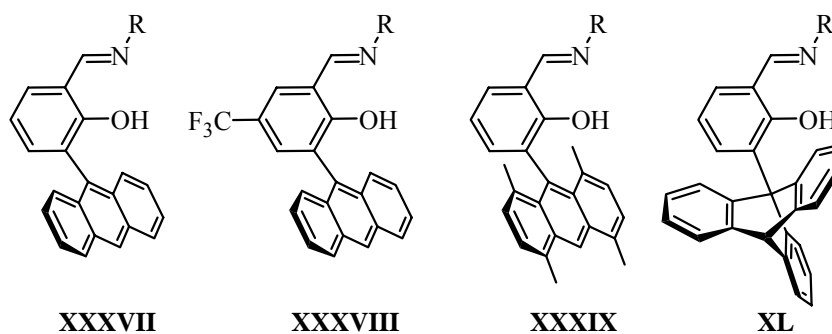
Junto con los ligandos bidentados 2-imidopirrol y β -cetoiminato, resulta de interés mencionar los de tipo salicilaldiminato. La reacción del $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ con dos equivalentes de las sales de litio de este tipo de ligando conduce a la formación de complejos doblemente quelatados, los cuales presentan niveles de actividad moderados o bajos.²⁵ Sin embargo, la reacción de neutralización que se muestra a continuación (Esquema II.1.6), constituye un método de síntesis más versátil, que permite la incorporación selectiva de un sólo ligando a la esfera de coordinación del metal. Este procedimiento permite asimismo la generación del catalizador "*in situ*", facilitando con ello de manera considerable el ensayo sistemático de una amplia colección de ligandos caracterizados por distintas propiedades electrónicas y estereospaciales.

²⁵ V. C. Gibson, S. Mastroianni, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 1969.



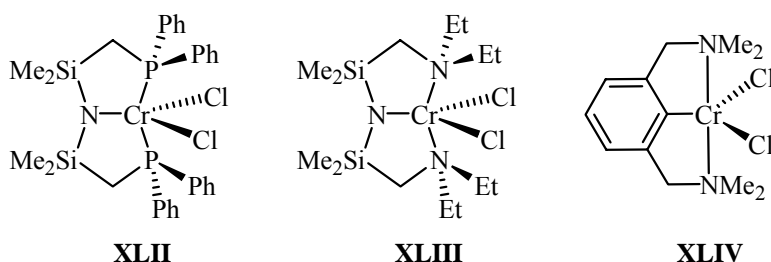
Esquema II.1.6

De esta manera, se ha encontrado que los ligandos del tipo **XXXVII**, que presenta un voluminoso sustituyente antracénilo en la posición 2 del anillo aromático, y grupos alquilo relativamente pequeños en el nitrógeno imínico, dan origen a sistemas catalíticos muy activos. La modificación de la estructura de dicho ligando con distintos sustituyentes tiene efectos importantes, pero difíciles de racionalizar. De manera sorprendente, los sistemas que derivan de los ligandos **XXXVIII** o **XXXIX** dan lugar a actividades mucho más bajas o incluso nulas.



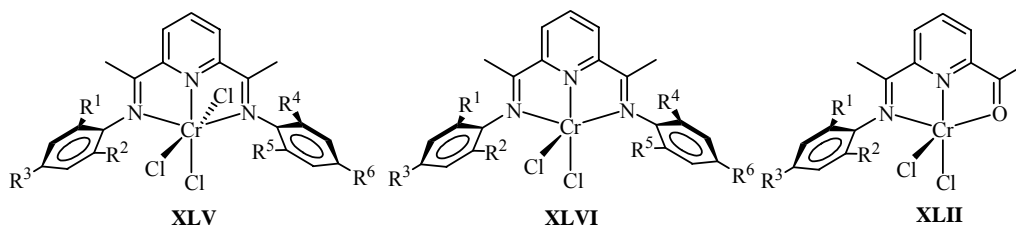
Ésta es también la situación en el derivado de tritilo **XL**, pero en el caso específico en el que el sustituyente imínico R es un grupo 2-piridilo se observa un aumento espectacular de la actividad catalítica. El correspondiente complejo de cromo, **XLI**, ha sido aislado y ensayado de manera independiente, alcanzando una actividad de 7000 Kg/mol·h·bar, comparable con la de los derivados ciclopentadienílicos más activos. El polietileno producido por este catalizador es de bajo peso molecular ($M_w \approx 1200$), en tanto que los polímeros obtenidos con los quelatos **XXXVII** presentan pesos moleculares altos o muy altos.

Los catalizadores de cromo que incorporan ligandos tridentados son relativamente frecuentes. Varios complejos de este tipo incorporan ligandos tridentados planos, de tipo aniónico, conocidos a veces como ligandos "pinza", como p.ej., los complejos **XLII–XLIV**, descritos en la bibliografía de patentes.²⁰ Estos complejos presentan actividades medias o altas, siendo mayor la del derivado fosforado **XLII**, 500 Kg/mol·h·bar.



El descubrimiento de los catalizadores de Fe(II) y Co(II) con ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina ha impulsado el estudio de los complejos análogos de Cr. Dichos ligandos reaccionan con $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ o CrCl_2 , respectivamente, originando los correspondientes complejos de Cr(III) o Cr(II), aunque los segundos son difíciles de aislar en estado puro, debido a su tendencia a oxidarse en presencia de trazas de aire. Los complejos de Cr(III) presentan la esperada geometría octaédrica (**XLV**), y los de Cr(II) de tipo pirámide cuadrada (**XLVI**). **Esteruelas** y col. han mostrado que la activación de los complejos de tipo **XLV** con MAO constituye un proceso lento, por lo que los mejores resultados se obtienen cuando el precursor es sometido a un tratamiento previo con el

cocatalizador durante 30-60 min.²⁶ Los catalizadores obtenidos de esta manera presentan actividades moderadas o altas (hasta 2500 Kg/mol·h·bar en el caso del complejo con Ar = mesitilo), y dan origen a polietilenos lineales con pesos moleculares comprendidos entre 16.000 y 250.000. También los complejos de Cr(II) **XLVI** resultan ser activos tras un pretratamiento similar con MAO, pero su actividad es algo menor que la de los derivados de Cr(III), lo que sugiere que la etapa de activación de estos últimos no implica necesariamente la reducción del centro metálico a Cr(II). En una publicación reciente, **Small**²⁷ y col. se confirma que los sistemas formados por los catalizadores de Cr(III) **XLV** o Cr(II) **XLVI** con MMAO presentan actividades muy elevadas, aunque el peso molecular de los productos obtenidos es generalmente menor que el de los catalizadores descritos por Esteruelas. Asimismo, se investigan los complejos mixtos NNO de tipo **XLVII**, los cuales son menos activos, pero originan polímeros de mayor peso molecular.



Siguiendo esta línea de investigación, se han descrito otros complejos de Cr que contienen ligandos tridentados que presentan un anillo central de piridina, flanqueado por sendos grupos donadores. Entre otros ejemplos cabría citar aquellos en los que dichos grupos donadores son de tipo oxazolona²⁸, **XLVIII**, o carbeno imidazólico²⁹, **XLIX**. Estos últimos catalizan la oligomerización del etileno, dando lugar a mezclas de α -olefinas con una distribución de Schulz-Flory. Los grupos sustituyentes R ejercen una influencia muy importante sobre la actividad. Empleando MAO como cocatalizador, el derivado con 2,6-diisopropilfenilo da lugar a actividades de hasta 40.000 Kg/mol·h·bar, comparable

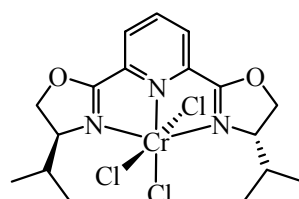
²⁶ M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics*, **2003**, *22*, 395.

²⁷ B. L. Small, M. J. Carney, D. M. Holman, C. E. O'Rourke, J. A. Halfen, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4375.

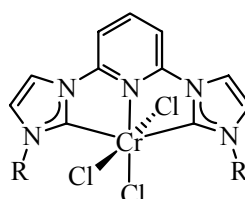
²⁸ M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, *New J. Chem.*, **2002**, *11*, 1542.

²⁹ D. S. McGuiness, V. C. Gibson, D. F. Wass, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12716.

con la de los catalizadores de Fe con ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina, en tanto que los complejos con R = ⁱPr y adamantilo son mucho menos activos.

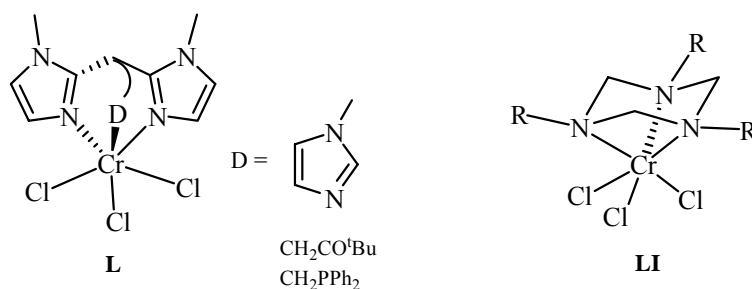


XLVIII



XLIX

Junto con los anteriores ligandos tridentados planos, de coordinación meridional, se han estudiado varios ejemplos de catalizadores basados en ligandos tridentados de tipo trípode, cuya coordinación es facial. Entre ellos se podrían citar el complejo de tris(imidazolil)metano **L**³⁰, el cual oligomeriza el etileno con una actividad moderada-alta en presencia de MAO. La sustitución de uno de los anillos de imidazol por grupos donadores tiene escaso impacto en el nivel de actividad catalítica o en el tipo de producto obtenido. **Köhn** y col. han preparado complejos de Cr que contienen ligandos 1,3,5-triazaciclohexano, **LI**.³¹



La actividad catalítica de estos complejos depende de la naturaleza de los sustituyentes R. Los sustituyentes de cadena larga incrementan la solubilidad del catalizador, alcanzándose una actividad de 717 Kg/mol·h·bar cuando R = *n*-dodecilo. Los polímeros obtenidos presentan $M_w = 40.000$, y una distribución de grupos terminales

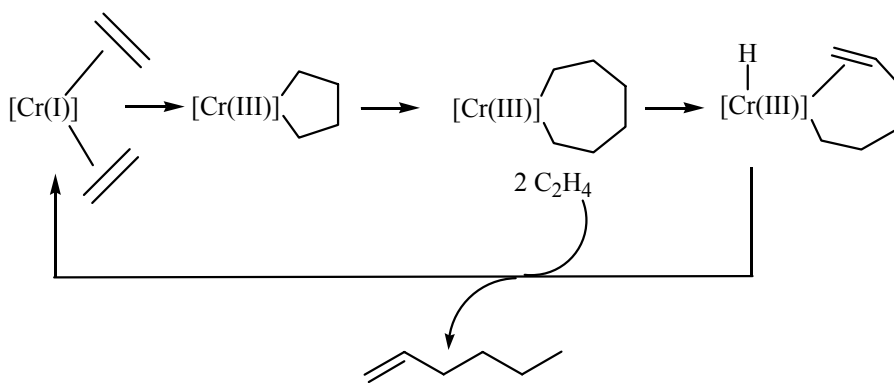
³⁰ T. Rüther, N. Braussand, K. J. Cavell, *Organometallics*, **2001**, 20, 1247.

³¹ R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.*, **2000**, 1927.

(Me y vinilo) similar a la que se obtiene con el catalizador heterogéneo de Phillips. Estos complejos catalizan también en pequeña medida la trimerización selectiva del etileno a 1-hexeno.

3.-REACCIONES DE TRIMERIZACIÓN Y OLIGOMERIZACIÓN SELECTIVA DE OLEFINAS.

Cuando los catalizadores heterogéneos de Phillips son tratados con alquilo de aluminio y derivados del pirrol, se observa un cambio en su actividad catalítica, detectándose la conversión de cantidades muy significativas del etileno en 1-hexeno.³² La trimerización selectiva del etileno es un proceso poco usual, con importantes aplicaciones tecnológicas, ya que el 1-hexeno posee importantes aplicaciones, entre otras la de comonomero para la producción de LLDPE. La elevada selectividad de este proceso indica que su mecanismo debe diferir de manera sustancial del de la oligomerización o polimerización de olefinas, ya que éstos conducen a mezclas de productos con distribuciones estadísticas del peso molecular. Se ha propuesto que la trimerización del etileno implica formación de especies metalacíclicas de cromo, como se muestra en el Esquema II.1.7.



Esquema II.1.7

³² J. R. Briggs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 674.

En su etapa inicial, el complejo de cromo se reduce al estado monovalente, y a continuación experimenta la cicloadición de dos unidades del monómero, para dar lugar a un metalaciclopentano. Este intermedio reacciona con un tercer equivalente de etileno, dando origen a un metalaciclo de siete miembros, cuya flexibilidad favorece su descomposición por β eliminación de hidrógeno, formando hexeno y regenerando el complejo de Cr(I) inicial. La selectividad del proceso se origina en la relativa estabilidad del metalaciclo de cinco miembros, en comparación con el de siete. Jolly ha añadido apoyo experimental a esta propuesta, verificando la formación de cromo(III)ciclopentanos por cicloadición de etileno a especies de Cr(I), y comprobando que estos metalaciclos son más estables que los correspondientes cromo(III)cicloheptanos, los cuales se descomponen fácilmente con producción de hexano.³³

Durante los últimos años, se han encontrado varios catalizadores homogéneos capaces de trimerizar el etileno con gran eficacia. La interacción del ligando difosfina **LII** con $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ y MAO conduce a un sistema muy activo, capaz de trimerizar etileno a un ritmo de $3 \times 10^4 \text{ Kg/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ con selectividad de más del 90%.³⁴ El grupo de Bercaw ha sintetizado y caracterizado estructuralmente los derivados organometálicos **LIII** y **LIV**. El tratamiento de estos complejos con NaBAR'_4 o $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}'_4]$, respectivamente, da lugar a especies catiónicas que catalizan la trimerización selectiva del etileno. Bercaw ha utilizado estos catalizadores para demostrar la existencia de especies metalacíclicas por medio de ingeniosos experimentos de marcaje isotópico.³⁵ Recientemente, se ha observado que numerosos ligandos estructuralmente relacionados con **LII**, en los que los grupos OMe se sustituyen por otros más voluminosos, originan catalizadores de trimerización de hexeno muy activos.³⁶ Por otra parte, si los grupos arilo del ligando **LII** se sustituyen por grupos fenilo sencillos, la selectividad de la reacción

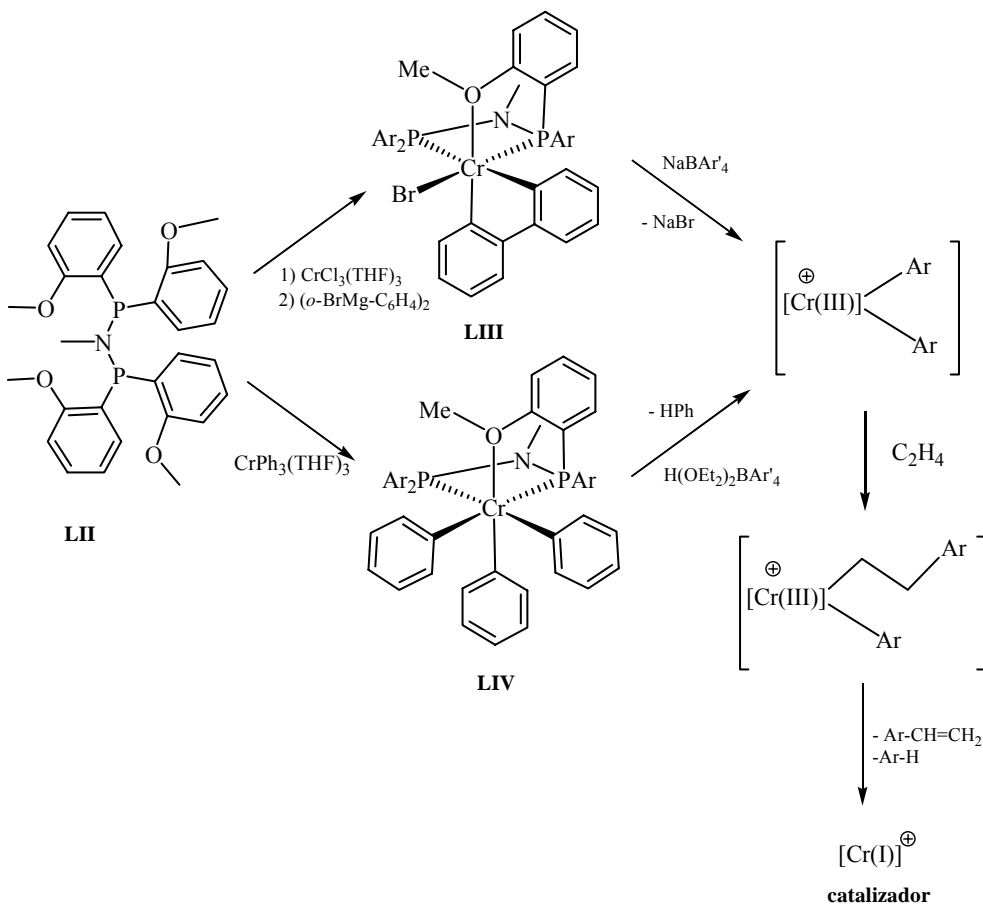
³³ R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. J. P. Verhovnik, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1511.

³⁴ A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *Chem. Commun.*, **2003**, 858.

³⁵ T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2034.

³⁶ K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Commun.*, **2005**, 620.

cambia de nuevo, y en este caso se obtienen principalmente octenos. Se trata de un resultado de gran valor tecnológico, aunque de difícil interpretación.³⁷ Otra interesante aplicación de este tipo de catálisis es la ciclotrimerización del 1-hexeno y otras α -olefinas, catalizada por complejos de cromo con ligandos triazaciclohexano,³⁸ **LI**. (Esquema II.1.8).

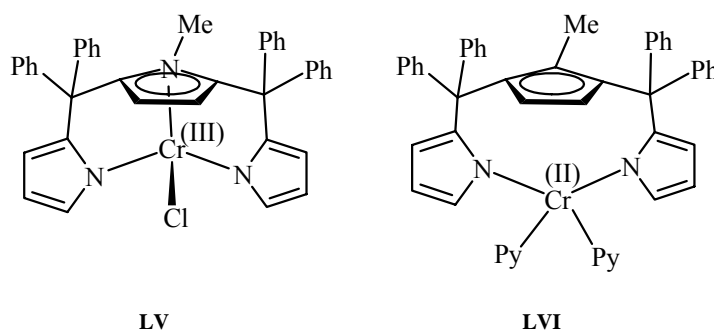


Esquema II.1.8

³⁷ A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14712.

³⁸ a) R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kaciok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4337; b) R. D. Köhn, D. Smith, M. F. Mahon, M. Prinz, S. Mihan, G. Kaciok-Köhn, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *683*, 200.

Para concluir esta sección, resulta conveniente mencionar algunos resultados obtenidos muy recientemente por **Gambarotta**, quien ha tratado de modelizar el sistema heterogéneo de trimerización. Puesto que los derivados de pirrol constituyen un componente esencial del catalizador heterogéneo de trimerización, este autor ha diseñado un nuevo tipo de ligando en el que dicho heterociclo se repite como unidad estructural.³⁹ El objeto de este estudio es la investigación de los diferentes modos de coordinación del pirrol, y su influencia sobre la actividad catalítica. Los complejos sintetizados en este estudio presentan interacciones σ y π metal-pirrol, y estados de oxidación +3 (**LV**) y +2 (**LVI**). Sin embargo, la activación de estos complejos con MAO en presencia de etileno conduce a la formación de mezclas de polietileno y de oligómeros de etileno C4-C14, sin que se observen procesos de oligomerización selectiva. Se ha propuesto que estos catalizadores actúan a través de intermedios en los que el Cr se encuentra reducido al estado divalente.



³⁹ P. Crewdson, S. Gambarotta, M. C. Djoman, I. Korobokov, R. Duchateau, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5214.

II.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

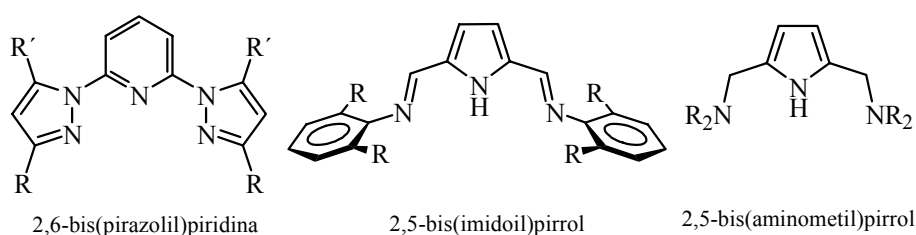
- 1.- Complejos con ligandos neutros 2,6-bis(pirazolil)piridina**
- 2.- Complejos con ligandos aniónicos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo**
- 3.- Complejos con ligandos 2,5-bis(aminometil)pirrolilo**
- 4.- Consideraciones finales**

II.2.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la presente sección, se discute la síntesis de varios tipos de complejos de Cr(III), y su actividad como catalizadores para la polimerización del etileno. Los catalizadores homogéneos más activos basados en este elemento contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo. No obstante, y como se ha discutido en la Introducción, se conoce un grupo creciente de catalizadores de Cr que no contienen dichos ligandos, cuyas actividades catalíticas rivalizan con las de los complejos ciclopentadienílicos. En el presente trabajo se han escogido los ligandos nitrogenados potencialmente tridentados que se muestran en el Esquema II.2.1, los cuales presentan relación con varios de los sistemas descritos en la bibliografía. En primer lugar, los ligandos 2,6-bis(pirazolil)piridina presentan una clara analogía con los de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina o 2,6-bis(oxazolinil)piridina, mencionados en la Introducción (pág. 200, **XLVIII** y **XLIX**, respectivamente). Se han descrito numerosos complejos de coordinación¹ de Fe y Ru con ligandos Pz₂Py, pero aparentemente su actividad catalítica

¹ a) C. A. Bassel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Tarekuchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 1563; b) F. Calderazzo, H. Engelert, C. H. Hu, F. Marchetti, G. Pampaloni, V. Passarelli, A. Romano, B. Santi, *Inorg. Chimica Acta*, **2003**, *344*, 197.

no ha sido investigada. Por otra parte, cabe recordar que el grupo de Gibson² ha descrito varios complejos de cromo(III) que contienen el ligando aniónico 2-imidoilpirrolilo, los cuales presentan actividad catalítica moderada. Estos complejos se describen en el Esquema II.1.4 de la Introducción (pág. 194). Por esta razón, consideramos de interés incluir en nuestro estudio los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrol, cuyos complejos con Mn(II) se describen en el capítulo anterior. A pesar de poseer tres grupos donadores, estos ligandos se comportan casi siempre como ligandos bidentados, y por esta razón decidimos incorporar en este estudio los de tipo 2,5-bis(aminometil)pirrol, estructuralmente relacionados con los anteriores, cuya mayor flexibilidad puede permitir la tricoordinación.



Esquema II.2.1

Por último, cabe mencionar que los tres tipos de ligandos contienen anillos heterocíclicos nitrogenados (pirrol o pirazol) como motivo esencial en su estructura, lo cual resulta de interés en relación con la catálisis de trimerización de etileno, que se describe en el último apartado de la Introducción de este capítulo.

La actividad catalítica de los complejos ha sido estudiada bajo condiciones experimentales análogas a las que se describen en la bibliografía para diversos catalizadores de Cr. Se han ensayado dos cocatalizadores distintos, MMAO y AlEt₂Cl, fijando la relación Cr/Al en 400 en el primer caso, y 100 en el segundo. En experimentos preliminares, se ha observado que el uso de relaciones Al/Cr más elevadas no mejora la actividad de los catalizadores. La concentración del catalizador se ha fijado en 10 μmol/150 ml de disolvente (66.7 μM), aunque se han llevado a cabo varios ensayos

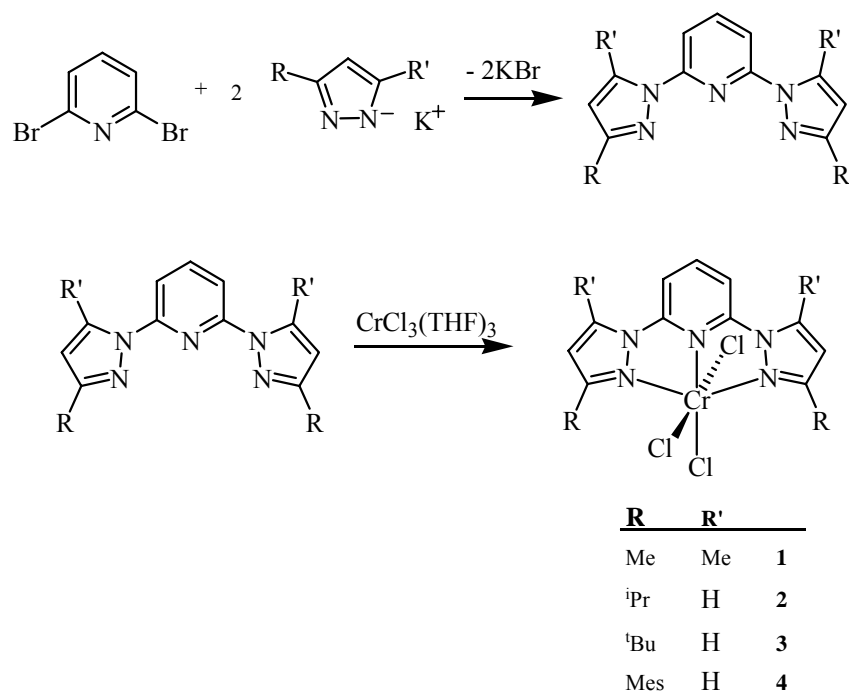
² V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 4017.

que confirman que, como es norma general en este tipo de catálisis, la actividad catalítica decrece de manera apreciable cuando se usan disoluciones más concentradas (10 $\mu\text{mol}/50\text{ ml}$, 200 μM).

Los experimentos han sido realizados bajo una presión total de etileno de 5 bar (4 bar sobre la presión atmosférica), valor que se puede considerar óptimo para el dispositivo experimental utilizado (véase la Parte Experimental). La influencia de la temperatura se ha determinado en el intervalo comprendido entre 10 y 50°C. En todos los ensayos, el peso del polietileno obtenido coincide de manera aproximada con el consumo de monómero determinado por el dispositivo experimental, lo que indica que no se forman cantidades significativas de oligómeros de bajo peso molecular.

1.- COMPLEJOS CON LIGANDOS NEUTROS 2,6-BIS(PIRAZOLIL)PIRIDINA

La síntesis de los ligandos 2,6-bis(pirazolil)piridina se lleva a cabo por reacción de la sal potásica del correspondiente pirazol con la 2,6-dibromopiridina a elevada temperatura (110-120°C), usando diglima (2-metoxietiléter) como disolvente. Esta reacción conduce en primer término a la formación productos de monosustitución, por lo que para obtener el producto doblemente sustituido son necesarios tiempos de reacción largos, de 3 a 5 días. El rendimiento de la reacción disminuye al aumentar el tamaño de los sustituyentes del anillo de pirazol. Los ligandos 2,6-bis(pirazolil)piridina reaccionan con el complejo $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ en diclorometrano, dando origen a los complejos **1-4**, que precipitan del medio de reacción como sólidos de color verde claro, con elevados rendimientos. (Esquema II.2.2). Dichos complejos son prácticamente insolubles en los disolventes orgánicos comunes, por lo que no ha sido posible obtener muestras cristalinas de ninguno de ellos. Sus espectros infrarrojos presentan dos bandas de intensidad media a 1620 y 1590 cm^{-1} , asignables a las vibraciones de tensión C=N del ligando. Sus datos analíticos, y la medida del momento magnético ($\mu_{\text{eff}} = 3.8\text{ m.B.}$ en todos los casos) están de acuerdo con su formulación como complejos de espín alto con composición $\text{CrCl}_3(\text{L})$.



Esquema II.2.2

Los complejos **1** y **2** no presentan actividad catalítica en polimerización de etileno bajo las condiciones experimentales antes descritas, en tanto que los derivados **3** y **4** se comportan como catalizadores moderadamente activos. Aunque la actividad de ambos complejos es moderada, resulta comparable con la de la mayor parte de los catalizadores de cromo descritos en la bibliografía. El tratamiento de los complejos **1-3** con MMAO o AlEt₂Cl en las condiciones del ensayo catalítico conduce a la inmediata disolución de los complejos, que dan lugar a disoluciones de color amarillo pálido. Sin embargo, el complejo **4** permanece inalterado bajo estas condiciones, probablemente debido a su menor solubilidad. No obstante, este complejo se solubiliza mediante un tratamiento con el cocatalizador (100 equiv. con MMAO y 50 equiv. con AlEt₂Cl) en un volumen de disolvente reducido (ver Parte Experimental). Estas disoluciones se han utilizado directamente para realizar los ensayos correspondientes a este complejo. La Tabla II.2.1 recoge los datos correspondientes a la actividad catalítica de estos complejos, así como los parámetros característicos de los polímeros obtenidos. Como se puede observar en la Tabla II.2.1, el complejo **3** es apreciablemente más activo que el **4**. En el

caso del complejo **3**, la eficacia de los cocatalizadores MMAO y AlEt₂Cl es semejante, pero el MMAO es algo más eficaz en el caso de **4**.

Tabla II.2.1. Ensayos de polimerización con los complejos **3** y **4**.

Ensayo	Cat	Cocat	t _p (h)	T ^a	g PE	Activ. ^b	M _w	M _w /M _n	Me /1000C	T Fus ^c	α _{crist} ^d
1	3	MMAO	1	30	0.96	19.2	256000	16.6	5.87	138	83
2	3	AlEt ₂ Cl	1	30	1.45	29.0	ins	-	4.72	140	69
3	3	MMAO	0.5	40	0.30	12.0	ins	-	1.72	139	70
4	3	AlEt ₂ Cl	0.5	40	0.49	19.6	ins	-	8.95	136	86
5	3	MMAO	0.5	50	0.42	16.8	158000	65.63	1.82 ^e	136	73
6	3	AlEt ₂ Cl	0.5	50	0.31	12.4	107000	16.81	7.8 ^f	137	76
7	4	MMAO	1	30	0.53	10.6	ins	-	2.16	139	53
8	4	AlEt ₂ Cl	1	30	0.09	1.8	ins	-	2.35	136	74
9	4	MMAO	1	40	0.57	11.4	ins	-	0.76	138	51
10	4	AlEt ₂ Cl	1	40	0.16	3.2	ins	-	3.63	135	71
11	4	MMAO	1	50	0.80	16.0	ins	-	0.9	138	52
12	4	AlEt ₂ Cl	1	50	0.30	6.0	ins	-	9	129	81
13	4	AlEt ₂ Cl	1	60	-	inact.	-	-	-	-	-

Condiciones experimentales: Catalizador, 10 μmol; Disolvente, tolueno, 150 ml; Presión de etileno, 5 bar.; Relación Al/Cr: MMAO, 400, AlEt₂Cl, 100. a) Temperatura de la reacción, °C. b) Actividad catalítica, Kg PE/mol de Cr·h·bar. c) Temp. de fusión del polímero (DSC). d) % de cristalinidad (DSC). e) 1.6 vinilos /1000 C. f) 7.6 vinilos/1000 C.

Los polímeros obtenidos se caracterizan por puntos de fusión próximos a 138°C, que coincide con el del polietileno lineal, y un alto grado de cristalinidad. Sus espectros de RMN de ¹³C{¹H} indica que su estructura es lineal y presentan un bajo contenido en ramas, como es el caso más habitual entre los polietilenos generados con catalizadores de Cr. Estas características confieren a los polímeros una solubilidad muy baja, por lo que sólo en algunos casos se ha podido determinar su peso molecular por GPC. Dichos análisis indican que se trata de polímeros con una amplia distribución de pesos moleculares, que llegan alcanzar valores altos. En la Figura II.2.1 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama GPC correspondiente al Ensayo 1. Como se puede observar, la curva presenta varios máximos, lo cual sugiere que el proceso catalítico implica dos o más especies activas diferentes.

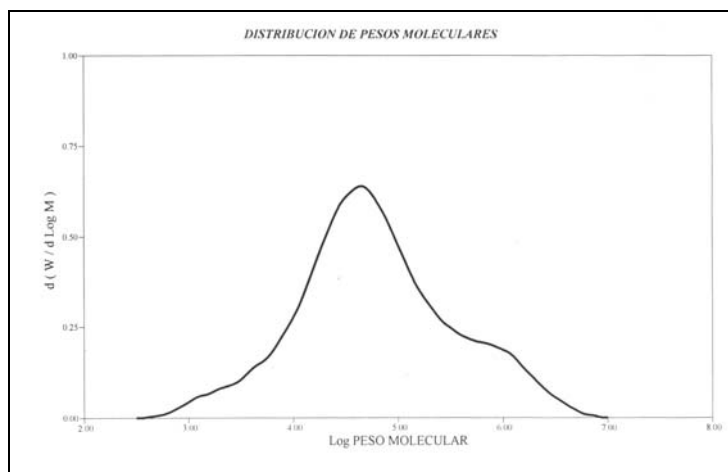


Figura II.2.1.- Curva de GPC correspondiente al polímero obtenido en el Ensayo 1

Ambos catalizadores se mantienen activos hasta 50°C (Figura II.2.2). En el caso del complejo **4**, la actividad se incrementa con la temperatura, en contra de lo que suele ser habitual. Este comportamiento parece deberse al aumento de la eficacia del proceso de activación, más que a un incremento en la actividad catalítica de la especie activa. Así, el seguimiento continuo del consumo de etileno indica que los catalizadores se desactivan de manera apreciable a lo largo del experimento, acelerándose dicha desactivación al

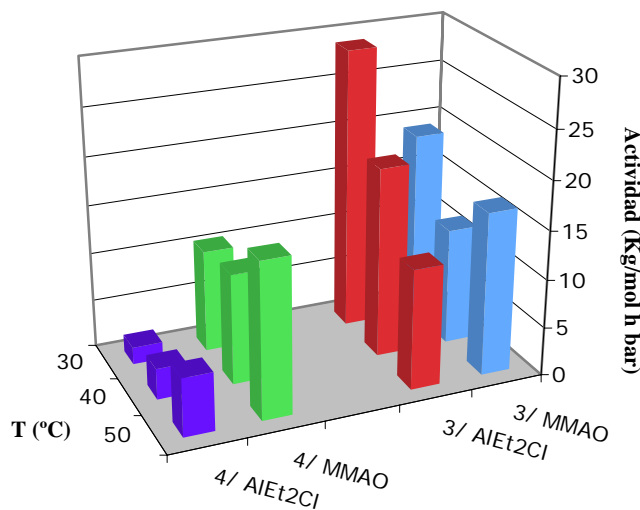


Figura II.2.2. Actividad catalítica de los complejos **3** y **4** a varias temperaturas.

aumentar la temperatura. La Figura II.2.3 muestra algunos ejemplos representativos de curvas de consumo de etileno, acompañadas de la representación de la variación de la actividad catalítica a lo largo del tiempo.³ Las curvas *a* y *b* corresponden a la polimerización de etileno con el complejo **3**, usando como cocatalizador MMAO y AlEt₂Cl, respectivamente. Como se puede observar, la actividad catalítica es máxima en los primeros instantes de cada experimento, decayendo luego a lo largo del mismo. Existen no obstante diferencias significativas entre ambas curvas, ya que en la segunda se presentan varios máximos sucesivos de la actividad catalítica. Esta característica, que se reproduce en otros ensayos que usan AlEt₂Cl como cocatalizador indica que la activación del catalizador es un proceso lento y cinéticamente complejo, cuya duración se extiende más allá de las primeras etapas del experimento. Las curvas *c* y *d* corresponden a la activación del complejo **4** con ambos cocatalizadores. La activación con MMAO da origen a un sistema catalítico muy estable, cuya actividad se mantiene aproximadamente constante, incluso en el experimento realizado a 50°C. Sin embargo, la actividad del sistema generado con AlEt₂Cl decrece con el tiempo, de manera parecida a lo observado en el caso de **3**. Sin embargo en el caso del sistema **4**/AlEt₂Cl, no se detectan oscilaciones significativas de la actividad catalítica. Ello podría ser debido a que el tratamiento previo con el cocatalizador genera la especie catalítica de manera más efectiva. La menor estabilidad térmica del sistema generado con este cocatalizador redundaría en una menor producción de polímero, aunque los valores máximos que alcanza la actividad son similares con ambos cocatalizadores.

³ La actividad catalítica instantánea se ha calculado por diferenciación de los datos relativos al consumo de etileno.

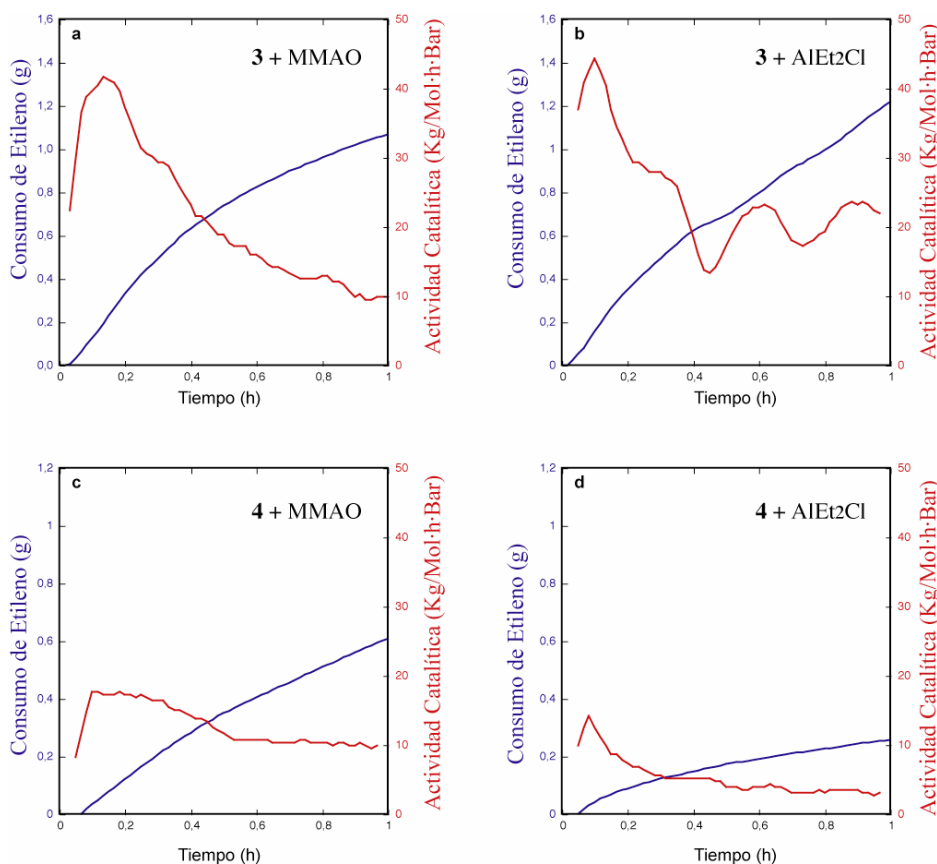


Figura II.2.3. Curvas de consumo de etileno (azul) y actividad catalítica (rojo) registradas con los complejos **3** (a, b) a 30°C y **4** (c, d) con los cocatalizadores MMAO y AlEt₂Cl, respectivamente, a 50°C.

Los complejos de Cr **1–4** presentan un gran parecido estructural con los derivados de tipo 2,6-bis(imidoilcarbena)piridina **XLIX**, que se han descrito recientemente en la bibliografía.⁴ Estos complejos, y en especial el que presenta sustituyentes R = 2,6-diisopropilfenilo (cuya estructura es análoga a la del complejo **4**) en los anillos de carbena, exhiben una elevada actividad catalítica como catalizadores de oligomerización de etileno, que contrasta con nuestros resultados. Sin embargo el derivado que presenta R = adamantilo, polimeriza el etileno con una actividad moderada, del mismo orden de

⁴ D. S. McGuinness, V. C. Gibson, D. F. Wass, J. W. Steed; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12716.

magnitud que la manifestada por nuestro complejo **3**, cuyo sustituyente *tert*-butilo presenta características estéricas comparables. Por otra parte, el catalizador **XLVIII**, que contiene un ligando 2,6-bis(oxazolinil)piridina con sustituyentes isopropilo, origina polietileno lineal de alto peso molecular, con una actividad catalítica baja. Este resultado parece ser consistente con la escasa o nula actividad manifestada por el complejo **2**, cuyos anillos de pirazol presentan el mismo tipo de sustitución.⁵

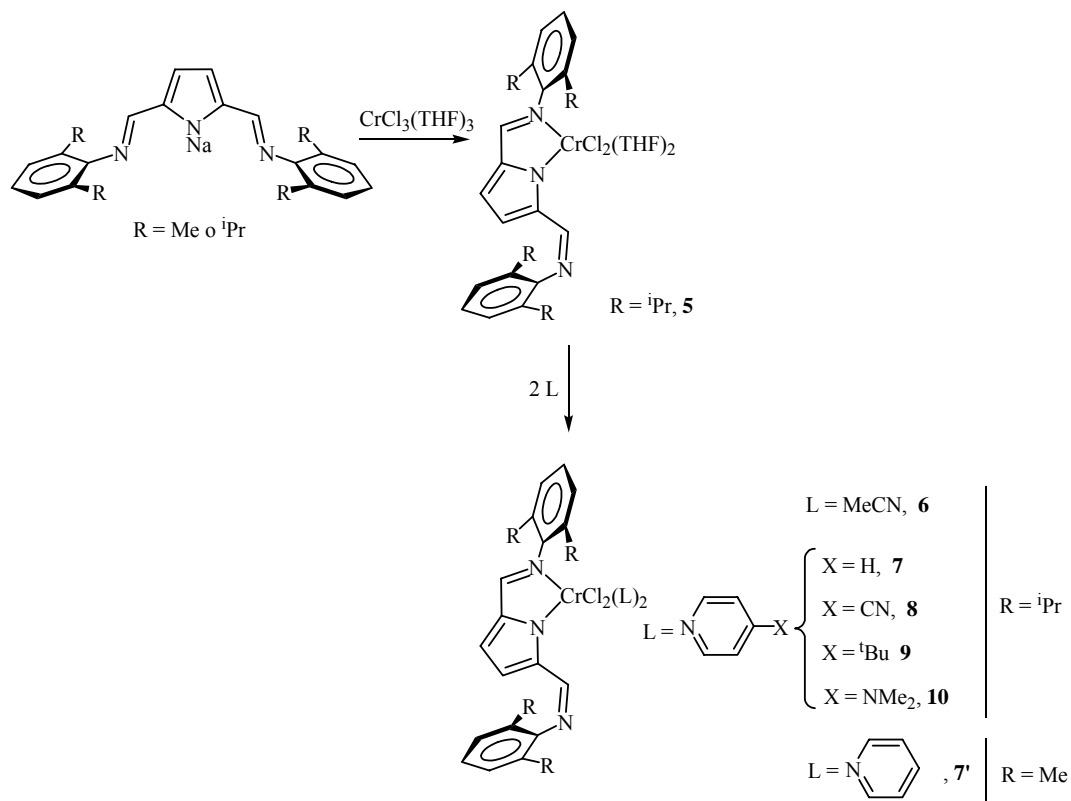
2.- COMPLEJOS CON LIGANDOS ANIÓNICOS 2,5-BIS(IMIDOIL)PIRROLILO

Los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrol se pueden considerar una contrapartida aniónica del ligando 2,6-bis(imidoil)piridina, que da lugar a catalizadores muy activos con varios elementos de la primera serie de transición, incluyendo el Cr. Sin embargo, y como se ha visto en el capítulo anterior, el anillo central de pirrol contribuye a expandir el ángulo formado por los tres átomos de nitrógeno donadores, y por esta razón los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrol tienden a actuar como bidentados. No obstante, la presencia de un tercer grupo donador en las proximidades del centro metálico puede ejercer una influencia considerable sobre las propiedades del complejo, y por esta razón hemos llevado a cabo la síntesis de varios derivados de Cr(III), y se ha determinado su actividad como catalizadores de polimerización.

La reacción de la sal sódica del ligando PirrdiIm(ⁱPr) con el complejo CrCl₃(THF)₃ conduce a la formación de un producto, **5**, cuyo espectro IR presenta bandas características del ligando orgánico y de THF coordinado. Este complejo se descompone con facilidad, originando sólidos insolubles de composición mal definida, presumiblemente debido a la pérdida parcial de tetrahidrofurano. Sin embargo, el THF contenido en el complejo **5** es desplazado con facilidad por otros ligandos, dando lugar a complejos más estables. Así, al disolver el compuesto **5** en acetonitrilo se obtiene el **6**, cuyo espectro IR presenta tres bandas a 2320, 2295 y 2250 cm⁻¹, atribuibles a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. La frecuencia de las dos últimas bandas coincide con las absorciones características del acetonitrilo libre, en tanto que la banda que aparece a más alta frecuencia indica la presencia de acetonitrilo coordinado. El análisis elemental de varias

⁵ M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, *New J. Chem.*, **2002**, *11*, 1542.

muestras de este compuesto indican un contenido variable de acetonitrilo, consistente con la presencia de dos o tres moléculas de esta sustancia. Así pues, se puede concluir que el complejo contiene acetonitrilo coordinado y disolvente de cristalización, que se pierde con facilidad. De manera similar el tratamiento de **5** con piridina da lugar al complejo **7**, en el cual el disolvente coordinado ha sido sustituido por dicho ligando. La síntesis de este compuesto no precisa aislar el intermedio **5**, ya que éste se obtiene también con buen rendimiento cuando el $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ se hace reaccionar de manera sucesiva con la sal

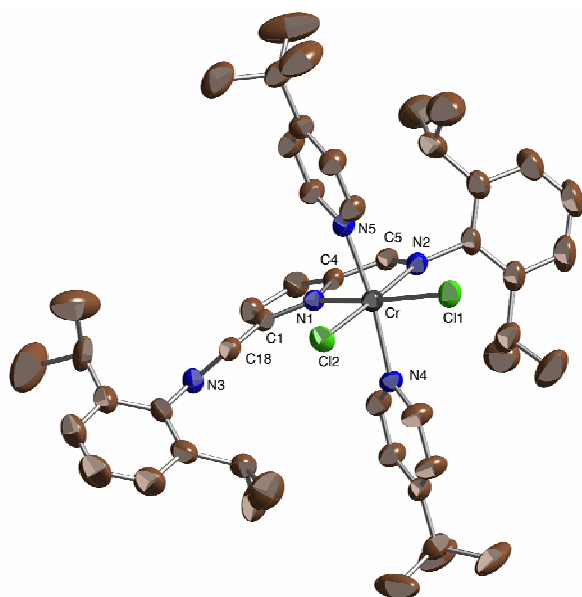


Esquema II.2.3

sódica del ligando y con piridina. Este procedimiento se puede extender a la preparación de otros complejos que contienen ligandos derivados de la piridina, **8-10** (Esquema II.2.3), y también del derivado **7'**, que contiene el ligando menos voluminoso PirrdiIm(Me). El análisis elemental de los complejos **7-10** es consistente en todos los

casos con la presencia de una unidad del ligando 2,5-bis(imidoil)pirrolilo y dos del coligando piridina, por lo que resulta razonable asumir que tanto el complejo **5** como el **6** contienen dos moléculas de disolvente (THF y NCMe, respectivamente) coordinadas al átomo metálico. Todos los complejos presentan valores del momento magnético comprendidos entre 3.8 y 4.1 m.B., de acuerdo con su formulación como complejos mononucleares de Cr(III). El ligando PirrdIm origina tres bandas de absorción características en el espectro IR, situadas a aprox. 1620, 1590 y 1570 cm^{-1} , que coinciden con las bandas observadas en los complejos de Mn descritos en el capítulo anterior, en los que el ligando se coordina en modo bidentado. Aunque en los complejos **7-10** estas bandas se superponen a las correspondientes a los ligandos auxiliares, en todos los casos exhiben una forma característica que apoya la presencia del ligando PirrdIm en modo bidentado.

La estructura de dos ejemplos de este tipo de complejos, **9** y **10**, ha sido confirmada mediante estudios de difracción de rayos X, cuyos resultados se representan en la Figura II.2.4. Ambos compuestos presentan estructuras análogas, en las que el átomo de cromo se encuentra en un entorno de geometría octaédrica ligeramente distorsionada. Como en los complejos de Mn del capítulo anterior, el ligando 2,5-bis(imidoil)pirrol actúa como bidentado. En ambos complejos de Cr el átomo de nitrógeno libre (N3) se aleja del átomo metálico, a diferencia de lo que se observa en la mayor parte de los derivados de Mn. Ello podría ser debido a la mayor congestión estérica del fragmento hexacoordinado de Cr(III), en comparación con el pentacoordinado de Mn(II). Los dos ligandos cloruro se sitúan en el plano del quelato, en tanto que los anillos de piridina se encuentran en posiciones mutuamente *trans*, orientados según el eje perpendicular al plano CrN_2Cl_2 . La distancia media de los enlaces Cr-N(piridina) es ligeramente más larga en el complejo **9** (2.128 Å) que en **10** (2.107 Å), presumiblemente como consecuencia de la fuerte capacidad donadora del ligando 4-dimetilaminopiridina. También resulta destacable la distinta configuración que adoptan dichos ligandos en ambos complejos, situándose en posiciones mutuamente eclipsadas en el complejo **9**, y alternadas en el **10**.



Distancias de enlace (Å)

Cr-N(1)= 2.059(2)
 Cr-N(2)= 2.143(2)
 Cr-N(4)= 2.138(2)
 Cr-N(5)= 2.117(2)
 Cr-Cl(1)= 2.3078(9)
 Cr-Cl(2)= 2.3141(9)
 C(5)-N(2)= 1.303(3)
 C(18)-N(3)= 1.277(3)

Ángulos de enlace (°)

N(5)-Cr-N(4)= 172.28(9)
 N(1)-Cr-Cl(1)= 167.55(7)
 N(2)-Cr-Cl(2)= 178.42(7)
 N(1)-Cr-N(2)= 80.21(9)

Distancias de enlace (Å)

Cr-N(1)= 2.074(4)
 Cr-N(2)= 2.152(3)
 Cr-N(4)= 2.113(3)
 Cr-N(5)= 2.101(3)
 Cr-Cl(1)= 2.326(2)
 Cr-Cl(2)= 2.319(3)
 C(5)-N(2)= 1.306(4)
 C(18)-N(3)= 1.276(4)

Ángulos de enlace (°)

N(5)-Cr-N(4)= 171.63(9)
 N(1)-Cr-Cl(2)= 168.39(7)
 N(2)-Cr-Cl(1)= 175.63(6)
 N(1)-Cr-N(2)= 79.82(10)

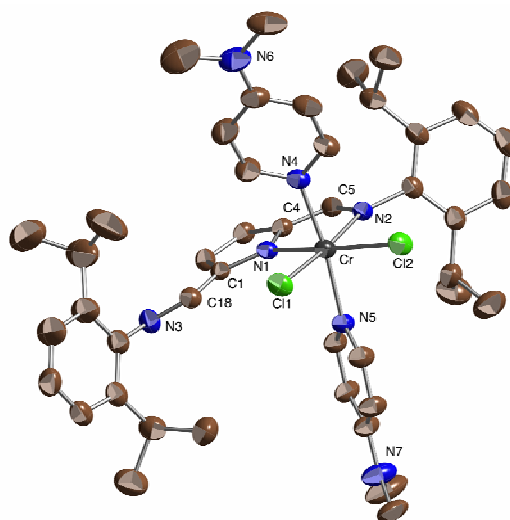


Figura II.2.4.- Perspectivas ORTEP de **9** y **10**

Tabla II.2.2. Ensayos de polimerización con los complejos 6–10.

Ensayo	Cat	Cocat	t _p (h)	T ^a	g PE	Activ. ^b	M _w	M _w /M _n	Me/1000C	T Fus ^c	α _{crist} ^d
14	6	MMAO	0.5	30	-	inact.	-	-	-	-	-
15	6	AlEt ₂ Cl	3	30	1.20	8.0	ins	-	0	141	75
16	6	MMAO	0.5	40	-	inact.	-	-	-	-	-
17	6	AlEt ₂ Cl	3	40	1.00	6.7	ins	-	0	137	78
18	6	MMAO	0.5	50	-	inact.	-	-	-	-	-
19	6	AlEt ₂ Cl	1	30	0.44	8.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	6	AlEt ₂ Cl	1	20	0.24	4.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	6	AlEt ₂ Cl	1	10	-	inact.	-	-	-	-	-
22	7	MMAO	3	30	0.66	4.4	315800	59.36	0	-	-
23	7	AlEt ₂ Cl	3	30	2.00	13.3	ins	-	1.35	141	73
24	7	MMAO	3	40	2.50	16.7	ins	-	1.46	140	88
25	7	AlEt ₂ Cl	3	40	2.20	14.7	ins	-	0	137	69
26	7	MMAO	0.5	50	-	inact.	-	-	-	-	-
27	7	AlEt ₂ Cl	1	30	0.64	12.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
28	7	AlEt ₂ Cl	1	20	0.71	14.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29	7	AlEt ₂ Cl	1	10	0.55	11.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	7'	MMAO	3	30	0.62	4.1	347400	15.9	0	137	82
31	7'	AlEt ₂ Cl	3	30	2.36	15.7	ins	-	0	139	72
32	7'	MMAO	3	40	0.53	3.5	286600	26.1	4.34	138	87
33	7'	AlEt ₂ Cl	3	40	1.86	12.4	ins	-	0	137	69
34	7'	MMAO	0.5	50	-	inact.	-	-	-	-	-
35	7'	AlEt ₂ Cl	1	30	0.62	12.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
36	7'	AlEt ₂ Cl	1	20	1.40	28.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
37	7'	AlEt ₂ Cl	1	10	0.62	12.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
38	8	MMAO	1	30	1.60	12.4	ins	-	0	136	73
39	8	AlEt ₂ Cl	1	30	0.64	32.0	ins	-	0	141	66
40	8	MMAO	1	40	0.50	12.8	ins	-	0	136	71
41	8	AlEt ₂ Cl	1	40	0.49	10.0	ins	-	0	140	72
42	8	AlEt ₂ Cl	1	20	0.81	9.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
43	8	AlEt ₂ Cl	1	10	0.22	16.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
44	9	MMAO	3	30	0.51	3.4	ins	-	1.35	141	73
45	9	AlEt ₂ Cl	3	30	4.32	28.8	ins	-	0	139	60
46	9	MMAO	3	40	-	inact.	-	-	-	-	-
47	9	AlEt ₂ Cl	3	40	1.13	7.5	ins	-	0	139	70
48	9	AlEt ₂ Cl	1	30	1.59	31.8	ins	-	0	138	62
49	9	AlEt ₂ Cl	1	20	2.87	57.4	ins	-	0	138	57
50	9	AlEt ₂ Cl	1	10	1.50	30.0	ins	-	0	138	55
51	9	AlEt ₂ Cl	1	0	0.28	5.6	ins	-	0	139	56
52	10	MMAO	3	30	0.30	2.0	ins	-	5.33	137	75
53	10	AlEt ₂ Cl	3	30	1.40	9.3	ins	-	0.88	141	64
54	10	MMAO	3	40	0.28	1.9	ins	-	3.01	137	63
55	10	AlEt ₂ Cl	3	40	0.97	6.5	ins	-	5.21	140	69
56	10	AlEt ₂ Cl	1	30	1.45	29.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
57	10	AlEt ₂ Cl	1	20	2.45	49.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
58	10	AlEt ₂ Cl	1	10	0.92	18.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Condiciones experimentales: Catalizador, 10 μmol; Disolvente, tolueno, 150 ml; Presión de etileno, 5 bar.; Relación Al/Cr: MMAO, 400, AlEt₂Cl, 100. a) Temperatura de la reacción, °C. b) Actividad catalítica, Kg PE/mol de Cr·h·bar. c) Temp. de fusión del polímero (DSC). d) % de cristalinidad (DSC).

Los complejos **6-10** dan lugar a catalizadores moderadamente activos para la polimerización de etileno por tratamiento con MMAO o AlEt₂Cl (Tabla II.2.2). Los polímeros obtenidos son polietilenos lineales, muy cristalinos y escasamente solubles. En los casos en los que ha sido posible el análisis mediante GPC, se han observado distribuciones anchas o muy anchas del peso molecular. En general, el AlEt₂Cl resulta ser significativamente más eficaz que el MMAO para la activación de este grupo de complejos. Por esta razón, se ha estudiado con mayor detalle el sistema catalítico generado por el primero de estos dos cocatalizadores.

Los complejos **7** y **7'** que difieren en los sustituyentes de los anillos aromáticos del ligando (ⁱPr o Me, respectivamente), presentan actividades similares en la mayor parte de los experimentos, aunque en algunas condiciones se pueden observar diferencias en el comportamiento de ambos catalizadores. Así, aunque el complejo **7'** es más activo que **7** en presencia de AlEt₂Cl a 20°C, la situación se invierte cuando se usa MMAO a 40°C. En conjunto, se puede afirmar que, a diferencia de lo que con frecuencia se observa en la catálisis de polimerización de olefinas, el volumen de los sustituyentes del ligando ejerce escasa influencia sobre la actividad de estos compuestos.

En la Figura II.2.5 se representan los valores de actividad para los complejos **6-10** en el intervalo de temperaturas comprendido entre 10 y 50°C, usando AlEt₂Cl como cocatalizador. En todos los casos, se observa que la actividad es máxima a la temperatura ambiente (20°C), y decrece a temperaturas más elevadas, hasta anularse a 50°C. Como se puede observar, la actividad catalítica depende de manera significativa del coligando presente en la molécula, lo cual sugiere que la especie activa podría retener al menos una unidad de dicho coligando. El coligando adicional puede desempeñar una función importante en la estabilización de especies dotadas de actividad catalítica más elevada, compensando la incapacidad del ligando 2,5-bis(imidoil)pirrol para quelatar en modo tridentado. Como se puede constatar en la Introducción de este capítulo, los catalizadores más activos de Cr son complejos con un recuento de 13 electrones de valencia.⁶ En particular, se observa que las actividades más elevadas corresponden a los complejos **9** y

⁶ Si se considera que los tres orbitales *d* semillenos del Cr(III) se comportan de manera parecida a los que se encuentran ocupados, la configuración de 13 electrones sería comparable a la de 16 electrones que se observa en numerosos catalizadores con capa cerrada, como los metalocénicos o los de los elementos del grupo 10.

10, que contienen los ligandos piridina más fuertemente donadores (*4*-dimetilaminopiridina y *4*-*t*-butilpiridina). De acuerdo con esta interpretación, el complejo de acetonitrilo, **6**, es el menos activo de la serie, ya que este ligando es muy lábil y se pierde con facilidad. En los ensayos realizados con el derivado de THF, **5**, se obtuvieron resultados similares, aunque estos experimentos no se recogen en la la Tabla II.2.2 por no haber sido aislado este compuesto en estado puro. Los complejos **7** y **8**, que contienen piridina y *4*-cianopiridina respectivamente, presentan una actividad intermedia entre los casos anteriores. Sin embargo resulta llamativo y no se puede racionalizar de manera sencilla, que la *4*-cianopiridina, un ligando poco básico, de lugar a una actividad parecida a del derivado de piridina.

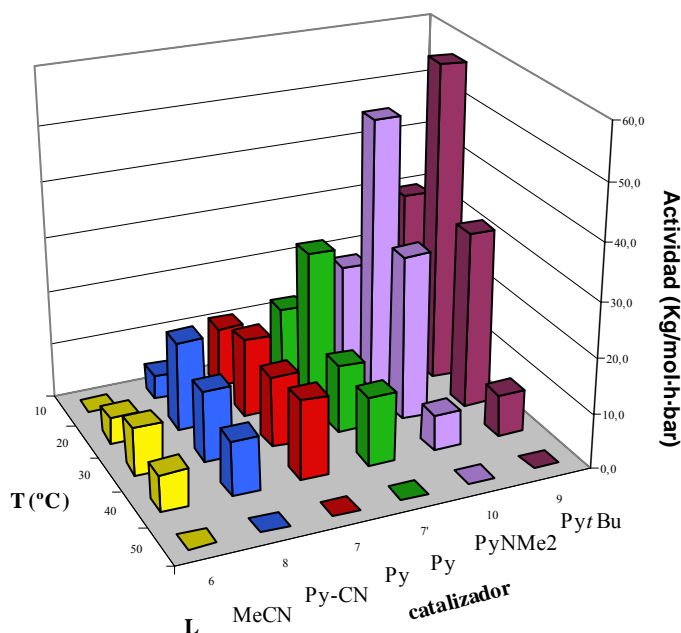


Figura II.2.5.- Actividad catalítica de los complejos **6-10** a varias temperaturas, usando AlEt_2Cl como cocatalizador.

Las curvas de consumo de etileno correspondientes a los experimentos de polimerización realizados con este grupo de catalizadores indican que, en la mayor parte de los experimentos, la actividad catalítica aumenta a lo largo de los mismos, y alcanza su valor máximo entre 15 y 50 minutos, según el catalizador empleado. A partir de este

momento, la actividad decrece ligeramente para mantenerse aproximadamente constante durante el resto del experimento. En la Figura II.2.6 (a), se representan las curvas de actividad correspondientes a la activación de los complejos **6–10** con AlEt_2Cl a 20°C . Resulta destacable que, en los complejos más activos, **9** y **10**, el máximo aparece antes, y es más marcado que en los complejos menos activos, **6–8**. Sin embargo, la actividad catalítica de ambos complejos tiende a estabilizarse en torno a valores muy similares, a pesar de que el ligando *4*-dimetilaminopiridina es considerablemente más donador que la *4-t*-butilpiridina. La observación de un período inicial de crecimiento de la actividad indica que la transformación del precursor en la especie o especies catalíticamente activas es un proceso relativamente lento, lo cual limita la productividad neta del catalizador. El calor acelera este proceso, de tal modo que el máximo de actividad adelanta su aparición cuando la reacción se verifica a temperaturas más elevadas, aunque el nivel de actividad sostenida que se alcanza disminuye por encima de 20°C . Este efecto es claramente visible en las curvas de actividad correspondientes al complejo **9** (Figura II.2.6 (b)). De manera un tanto sorprendente, este nivel de actividad permanece constante durante períodos de tiempo prolongados, por lo que el efecto de la temperatura no se puede atribuir a la desactivación del catalizador. En ensayos de mayor duración (3h), realizados con los complejos **6**, **7** y **9** a 40°C (pruebas 17, 25 y 47, Tabla II.2.2), no se observó la desactivación del catalizador sino que, por el contrario, la actividad se sostiene hasta el término del experimento. Es posible que el descenso de la actividad se encuentre relacionado con la menor solubilidad del etileno a temperaturas más elevadas, que predice la Ley de Henry. Sin embargo, datos cuantitativos aparecidos recientemente indican que la solubilidad del etileno en tolueno varía poco en el intervalo de presión y temperatura utilizado en este trabajo.⁷ En cualquier caso, la observación de un máximo de actividad seguido del mantenimiento de la misma pone de manifiesto la complejidad de este sistema catalítico, cuyas características resultan difíciles de racionalizar por completo con los datos disponibles.

⁷ Se puede calcular que la solubilidad del etileno en tolueno bajo una presión parcial de 5 bar es a 40°C aproximadamente el 75% de la que se encuentra a 20°C . L. Lee, H. Ou, H. Hsu, *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 231, 221.

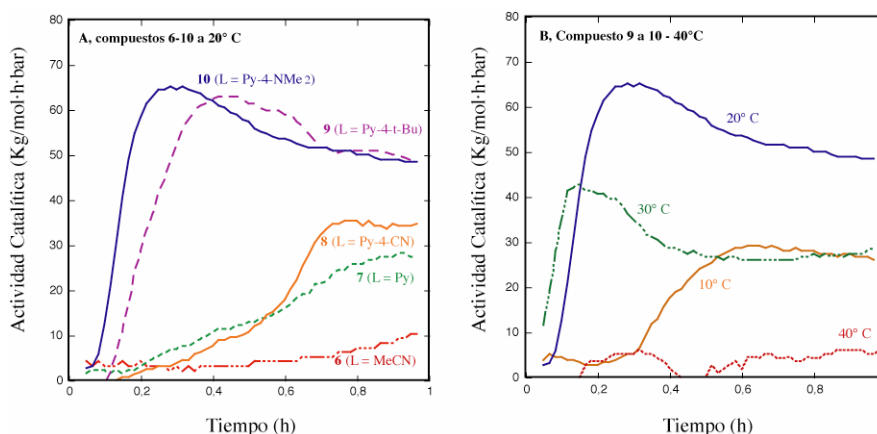


Figura II.2.6.- (a) Curvas de actividad correspondientes a los complejos **6-10**, activados con AlEt_2Cl a 20°C . (b) Curvas de actividad correspondientes al complejo **9**, registradas a varias temperaturas entre 10 y 40°C .

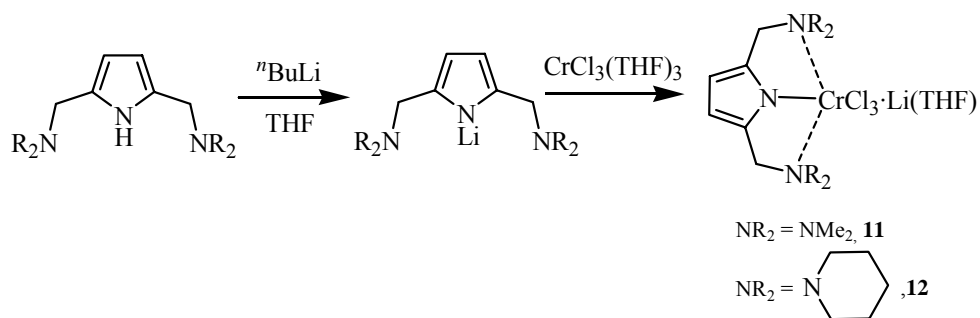
3.- COMPLEJOS CON LIGANDOS 2,5-BIS(AMINOMETIL)PIRROLILO

Los resultados anteriores sugieren que el carácter bidentado de los ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrol podría limitar el nivel de actividad de los catalizadores, la cual se incrementa cuando el complejo dispone de, al menos, un coligando adicional. Esta conclusión invita a investigar otros ligandos estructuralmente relacionados con el anterior, cuya capacidad para actuar como ligandos tridentados permita una mejor estabilización del centro metálico. Los ligandos 2,5-bis(aminometil)pirrol constituyen buenos candidatos con este fin, ya que el ángulo $\text{C-C}(sp^3)\text{-N}$ asociado al grupo aminometilo (109.5°) es menor que el correspondiente $\text{C-C}(sp^2)\text{=N}$ (120°), favoreciendo la aproximación simultánea de los tres átomos de nitrógeno. Una publicación reciente ha puesto de manifiesto la capacidad de este tipo de ligando para actuar como quelato tridentado en complejos de aluminio.⁸

En el presente trabajo, se han preparado dos derivados del 2,5-bis(aminometil)pirrol, que presentan los grupos donadores NMe_2 y N -piperidino,

⁸ J. H. Huang, H. J. Hen, J. C. Chang, C. C. Zhou, G. H. Lee, S. M. Peng, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2650.

respectivamente. La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante procedimientos descritos en la bibliografía.⁹ En forma de sal sódica, ambos ligandos reaccionan con el $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, dando origen a productos poco solubles, cuya composición no ha podido ser determinada. Sin embargo, si los ligandos se introducen en forma de sales de litio, se obtienen los complejos **11** y **12** con alto rendimiento, como sólidos microcristalinos de color rojo (Esquema II.2.4). Ambos complejos se han caracterizado sobre la base de sus datos de IR, análisis elemental y momento magnético. Se trata de compuestos de Cr(III) ($\mu_{\text{eff}} = 3.50$ y 3.43 m.B, respectivamente), cuyos datos analíticos son consistentes con la presencia de una unidad de LiCl y una molécula de THF. Los espectros IR confirman la presencia de esta última, que origina absorciones características a 1061 y 846 cm^{-1} para **11** y 1032 y 862 cm^{-1} para **12**. Estos espectros presentan además una banda de intensidad media en las proximidades de 1600 cm^{-1} , debida al anillo de pirrol. Las disoluciones del complejo **11** en diclorometano no son conductoras de la electricidad, y en acetonitrilo presentan una conductividad eléctrica baja (10^{-3}M , $\Lambda_m = 26$ $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), lo cual indica que el litio se encuentra fuertemente retenido en el complejo. Desafortunadamente, y a pesar de los esfuerzos realizados, no se han obtenido cristales de estos compuestos adecuados para su caracterización por difracción de rayos X, por lo que no ha sido posible establecer de manera precisa la estructura de estos catalizadores.



Esquema II.2.4

⁹ a) F. Souquet, T Martens, M.B. Fleury, *Synthetic Communications*, **1993**, 23, 817 ; b) T. Kim, R.L. Elmsenbaumer, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 55, 4992.

Tabla II.2.3.- Ensayos de polimerización con los complejos **11** y **12**.

Ensayo	Cat	Cocat	t _p (h)	T ^a	g PE	Activ. ^b	M _w	M _w /M _n	Me /1000C	T Fus ^c	α _{crist} ^d
59	11	MMAO	3	30	3.42	22.8	506900	39.6	2.22	137	83
60	11	AlEt ₂ Cl	3	30	2.40	16.0	526200	11.85	1.16	136	71
61	11	MMAO	3	40	3.90	26.0	223100	29.67	4.87	137	85
62	11	AlEt ₂ Cl	3	40	1.00	6.7	ins	-	2.61	140	72
63	11	MMAO	3	50	0.77	5.1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
64	12	MMAO	3	30	3.20	21.3	592800	46.31	2	138	81
65	12	AlEt ₂ Cl	3	30	3.40	22.7	884100	5.91	1.3	140	68
66	12	MMAO	3	40	2.08	13.9	143500	8.64	4.15	135	85
67	12	AlEt ₂ Cl	3	40	1.07	7.1	432800	30.48	2.65	137	82
68	12	MMAO	3	50	0.48	3.2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
69	12	MMAO	3	60	-	inact.	-	-	-	-	-

Condiciones experimentales: Catalizador, 10 μmol; Disolvente, tolueno, 150 ml; Presión de etileno, 5 bar.; Relación Al/Cr: MMAO, 400, AlEt₂Cl, 100. a) Temperatura de la reacción, °C. b) Actividad catalítica, Kg PE/mol de Cr·h·bar. c) Temp. de fusión del polímero (DSC). d) % de cristalinidad (DSC).

La actividad catalítica de los complejos **11** y **12** es moderada (Tabla II.2.3), pero comparable con la de los complejos de 2,6-bis(imidoil)pirrol más activos, **9** y **10**. Esta observación es compatible con una posible tricoordinación del ligando 2,5-bis(aminometil)pirrol si, como se discutió con anterioridad, las especies activas generadas a partir de **9** y **10** retienen uno de los ligandos piridina. Los complejos **11** y **12** también presentan una estabilidad térmica considerable, manteniéndose activos hasta 50°C. Las curvas de consumo registradas en los ensayos de polimerización indican que ambos cocatalizadores se comportan de manera muy diferente. El MMAO activa con rapidez ambos complejos, y la actividad catalítica del sistema decrece a lo largo del experimento, mientras que la activación por AlEt₂Cl es más lenta, observándose que la actividad aumenta de manera gradual a medida que pasa el tiempo. Los polímeros obtenidos con ambos complejos se pueden definir como polietilenos lineales. Aunque tanto el punto de fusión como el grado de cristalinidad es semejante a los que se obtienen con los catalizadores examinados con anterioridad, ha sido posible analizar por GPC la mayor parte de las muestras de polietileno obtenidas con este grupo de catalizadores. Es interesante comprobar que los pesos moleculares son algo mayores en el caso del complejo **12**, cuyos grupos donadores piperidino presentan un impedimento estérico algo

mayor que los dimetilamino de **11**. Los pesos moleculares de los polímeros son mayores cuando se usa AlEt_2Cl . Cabe destacar en este sentido la muestra de polietileno obtenida a partir de **12** y AlEt_2Cl (Ensayo 65), la cual presenta un valor de M_w próximo a 10^6 , y una distribución de pesos moleculares inusualmente estrecha ($M_w/M_n \approx 6$). Sin embargo, en los restantes experimentos se observaron polidispersidades muy amplias, características de este tipo de catalizadores. Como es previsible, los pesos moleculares disminuyen en los experimentos realizados a temperatura más elevada.

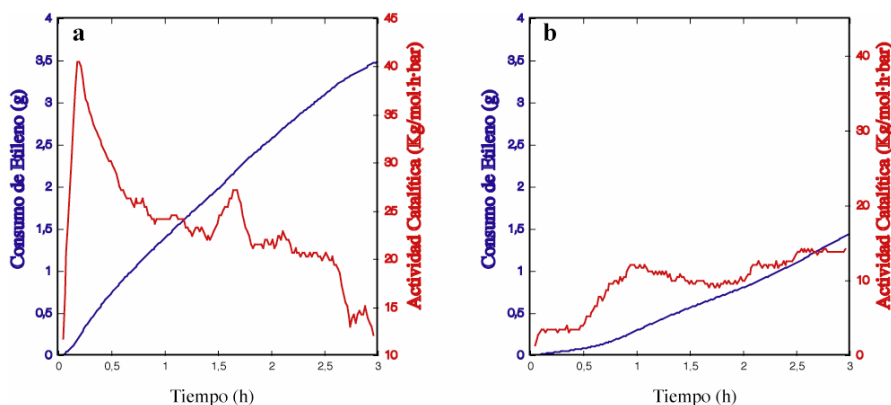


Figura II.2.7.- Curvas de actividad catalítica y consumo de etileno registradas con el catalizador **11** con MMAO (a) y AlEt_2Cl (b) a 40°C .

4.- CONSIDERACIONES FINALES

Los catalizadores de Cr que se presentan en esta sección presentan características comparables con otros compuestos similares descritos recientemente en la bibliografía, originando en todos los casos polietileno lineal de alto peso molecular, con polidispersidades amplias, y actividades catalíticas moderadas. Aunque los catalizadores presentan una razonable estabilidad térmica, permaneciendo activos hasta 40°C , se observa que la máxima actividad se desarrolla a temperaturas próximas a la ambiental. En general, no se observa una influencia marcada del volumen estérico de los sustituyentes, aunque los datos obtenidos con los derivados del ligando 2,5-bis(imidoil)pirrolilo parecen apuntar que las actividades más elevadas se obtienen cuando se emplean ligandos capaces

de estabilizar una configuración de 13 electrones de valencia. Aunque la estructura de los complejos que contienen el ligando 2,5-bis(aminometil)pirrolilo no ha podido ser establecida, su actividad catalítica relativamente elevada sugiere que dicho ligando podría actuar como tridentado.

Tanto el MMAO como el AlEt_2Cl pueden ser empleados como cocatalizadores, pero su efectividad varía según el caso. El MMAO parece ser algo más eficaz frente a los complejos de bis(pirazolil)piridina y bis(aminometil)pirrolilo, en tanto que el AlEt_2Cl es superior frente a los complejos del ligando 2,5-bis(imidoil)pirrolilo (sobre todo los complejos **9** y **10**). La causa del diferente comportamiento de ambos cocatalizadores se podría encontrar en la relativa lentitud del proceso de activación con AlEt_2Cl (como se puede observar en el gradual crecimiento de la actividad en las curvas de consumo), pero al mismo tiempo, este cocatalizador resulta más eficaz que el MMAO frente a catalizadores como **9** y **10**. Es posible que, frente a estos últimos, el MMAO actúe como un ácido de Lewis demasiado poderoso, abstrayendo de modo completo los coligandos piridina, y dando origen a especies coordinativa y electrónicamente muy insaturadas y menos activas catalíticamente. En cualquier caso, estas conclusiones son necesariamente provisionales, dada la complejidad cinética de las reacciones de polimerización y la dificultad que presenta la caracterización de los catalizadores. Sin embargo, estos resultados indican que los ligandos tridentados articulados en torno a un anillo central de pirrol pueden alcanzar actividades catalíticas significativas en polimerización de etileno, y que éstas pueden ser mejoradas mediante un diseño apropiado de dichos ligandos.

II.3- PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1.- Preparación del compuesto de partida

Preparación de CrCl₃(THF)₃

Método a¹

En un sistema Soxhlet, bajo atmósfera de N₂, se sitúan 30 g (189 mmol) de CrCl₃ anhidro y 1.50 g (0.02 mmol) de Zn metálico activado con HCl. Esta mezcla se extrae con 0.75 litros de THF seco, manteniendo el disolvente a 170°C durante 5 h. Durante este tiempo se observa la formación gradual de un precipitado de color violeta en el matraz inferior. Se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente. El sólido se separa por filtración y se lava con 40 ml de hexano frío. Tras secarlo al vacío se obtiene el compuesto buscado como un sólido de color violeta. Rdto: 48.00 g, 68%.

Método b²

50 mmol (13.32 g) de CrCl₃·6H₂O se colocan en un matraz provisto de un refrigerante y un embudo de adición. Por éste último se añaden 100 ml de THF y 160 ml de ClSiMe₃ gota a gota a la temperatura ambiente. La mezcla de color verde oscuro cambia gradualmente hacia violeta, precipitando al mismo tiempo un sólido del mismo color. Tras agitar la suspensión toda la noche a la temperatura ambiente, se filtra la disolución y el sólido se lava con hexano (3 x 30 ml), se seca al vacío, aislándose el compuesto buscado como un sólido de color violeta. Rdto: 10 g, 53%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color violeta

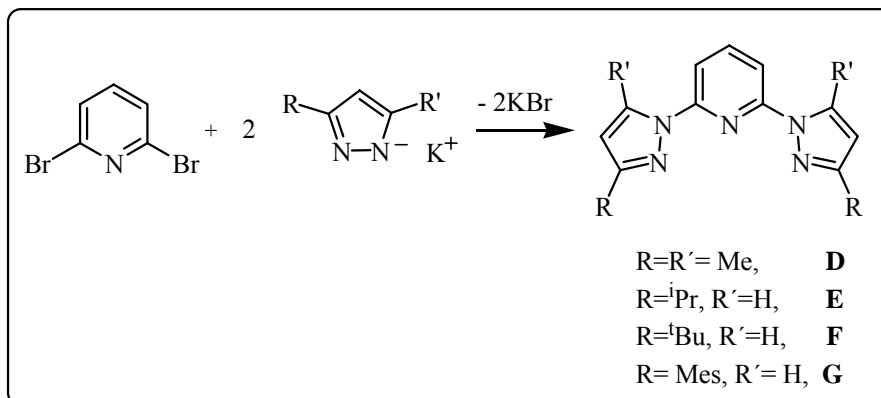
Peso molecular: 374.5 g/mol.

IR (Nujol, cm⁻¹): ν (C-O) = 1013, 852

μ_{eff}: 3.96 m.B

¹ a) P. Boudjouk, J.-H. So, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29,108; b) J. Shamir, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 156, 163; c) W. Herwing, H. H. Zeiss, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1404.

² J-H So, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1592.

II.3.2.- Complejos de Cr(III) con ligandos 2,6-bis(pirazolil)piridinaII.3.2.a.- Preparación de los ligandos.³**Preparación de D, E, F y G**

Sobre una disolución de 7.84 g (81.6 mmol) de 3,5-dimetilpirazol en 100 ml de diglima seca (2-metoxietiléter) se añade poco a poco 3.00 g (77 mmol) de K, lavado previamente con hexano. Cuando todo el potasio ha reaccionado, se añade 5.92 g (25 mmol) de 2,6-dibromopiridina. La mezcla se calienta a 110°C durante 4 días. Transcurrido este tiempo se destila la diglima bajo presión reducida y al residuo resultante se le añade agua, se filtra y se vuelve a llevar hasta sequedad para eliminar los volátiles. El residuo resultante se trata con MeOH en caliente obteniéndose el ligando **D** como un sólido de color blanco. Rdto: 1.750 g, 70 %.

D

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ 2.28 (s, 6H, 3-CH_{3(pz)}), 2.57 (s, 6H, 5-CH_{3(pz)}), 5.98 (s, 2H, 4-CH_(pz)), 7.66 (d, 2H, ³J_{HH}=8.0 Hz, 3-CH_(py)), 7.86 (t, 1H, ³J_{HH}=8.0 Hz, 4-CH_(py)); **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 298 K, 75 MHz): δ 13.9 (s, CH₃), 14.3 (s, CH₃), 109.2 (s, 4-CH_{ar(pz)}), 113.9 (s, 3-CH_{ar(py)}), 140.7 (s, 4-CH_{ar(py)}), 141.3 (s, C_{ar}), 150.3 (s, C_{ar}), 151.7 (s, C_{ar}).

³ D.L. Jameson, K.A. Goldsby, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 4992.

Los derivados de isopropilo, **E**, de *tert*-butilo, **F**, y de mesitilo, **G**⁴, se obtuvieron mediante un procedimiento análogo al anterior, como sólidos de color blanco. Rdto: **E**: 1.90 g, 64%, **F**: 6.62 g, 82%, **G**: 0.76 g, 48%.

E

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ 1.33 (t_{ap}, 12H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 3.07 (sept, 4H, ³J_{HH}=6.9 Hz, CHMe₂), 6.30 (d, 2H, ³J_{HH}=2.3, 4-CH_(pz)), 7.73 (d, 2H, ³J_{HH}=7.3 Hz, 3-CH_(py)), 7.84 (t, 1H, ³J_{HH}=6.9 Hz, 4-CH_(py)), 8.42 (d, 2H, ³J_{HH}=2.3 Hz, 5-CH_(pz));

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 125 MHz): δ 22.9 (s, CHMe₂), 28.4 (s, CHMe₂), 105.4 (s, 4-CH_{ar(pz)}), 108.8 (s, 3-CH_{ar(py)}), 127.7 (s, 5-CH_{ar(pz)}), 141.3 (s, 4-CH_{ar(py)}), 150.3 (s, C_{ar}), 162.5 (s, C_{ar}).

F

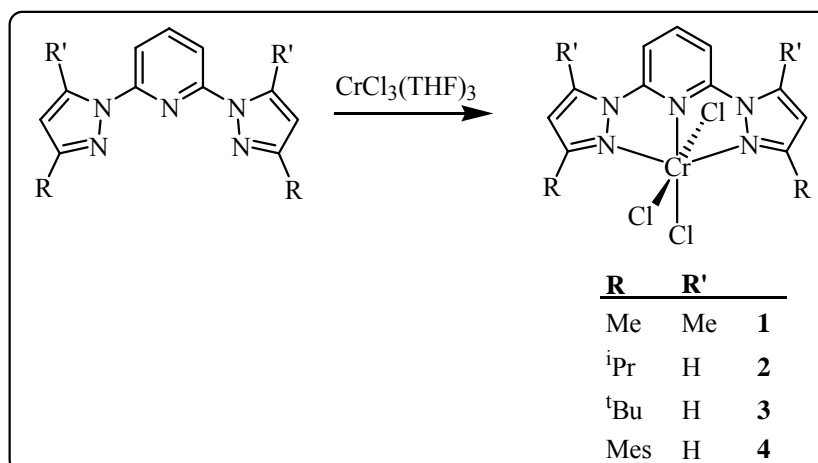
RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 400 MHz): δ 1.36 (s, 18H, CMe₃), 6.33 (d, 2H, ³J_{HH}=2.2, 4-CH_(pz)), 7.76 (d, 2H, ³J_{HH}=7.4 Hz, 3-CH_(py)), 7.83 (t, 1H, ³J_{HH}=7.0 Hz, 4-CH_(py)), 8.42 (d, 2H, ³J_{HH}=2.2 Hz, 5-CH_(pz)); **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 298 K, 100 MHz): δ 30.3 (s, CMe₃), 32.5 (s, CMe₃), 104.8 (s, 4-CH_{ar(pz)}), 108.6 (s, 3-CH_{ar(py)}), 127.2 (s, 5-CH_{ar(pz)}), 140.9 (s, 4-CH_{ar(py)}), 150.2 (s, C_{ar}), 164.9 (C_{ar}).

G

RMN de ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ 2.19 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.32 (s, 6H, *p*-CH₃), 6.42 (d, 2H, ³J_{HH}=2.5 Hz, 4-CH_(pz)), 6.95 (sa, 4H, CH_{ar}), 7.86 (sa, 3H, CH_(py)), 8.65 (d, 2H, ³J_{HH}=2.5, 5-CH_(pz)); **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 298 K, 125 MHz): δ 20.7 (s, *o*-CH₃), 21.4 (s, *p*-CH₃), 109.5 (s, 4-CH_{ar(pz)}), 109.7 (s, 3-CH_{ar(py)}), 127.6 (s, 5-CH_{ar(pz)}), 128.6 (s, *m*-CH_{ar}), 130.4 (s, C_{ar}), 137.7 (s, C_{ar}), 138.2 (s, 4-CH_{ar(py)}), 141.6 (s, C_{ar}), 150.3 (s, C_{ar}), 154.0 (s, C_{ar}).

⁴ A. L. Rheingold, C.B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3471.

II.3.2.b.- Preparación de los complejos

*Preparación de CrCl₃(PybispzMe), 1*

Sobre una disolución de CrCl₃(THF)₃ (0.412 g, 1.1 mmol) en 15 ml de CH₂Cl₂, que se mantiene con agitación a la temperatura ambiente, se añade una disolución del ligando **D** (0.325 g, 1.2 mmol) en 10 ml de CH₂Cl₂. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 h cambiando paulatinamente desde morado hasta verde, observándose la aparición gradual de un precipitado del mismo color. La suspensión se filtra y el sólido se lava con una mezcla de CH₂Cl₂:hexano (1:1) y se seca al vacío, aislándose el compuesto **1**. Rdto: 0.40 g, 85%.

Datos analíticos y espectroscópicos**1**

Sólido de color verde.

Peso molecular: 425.7 g/mol.

Análisis Calc.: C: (39.77), H: (3.88), N: (14.96), **Exp.:** C: 39.74, H: 4.05, N: 15.02**IR** (Nujol, cm⁻¹): ν (C=N) = 1615, 1591**μ_{eff}:** 3.90 m.B

Preparación de $CrCl_3(Pybispz^iPr)$ 2, $CrCl_3(Pybispz^iBu)$ 3 y $CrCl_3(PybispzMes)$ 4

Los derivados **2**, **3** y **4** se obtienen mediante un procedimiento análogo al anterior como sólidos de color verde claro. Rdto: **2**: 0.44 g, 96%; **3**: 1.70 g, 88% y **4**: 0.91 g, 97%.

Datos analíticos y espectroscópicos**2**

Sólido de color verde.

Peso molecular: 453.7 g/mol.

Análisis Calc.: C: (45.00), H: (4.66), N: (15.43), **Exp.:** C: 44.95, H: 4.31, N: 16.58

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1624, 1589

μ_{eff} : 3.80 m.B

3

Sólido de color verde.

Peso molecular: 481.8 g/mol.

Análisis Calc.: C: (47.37), H: (5.23), N: (14.54), **Exp.:** C: 46.40, H: 5.35, N: 14.30

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1622, 1590

μ_{eff} : 3.77 m.B

4

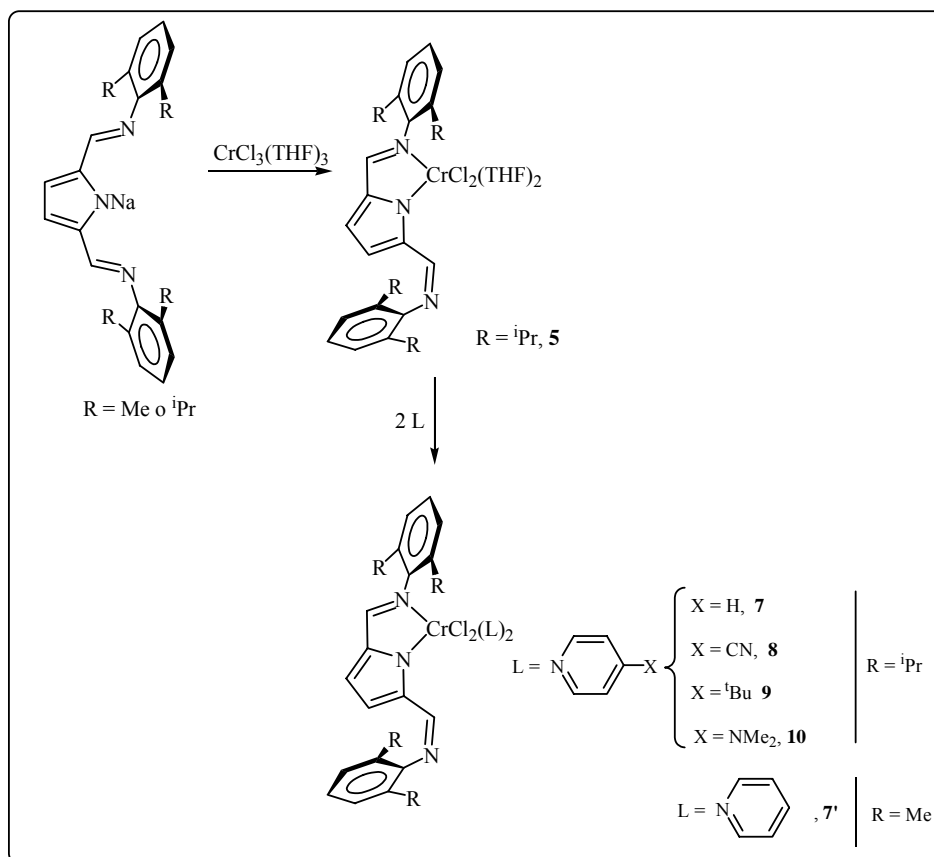
Sólido de color verde.

Peso molecular: 605.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (52.16), H: (4.52), N: (10.14), **Exp.:** C: 52.04, H: 4.65, N: 10.19

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1623, 1588

μ_{eff} : 3.80 m.B

II.3.3.- Complejos de Cr(III) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo**Preparación de $\text{CrCl}_3(\text{PirrdiIm}^i\text{Pr})(\text{THF})_2, \mathbf{5}$**

Se añade una disolución del ligando PirrdiIm(ⁱPr) (2.2 g, 5 mmol) en 20 ml de THF sobre 0.16 g (5.9 mmol) de HNa a la temperatura ambiente. Tras 1 h de agitación a dicha temperatura, la suspensión se centrifuga y la disolución de la sal sódica se añade gota a gota sobre una suspensión de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (1.87 g, 5 mmol) en 20 ml de THF, enfriada a -60°C . La mezcla se agita 5 min a dicha temperatura y 12 h a la temperatura ambiente, adquiriendo gradualmente un color rojo oscuro. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 30 ml de tolueno. La suspensión se centrifuga y la disolución se lleva hasta sequedad. Al residuo resultante se le añaden 20 ml de hexano, precipitando un sólido verde, el cual se separa por filtración y se seca al vacío. Rdto: 2.24 g, 64%.

Datos analíticos y espectroscópicos

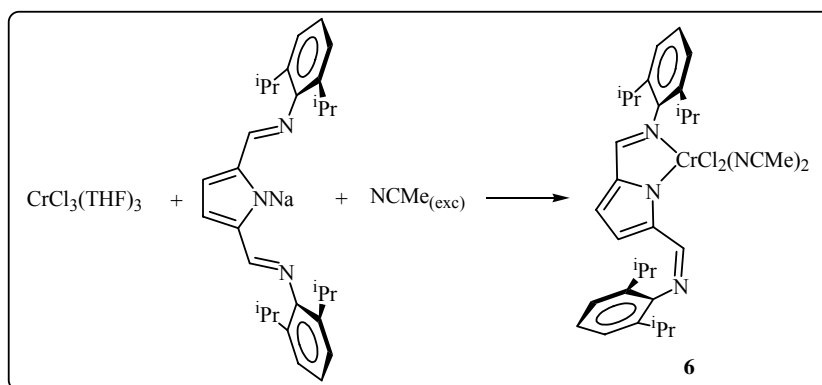
Sólido de color verde.

Peso molecular: 699.7 g/mol.

Análisis Calc.: El análisis de este compuesto no pudo obtenerse de manera satisfactoria.

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1615, 1593, 1578, \nu(\text{C}-\text{O}) = 1008, 804$

μ_{eff} : 3.92 m.B

Preparación de $\text{CrCl}_3(\text{PirrdiIm}^i\text{Pr})(\text{NCMe})_2$, **6**

Sobre una suspensión de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (1.12 g, 3 mmol) en 20 ml de THF, enfriada a -60°C , se añade una disolución de la sal de sodio del ligando $\text{PirrdiIm}^i\text{Pr}$ (3 mmol) en 20 ml de THF, generada de forma análoga al apartado anterior. La mezcla se agita 5 min a dicha temperatura y 12 h a la temperatura ambiente, adquiriendo gradualmente un color rojo oscuro. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 30 ml de tolueno. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, y el sólido resultante se disuelve en 10 ml de NCMe. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 1 h, se filtra, se concentra, y tras enfriar a -30°C , se aísla el producto **6** como un sólido rojo oscuro. Rdto: 0.34 g, 18%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color rojo oscuro.

Peso molecular: 645.6 g/mol.

Análisis Calc.: C: (63.25), H: (6.87), N: (10.85), **Exp.:** C: 63.00, H: 6.94, N: 10.85

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1626, 1591, 1568, ν (C \equiv N) = 2322

μ_{eff} : 3.95 m.B

Preparación de $\text{CrCl}_3(\text{PirrdiIm}^i\text{Pr})(\text{Py})_2$, 7

Sobre 0.06 g (2.6 mmol) de HNa se añade una disolución de 0.88 g (2 mmol) del ligando PirrdiIm(ⁱPr) a la temperatura ambiente. Tras 1 h de agitación a dicha temperatura, la suspensión se centrifuga y la disolución de la sal sódica se añade gota a gota sobre una suspensión de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0.75 g, 2 mmol) en 20 ml de THF enfriada a -60°C . La mezcla de color rojo oscuro se agita 5 min a esta temperatura y 12 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 40 ml de tolueno, la suspensión se centrifuga, y sobre la disolución resultante se añaden 0.32 ml (4 mmol) de piridina seca. La mezcla se agita 5 h a la temperatura ambiente. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, y el residuo resultante se lava con 10 ml de hexano. El producto se cristaliza de una mezcla THF:hexano (5:2), tras enfriar a -10°C . Rdto: 0.28 g, 39%.

Datos analíticos y espectroscópicos

Sólido de color rojo oscuro.

Peso molecular: 721.7 g/mol.

Análisis Calc.: C: (66.56), H: (6.70), N: (9.70), **Exp.:** C: 66.44, H: 6.71, N: 9.62

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1624, 1606, 1593, 1576

μ_{eff} : 3.94 m.B

Preparación de $CrCl_3(PirdiIm(Me))(Py)_2$ 7', $CrCl_3(PirrdiIm(4-CNPy))_2$ 8, $CrCl_3(PirrdiIm(4-tBuPy))_2$ 9, $CrCl_3(PirrdiIm(4-DMAP))_2$ 10

Los derivados **7'**, **8**, **9** y **10** se prepararon de manera análoga, cristalizándolos de una mezcla tolueno:hexano (2:1). Rdto: **7'**: 0.85 g, 62%, **8**: 1.34 g, 87%, **9**: 1.30 g, 78%, **10**: 1.40 g, 87%.

Datos analíticos y espectroscópicos

7'

Sólido de color verde.

Peso molecular: 609.5 g/mol.

Análisis Calc.: C: (63.06), H: (5.29), N: (11.49), **Exp.:** C: 62.98, H: 5.23, N: 10.84

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1620, 1607, 1592, 1565

μ_{eff} : 3.85 m.B

8

Sólido de color verde.

Peso molecular: 771.8 g/mol.

Análisis Calc.: C: (65.36), H: (6.01), N: (12.70), **Exp.:** C: 65.06, H: 5.83, N: 12.74

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1614, 1593, 1568, ν (C \equiv N) = 2239

μ_{eff} : 4.04 m.B

9

Cristales de color rojo.

Peso molecular: 834.0 g/mol.

Análisis Calc.: C: (69.13), H: (7.74), N: (8.40), **Exp.:** C: 68.73, H: 7.54, N: 8.05

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (C=N) = 1618, 1596, 1569

μ_{eff} : 3.98 m.B

10

Cristales de color rojo.

Peso molecular: 807.9 g/mol.

Análisis Calc.: C: (65.41), H: (7.24), N: (12.14), **Exp.:** C: 65.89, H: 7.28, N: 11.86

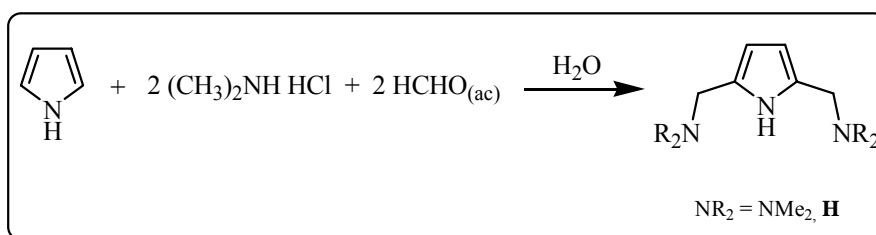
IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1623, 1594, 1573, 1542$

μ_{eff} : 3.87 m.B

II.3.4.- Complejos de Cr(III) con ligandos 2,5-bis(aminoil)pirrolilo

II.3.4.a.- Preparación de los ligandos

*Preparación de H*⁵

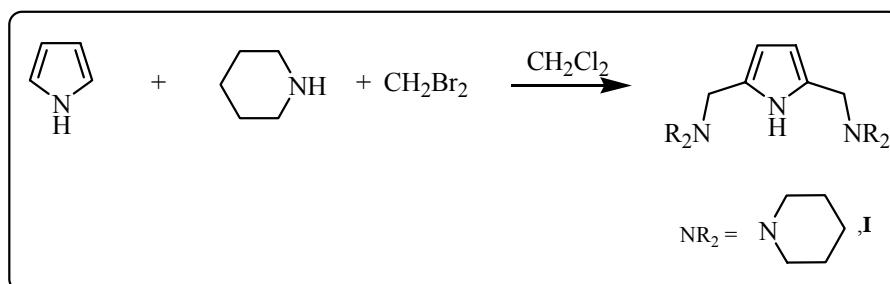


Sobre 4.12 g (50 mmol) de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ se añaden 3.75 ml (50 mmol) de una disolución acuosa de HCHO al 37 % a 0°C , y a esta mezcla se adicionan gota a gota 1.77 ml (25 mmol) del pirrol a la misma temperatura. La mezcla de color amarillo claro, se agita 1 h a 0°C y toda la noche a la temperatura ambiente. Tras este tiempo, la mezcla de reacción se alcaliniza hasta $\text{pH}=12$ con una disolución acuosa de NaOH al 20%. El producto se extrae con éter dietílico (3 x 20 ml). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro, se filtra y el disolvente se elimina bajo presión reducida, obteniéndose el ligando como un aceite de color marrón. Rdto: 7.80 g, 86%.

⁵ T. Kim, R.L. Elmsenbaumer, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 55, 4992.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 2.16 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{-NMe}_2$), 3.32 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-NMe}_2$), 5.89 (s, 2H, CH_{ar}), 9.86 (sa, 1H, NH).

Preparación de I⁶

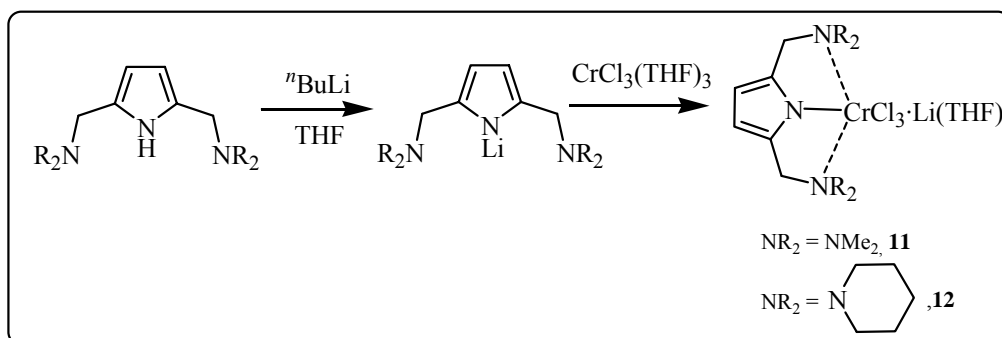


Sobre una disolución de piperidina (35 ml, 350 mmol) en 150 ml de CH_2Cl_2 , se añade 7 ml (100 mmol) de CH_2Br_2 y 3.5 ml (50 mmol) de pirrol a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta a 40°C durante 3 días, formándose como subproducto un precipitado de color blanco. Tras este tiempo la mezcla se deja enfriar, se añaden 200 ml de H_2O destilada y se separan las fases. La fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). Las fracciones orgánicas se secan sobre Na_2SO_4 anhidro. La suspensión se filtra y tras eliminar el disolvente bajo presión reducida, se obtiene un aceite de color marrón que se trata con la mínima cantidad de acetona, aislándose el producto como un sólido cristalino de color blanco. Rdto: 10.20 g, 78%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 1.40 (m, 4H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.52 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.32 (sa, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.39 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-NMe}_2$), 5.86 (s, 2H, CH_{ar}), 8.52 (sa, 1H, NH).

⁶ F. Souquet, T Martens, M.B. Fleury, *Synthetic Communications*, **1993**, 23, 817.

II.3.4.b.- Preparación de los complejos

**Preparación de $\text{CrCl}_3(\text{Pirr}di\text{Me})\text{Li}(\text{THF})$, **11****

A una disolución de 1.09 g (6 mmol) del ligando **H**, se adiciona a -78°C , 3.53 ml (6 mmol) de una disolución 1.7 M de $n\text{BuLi}$ en pentano. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 4 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo, la disolución se adiciona gota a gota sobre una suspensión de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (2.25 g, 6 mmol) en 25 ml de THF, enfriada a -60°C . Se agita 5 min a esta temperatura y 12 h a la temperatura ambiente adquiriendo gradualmente un color rojo oscuro. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida, y el residuo resultante se extrae con 30 ml de CH_2Cl_2 , la suspensión se filtra a través de celita y la disolución se lleva de nuevo hasta sequedad. Al residuo resultante se le añaden 20 ml de hexano y la disolución se agita durante 10 min precipitando el producto como un sólido cristalino de color rojo oscuro, que se separa por filtración y se seca al vacío. Rdto: 2.00 g, 81%.

Datos analíticos y espectroscópicos**11**

Sólido de color rojo oscuro.

Peso molecular: 417.7 g/mol.

Análisis Calc.: C: (42.49), H: (6.54), N: (12.39), **Exp.:** C: 42.77, H: 6.38, N: 11.74

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1601$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1061, 846$

μ_{eff} : 3.50 m.B

Preparación de $\text{CrCl}_3(\text{Pirrdipipe})\text{Li}(\text{THF})$, 12

El derivado **12** se obtiene mediante un procedimiento análogo al anterior como un sólido cristalino de color rojo oscuro. Rdto: 2.53 g, 86%.

Datos analíticos y espectroscópicos**12**

Sólido de color rojo oscuro.

Peso molecular: 497.8 g/mol.

Análisis Calc.: C: (48.26), H: (6.88), N: (8.44), **Exp.:** C: 48.15, H: 6.94, N: 8.76

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1598$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1032, 862$

μ_{eff} : 3.43 m.B

II.3.5.-Experimentos de polimerización a baja presión.**a) Procedimiento general**

Un reactor de paredes de vidrio Fischer-Porter de 500 ml, previamente desoxigenado, se carga con 150 ml de tolueno seco, y la cantidad necesaria del cocatalizador. El sistema se presuriza varias veces con etileno para desplazar la atmósfera original de argón. Se agita el disolvente bajo la presión y la temperatura seleccionadas para el experimento, hasta que se alcanza el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. A continuación se inyecta a través de un séptum una disolución del catalizador en el mismo disolvente. Se registra la caída de presión del sistema con el tiempo de reacción. A continuación se elimina el etileno, separando una muestra de la disolución para su análisis cromatográfico. Sobre la mezcla de reacción se añaden unos 150 ml de MeOH y unas gotas de HCl al 37%. Se agita y el polímero que precipita, se filtra y se seca al vacío.

b) Preparación de la premezcla del catalizador 4

Debido a la poca solubilidad de este compuesto en los disolventes orgánicos convencionales, fue necesaria la preparación de una premezcla del catalizador con el cocatalizador en tolueno. Para ello, se suspenden 10 μmol (0.06 g) del catalizador **4** en 2 ml de tolueno, y se adiciona 1ml (50 equiv) de AlEt_2Cl o 0.3 ml (100 equiv) de MMAO. La mezcla cambia a marrón, disolviéndose el compuesto.

Tabla 1: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Rdto (%)	COLOR	μ_{eff} (m.B)	IR ^b
	C	H	N				
CrCl ₃ (PybispzMe)·0.5 CH ₂ Cl ₂ , 1	39.74 (39.77)	4.05 (3.88)	15.02 (14.96)	85	Verde claro	3.90 ^d	ν (C=N) = 1615, 1591
CrCl ₃ (PybispzPr), 2	44.95 (45.00)	4.31 (4.66)	16.58 (15.43)	96	Verde claro	3.80 ^d	ν (C=N) = 1624, 1589
CrCl ₃ (PybispzBu), 3	46.40 (47.37)	5.35 (5.23)	14.30 (14.54)	88	Verde claro	3.77 ^d	ν (C=N) = 1622, 1590
CrCl ₃ (PybispzMes)·CH ₂ Cl ₂ , 4	52.04 (52.16)	4.65 (4.52)	10.19 (10.14)	97	Verde claro	3.80 ^d	ν (C=N) = 1623, 1588
CrCl ₂ (PirdiIm(Pr))(THF) ₂ , 5	-	-	-	64	Verde	3.92 ^d	ν (C=N) = 1615, 1593, 1578 ν (C-O) = 1008, 804
CrCl ₂ (PirdiIm(Pr))(NCMe) ₂ , 6	63.00 (63.25)	6.94 (6.87)	10.85 (10.85)	18	Rojo	3.95 ^d	ν (C=N) = 1626, 1591, 1568 ν (C≡N) = 2322
CrCl ₂ (PirdiIm(Pr))(Py) ₂ , 7	66.44 (66.56)	6.71 (6.70)	9.62 (9.70)	76	Rojo oscuro	3.94 ^d	ν (C=N) = 1624, 1606, 1593, 1576
CrCl ₂ (PirdiIm(Me))(Py) ₂ , 7'	62.98 (63.06)	5.23 (5.29)	10.84 (11.49)	62	Verde	3.85 ^d	ν (C=N) = 1620, 1607, 1592, 1565

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c en disol. (M. Evans). ^d en sólido (Balanza)

Tabla 2: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Rdto (%)	COLOR	μ_{eff} (m.B)	IR ^b
	C	H	N				
CrCl ₂ (Pirdilm(Pr))(4-CNPy) ₂ , 8	65.06 (65.36)	5.83 (6.01)	12.74 (12.70)	87	Verde	4.04 ^d	ν (C=N) = 1614, 1593, 1568 ν (C≡N) = 2239
CrCl ₂ (Pirdilm(Pr))(4 ^t BuPy) ₂ , 9	68.73 (69.13)	7.54 (7.74)	8.05 (8.40)	78	Rojo	3.98 ^d	ν (C=N) = 1618, 1596, 1569
CrCl ₂ (Pirdilm(Pr))(4-DMAP) ₂ , 10	65.89 (65.41)	7.28 (7.24)	11.86 (12.14)	87	Rojo	3.87 ^d	ν (C=N) = 1623, 1594, 1573, 1542
CrCl ₃ (PirrdiMe) Li(THF), 11	42.77 (42.49)	6.38 (6.54)	11.74 (12.39)	81	Rojo oscuro	3.50 ^d	ν (C=N) = 1601 ν (C-O) = 1061, 846
CrCl ₃ (Pirrdipipe) Li(THF), 12	48.15 (48.26)	6.94 (6.88)	8.76 (8.44)	86	Rojo oscuro	3.43 ^d	ν (C=N) = 1598 ν (C-O) = 1032, 862

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c en disol. (M. Evans). ^d en sólido (Balanza)

CONCLUSIONES

Conclusiones

1) La reacción del cloruro de manganeso con los ligandos neutros PyIm y PydiIm genera complejos halogenados con estequiometría Mn:ligando 1:1 ($MnCl_2L$), en tanto que los aniones PirrIm y PirrdiIm dan lugar a complejos de estequiometría Mn:ligando 1:2 (MnL_2). A pesar de su carácter potencialmente tridentado, los ligandos PirrdiIm se coordinan invariablemente en forma bidentada. Ninguno de estos complejos es activo en polimerización de etileno.

2) El $MnCl_2$ reacciona lentamente con reactivos organomagnesianos (trimetilsililmetilo, neofilo o bencilo) en éter dietílico, dando origen a complejos alquílicos homolépticos MnR_2 , cuya insolubilidad y elevada reactividad dificultan su aislamiento en estado puro. El derivado de neofilo presenta mayor solubilidad que los de trimetilsililmetilo y bencilo, y ello ha permitido la caracterización del primero mediante difracción de rayos X.

3) La reacción del $MnCl_2$ con reactivos organomagnesianos es considerablemente más rápida en tetrahidrofurano, y en este caso se obtienen complejos alquílicos solvatados, muy solubles en dicho disolvente. El correspondiente aducto del complejo de trimetilsililmetilo ha sido aislado y caracterizado mediante difracción de rayos X. La adición de piridina a las disoluciones en THF de los alquilos de Mn(II) conduce a la formación de los correspondientes complejos, que se han aislado como sólidos cristalinos. En tanto que el complejo de trimetilsililmetilo con piridina presenta una estructura binuclear, la del derivado de neofilo es mononuclear.

4) Tanto los aductos de THF como los de piridina experimentan con facilidad reacciones de desplazamiento de ligandos, por lo que constituyen valiosos precursores para la síntesis de diversos complejos organometálicos.

5) Los derivados alquílicos mencionados en los apartados 3 y 4 reaccionan con 2,2'-bipiridilo, dando origen a la formación de los correspondientes complejos dialquílicos con dicho ligando. La reacción del complejo bis(trimetilsililmetil)-2,2'-bipiridilmanganeso(II) con oxígeno genera un compuesto tetranuclear de valencia mixta Mn(II)/Mn(III).

6) La reacción del ligando tridentado PydiIm(ⁱPr) con bis(trimetilsililmetil)-manganeso(II), o con el aducto de este último con tetrahidrofurano, permite aislar el correspondiente derivado dialquílico de Mn(II). En disolución, este compuesto se transforma gradualmente en un compuesto de Mn(I), en el que uno de los grupos alquílicos ocupa la posición 4 del anillo central de piridina. Cuando en reacciones análogas se parte de los complejos precursores de bencilo y neofilo, se obtienen directamente los correspondientes complejos de Mn(I). La formación de estos últimos implica probablemente sendos complejos dialquílicos de Mn(II), que no ha sido posible detectar.

7) Las reacciones de protonación del complejo bis(neofil)bipiridilmanganeso(II) con varios reactivos ácidos que contienen el anión tetrakis(2,5-bistrifluorometilfenil)borato, dotado de escasa capacidad de coordinación, no permiten obtener derivados alquílicos catiónicos, sino que en su lugar se obtiene el correspondiente tetraarilborato del catión tris(bipiridil)manganeso(II). Sin embargo, la reacción del derivado dialquílico del ligando PydiIm(ⁱPr), mencionado en el apartado anterior, con tetraarilborato de piridinio conduce a la formación un derivado alquílico catiónico estable. Este tipo de complejos se puede preparar por un método alternativo, consistente en la reacción de los complejos dialquílicos de Mn(II) con piridina, con la forma protonada del ligando nitrogenado tridentado.

8) La reacción del aducto con tetrahidrofurano del complejo bis(trimetilsilil)manganeso(II) con los ligandos PirrIm y PirrdiIm causa la rotura no selectiva de ambos enlaces Mn-C, y la formación de los productos mencionados en la primera conclusión. Sin embargo, cuando dicho complejo se hace reaccionar con los ligandos PirrdiIm en presencia de piridina, tiene lugar la rotura selectiva de un solo enlace Mn-C, con formación de los correspondientes complejos monalquílicos. Aunque éstos reaccionan con CO o 2,6-dimetilfenilisonitrilo, en ningún caso se ha observado la inserción migratoria de estos reactivos.

9) Ninguno de los complejos alquílicos neutros o catiónicos de Mn(II) mencionados en las conclusiones precedentes cataliza la polimerización del etileno, solos o en combinación con diversos cocatalizadores.

10) De los cuatro complejos de Cr preparados en este trabajo que contienen ligandos 2,6-bis(pirazolil)piridina, son catalíticamente inactivos los que presentan los fragmentos 3,5-dimetilpirazol y 3-*i*-propilpirazol, en tanto que los derivados que contienen los grupos 3-*t*-butilpirazol y 3-mesitilpirazol son catalizadores de polimerización de etileno moderadamente activos en presencia de AlEt₂Cl o MMAO. El derivado de 3-*t*-butilpirazol es el que presenta una actividad más alta, en presencia de ambos cocatalizadores. Sin embargo, el MMAO es un cocatalizador más eficaz en el caso del derivado de 3-mesitilpirazol.

11) En la presente Memoria, se han preparado un grupo de halocomplejos hexacoordinados de Cr(III) que contienen un ligando PirrdiIm. Este último se comporta como bidentado, completándose la esfera de coordinación con dos ligandos haluro y dos ligandos monodentados adicionales, que pueden ser moléculas de disolvente (THF, acetonitrilo), u otras moléculas donadoras (derivados de la piridina). Todos los complejos de este grupo transforman en catalizadores moderadamente activos en polimerización de etileno mediante tratamiento con MMAO o AlEt₂Cl, aunque el segundo cocatalizador resulta más eficaz. La actividad de estos sistemas alcanza su valor máximo a 20°C. La naturaleza de los coligandos donadores adicionales ejerce una clara

Conclusiones

influencia sobre la actividad catalítica, resultando más activos los complejos que contienen 4-Ndimetilpiridina y 4-*t*-butilpiridina, ambos fuertemente coordinantes. Por el contrario, la influencia del tamaño de los sustituyentes arílicos del ligando PirrdiIm resulta poco acusada.

12) Se han preparado asimismo dos complejos de Cr(III) que contienen ligandos de tipo 2,5-bis(aminometil)pirrol. La composición de estos complejos incluye, además del ligando mencionado, dos ligandos haluro, una molécula de haluro alcalino y una molécula de disolvente. La actividad de ambos complejos es moderada, pero presentan una buena estabilidad térmica, manteniéndose activos hasta 50°C.

13) Los polímeros producidos por los catalizadores de Cr que se describen en el presente trabajo se pueden describir como polietilenos muy lineales con pesos moleculares elevados y polidispersidades grandes.