

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Instituto de Investigaciones Químicas

Departamento de Química Inorgánica



Tesis Doctoral

**Complejos de níquel y paladio
estabilizados por ligandos fosfinito-imina
y carbeno N-heterocíclico**

Laura Ortiz de la Tabla González

Sevilla, 2007

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Instituto de Investigaciones Químicas
Departamento de Química Inorgánica

**Complejos de níquel y paladio
estabilizados por ligandos fosfinito-imina
y carbeno N-heterocíclico**

por Laura Ortiz de la Tabla González

Memoria presentada para aspirar al
Título de Doctora en Química
Sevilla, 2007

Laura Ortiz de la Tabla González

El Director:

Juan Cámpora Pérez
Investigador Científico
(CSIC)

A mi familia

A Él

Esto es lo más personal de este manuscrito y, al contrario de lo que pensaba, no me resulta nada fácil escribir estas líneas. He tenido tiempo para decidir qué iba a poner en esta página y ahora que lo hago, veo que la forma de estos agradecimientos ha cambiado casi tanto como yo a lo largo de todo este tiempo, aunque yo lo he hecho en el fondo. Ha sido un camino difícil, mentiría si dijese lo contrario por la embriaguez del final y creo que es demasiado pronto para hacer balance de todo este período. La distancia del tiempo que todo lo suaviza me dirá sin temor a equívoco que es lo que significó la Tesis para mí.

Me llevo muchas cosas de aquí, mejor dicho, me llevo a muchas personas. Ha sido mucho tiempo trabajando en este lugar donde nadie es eterno, y se barajan en mí mente tantos nombres que son imposibles de reunir por completo. A todas las personas que pasaron por aquí y que se quedarán cuando yo me vaya les doy las gracias por aquella sonrisa que algún día me regalaron y que me hizo que esta cuesta arriba fuera un poco menos pendiente.

Me llevo a mis niñas, testigo de muchos momentos irrepetibles. A Inma, porque esta Tesis está ligada a ti, porque hemos compartido cada parte de este camino casi de la mano y porque eres tan especial que no sé como resumir eso en unas pocas palabras. A Belén por sonreírme cada mañana para ser feliz. A Patricia, Laura (la verdadera), Nuria, Amor, Salva, Margarita, las Anitas, Inma... todas os habéis ganado las lágrimas de felicidad que ahora mismo estoy derramando al recordar todo lo vivido junto a vosotras. Empezasteis siendo mis compañeras, os

convertisteis en mis amigas y ahora nos une un lazo invisible que me hace necesitaros aunque estéis lejos.

Como mi vida no es solo este Centro, quiero dar las gracias a personas ajenas a él pero que son muy importantes para mí. A José Luis Benedicto porque eres el primer culpable de que estas letras se escriban; a Paloma porque sé que una vez más puedo contar contigo; a Dunia (por-tutatis) porque eres mi AG, porque en tí veo mi reflejo y mi refugio; a Olga y Estrella porque me habéis dado la mano y el corazón donde no esperaba que nadie lo hiciera; y a Maru, porque siempre has estado ahí.

Finalmente quiero dar las gracias de todo corazón a mi familia, que me apoyan sin medida y sin pedir nada a cambio. A mis abuelos, mis tíos y primos, porque siempre me he sentido amada y arropada por todos vosotros. A mis padres porque me habéis traído a la vida y me habéis enseñado a ser lo que soy, porque sois mi referente y mi luz, porque esto es tan mío como vuestro. A mis hermanos, en los que me adivino en gestos y pensamientos, porque sin vosotros no sería nada. Y Pepe...qué decirte que no hayas ya leído en mis ojos. Eres mi ángel de la guarda, vīgila incesante para que no me tropiece con las piedras del camino. No sé como darte las gracias por todo lo que me has dado en tan poco tiempo, por ser la tercera pata de mi silla para que nunca esté coja, por ser tan especial, por ser tú. PL137

Lo esencial es invisible a los ojos

Antoine de Saint-Exupéry

ÍNDICE

Consideraciones generales	1
---------------------------------	---

Capítulo I: Los complejos de níquel y paladio estabilizados por ligandos fosfinito-imina.

1.- La introducción	11
1.1.- Los catalizadores de Ni y Pd para la polimerización de olefinas	13
1.2.- Los ligandos PN como componentes de catalizadores para la oligomerización y polimerización de olefinas	19
1.3.- Los complejos organometálicos de Ni y Pd como precursores catalíticos en polimerización u oligomerización de olefinas. Catalizadores de un solo componente	27
1.4.- Los complejos alquílicos estabilizados mediante interacciones π -areno	30
1.5.- La inserción de CO en el enlace metal-carbono en complejos plano-cuadrados	36
1.6.- La copolimerización de olefinas y CO	38
2.- La discusión de los resultados	43
2.1.- La síntesis de los ligandos fosfinito-imina	45
2.2.- La síntesis de los derivados halogenados	52
2.2.1.- Las reacciones de oligomerización de etileno	60
2.3.- Los complejos metalacíclicos estabilizados por el ligando P1	66
2.4.- La protonación de los derivados metalacíclicos	73
2.5.- La carbonilación de los complejos catiónicos	82
2.6.- El complejo P17 como catalizador de reacciones de oligomerización, alcoxicarboxilación y copolimerización de olefinas y CO	88

3.- La parte experimental	95
3.1.- La síntesis de los ligandos PN	99
3.2.- La síntesis de los derivados halogenados de níquel	101
3.3.- La síntesis de los derivados halogenados de paladio	103
3.4.- La síntesis de los derivados metalacíclicos	104
3.5.- La síntesis de los complejos alquílicos catiónicos	106
3.6.- La síntesis de los derivados acilo	109
3.7.- La síntesis del metalacilo de etileno y CO	111
3.8.- Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	113
3.9.- Las reacciones de oligomerización de etileno	132
4.- Las conclusiones	135

Capítulo II: Los complejos alílicos de níquel y paladio estabilizados por ligandos carbeno N-heterocíclico.

5.- La introducción	141
5.1.- Los ligandos monodentados en la polimerización y oligomerización de olefinas	143
5.1.1.- La polimerización de estireno	149
5.1.2.- La polimerización de 1,3-butadieno	151
5.2.- Los carbenos N-heterocíclicos	158
6.- La discusión de los resultados	169
6.1.- La síntesis y caracterización de los complejos carbeno-arilóxido	173
6.1.1.- La estructuras cristalinas de los complejos C1-C4 , C7 y C8	181
6.1.2.- La fluxionalidad de los complejos C1-C8	183
6.2.- La síntesis y caracterización de los complejos catiónicos alilo-carbeno	190

6.3.- La oligomerización de olefinas catalizada por C9 , C10 y C13	201
6.3.1.- La oligomerización y polimerización de etileno	203
6.3.2.- La polimerización del 1,3-butadieno	204
6.3.3.- La oligomerización y polimerización del estireno	204
6.3.4.- Las conclusiones generales	206
7.- La parte experimental	209
7.1.- La síntesis de los derivados alil-clorados	212
7.2.- La síntesis de los derivados alil-arilóxidos	214
7.3.- La síntesis de los acuocomplejos	218
7.4.- La síntesis de los aductos de acetonitrilo	219
7.5.- La síntesis de los derivados biscarbena	222
7.6.- Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	224
7.7.- Las reacciones de polimerización y copolimerización de olefinas	236
7.7.1.- Las reacciones de polimerización de etileno	236
7.7.2.- Las reacciones de polimerización de butadieno	236
7.7.3.- Las reacciones de polimerización de estireno	237
7.7.2.- Las reacciones de copolimerización de dos monómeros	237
8.- Las conclusiones	239

Consideraciones Generales

Las investigaciones cuyos resultados se resumen en la presente Tesis Doctoral, que lleva por título **“Complejos de níquel y paladio estabilizados por ligandos fosfinito-imina y carbeno N-heterocíclico”**, se han desarrollado en el Grupo de Química Organometálica y Catálisis Homogénea del Instituto de Investigaciones Químicas (Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla). Se encuadra en una línea de investigación que tiene como objetivo el desarrollo de nuevos ligandos bi y tridentados para la síntesis de complejos organometálicos para su empleo como catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas. Esta Memoria consta de dos capítulos bien diferenciados.

En el Capítulo I, titulado **“Los complejos de níquel y paladio estabilizados por ligandos fosfinito-imina”**, se describe la síntesis de una nueva familia de ligandos PN (esta nomenclatura indica los átomos a través de los cuales el ligando bidentado se une al centro metálico) de tipo fosfinito-imina y la síntesis de los compuestos halogenados de níquel y paladio estabilizados por estos ligandos (figura 1). También se estudia el empleo de los compuestos de níquel como catalizadores en la oligomerización del etileno. Seguidamente, se describe la síntesis de los complejos metalacíclicos de níquel y paladio estabilizados por uno

de estos nuevos ligandos fosfinito-imina sintetizados. Se estudiarán también las reacciones de protonación de dichos compuestos para formar derivados catiónicos, y de carbonilación de estos últimos (figura 1). Por último, se exponen los resultados en el empleo de uno de los complejos de paladio cationicos sintetizados como catalizador en la reacción de copolimerización de etileno y CO.

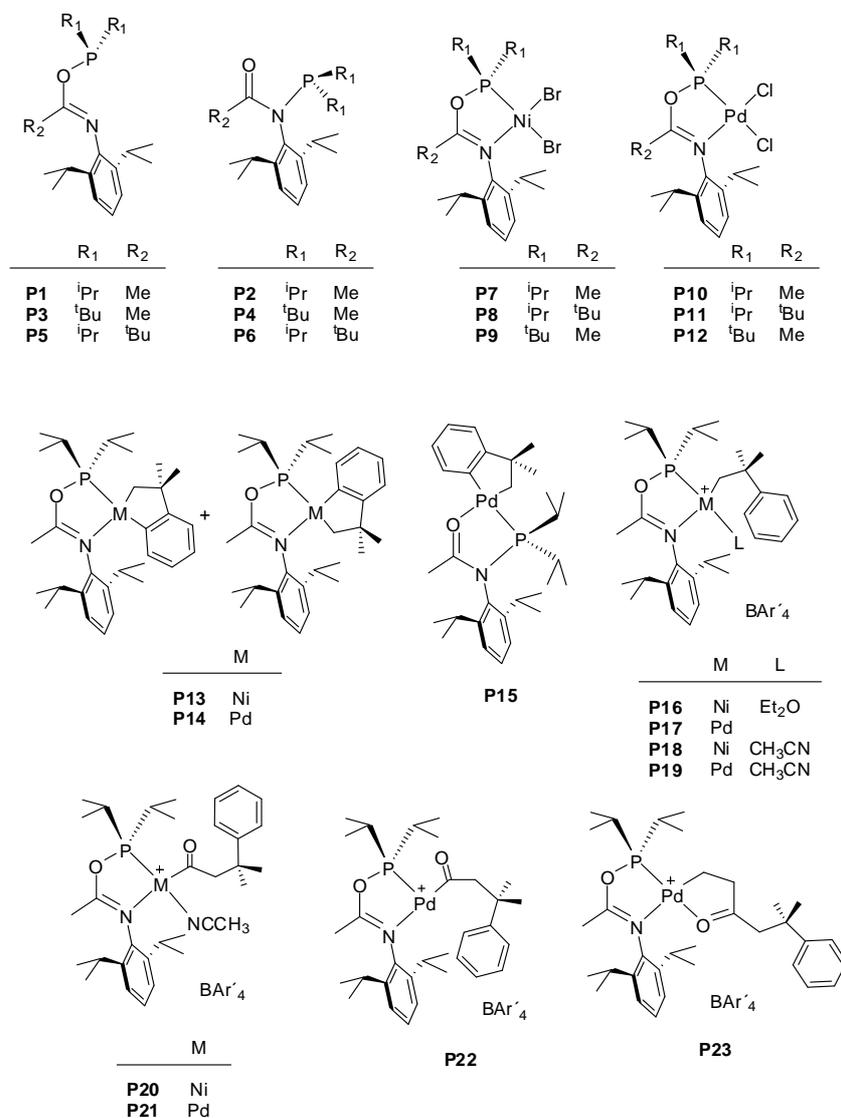


Figura 1. Los nuevos compuestos sintetizados en el Capítulo I.

En el Capítulo II, que se titula “**Los complejos alílicos de níquel y paladio estabilizados por ligandos carbeno N-heterocíclico**”, se expone la síntesis de una nueva familia de complejos alílicos de níquel y paladio estabilizados por algunos ligandos carbeno de tipo N-heterocíclico (figura 2). Se han sintetizado tanto derivados clorados como arilóxidos. Se estudian también las reacciones de protonación de dichos compuestos para generar los complejos alílicos catiónicos. Por último, se exponen los resultados en las reacciones de oligomerización de algunas olefinas empleando algunos complejos catiónicos sintetizados como catalizadores.

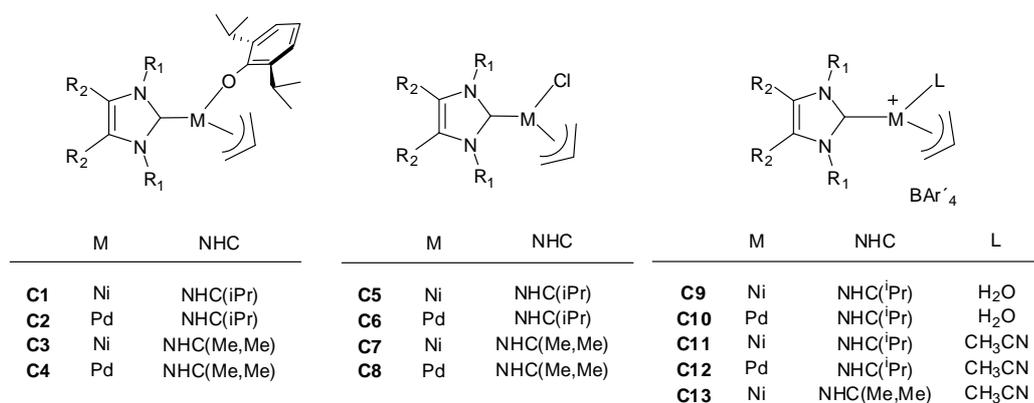


Figura 2. Los nuevos compuestos sintetizados en el Capítulo II.

La estructura de esta Tesis Doctoral es la habitual: cada Capítulo se encuentra dividido en varias secciones (la introducción, la discusión de los resultados, la parte experimental y las conclusiones). Para facilitar su lectura, la numeración de las figuras y de los esquemas que aparecen, es independiente en cada Capítulo, comenzando por el número 1 en cada caso. Las referencias aparecen a pie de página. Para facilitar su localización, aquellas referencias citadas en una sección que previamente aparecen en otra, se indican nuevamente con otra numeración.

Seguidamente se incluye una relación de las abreviaturas empleadas.

ABREVIATURAS

°	grados
Å	ángstrom, 10^{-10} m
α	grado de cristalinidad
Ar	arilo
BAr ₄ ⁻	anión [3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃]B ⁻
Cy	ciclohexano
CG-MS	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas
cod	1,5-ciclooctadieno
δ	desplazamiento químico (en partes por millón)
d	doblete
da	doblete ancho
dd	doblete de dobletes
dh	doblete de heptete
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
dme	dimetoxietano
dmpe	1,2-bis-dimetilfosfinoetano
DMSO	dimetilsulfóxido
h	heptete
η	indicador del número de átomos implicados en un enlace
HETCOR	¹ H- ¹³ C Heteronuclear Correlation
IES	Ionización por Electrospray
ⁱ Pr	isopropilo
IR	Infrarrojo
ⁿ J _{AB}	constante de acoplamiento entre los núcleos A y B separados por n enlaces (en Hz)
ν	frecuencia de tensión de enlace (en cm ⁻¹)
L	ligando neutro, donador formal de 2 electrones
m	multiplete
M ⁺	ión molecular

MAO	metilaluminoxano
Me	metilo
MMAO	metilaluminoxano modificado
Mn	peso molecular promedio sobre el número de moles
MP	peso molecular de la fracción de peso molecular más abundante
Mw	peso molecular promedio sobre el peso
Mw/Mn	distribución de masas moleculares del polímero o polidispersidad
m/z	relación masa-carga
NHC	carbeno N-heterocíclico
NHC(ⁱ Pr)	N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
NHC(Me,Me)	N,N'-dimetil-3,4-dimetilimidazol-2-ilideno
NOESY/EXSY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy/Exchange Spectroscopy
ORTEP	Oak Ridge Termal Ellipsoid Program
P	presión
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
py	piridina
R	alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singlete
sa	singlete ancho
t	triplete
T	temperatura
^t Bu	<i>terc</i> butilo
TCD	detector de conductividad térmica
THF	tetrahidrofurano
TIBA	triisobutilaluminio
TOF	anión triflato, mCF ₃ SO ₃ ⁻

Capítulo I

**Los complejos de níquel y paladio
estabilizados por ligandos
fosfinito-imina**

1. La Introducción

1.1.- Los catalizadores de Ni y Pd para la polimerización de olefinas.

Las reacciones de polimerización y oligomerización de olefinas constituyen procesos de gran importancia económica e industrial. En muchos casos, estas reacciones son catalizadas por complejos organometálicos y permiten obtener una gran variedad de productos. Entre estos se encuentran las olefinas de peso molecular bajo (que constituyen materias primas para la industria química), los aceites y las ceras (que se emplean, entre otros usos, como lubricantes o agentes plastificantes), y los polímeros sólidos de medio o alto peso molecular o poliolefinas. La producción de estas últimas ha experimentado un enorme crecimiento debido a la versatilidad de sus propiedades mecánicas, su inercia química, y su economía, ya que se obtienen de manera directa a partir de materias primas básicas de la industria petroquímica como el etileno o el propileno.

El desarrollo técnico de la oligomerización y polimerización de olefinas ha ocurrido paralelo al desarrollo de la ciencia básica en la que se basa. Fue el estudio de la reacción entre los derivados alquílicos de aluminio y el etileno, o **aufbaureaktion**,¹ lo que condujo a Ziegler a observar de manera fortuita la

¹ Ziegler, K. *Brennstoff-Chem.* **1954**, 35, 321.

dimerización catalítica de dicha olefina. El estudio de esta reacción reveló que la interacción de organoaluminicos con sales de níquel, que se forman durante la limpieza de los reactores de acero con ácido nítrico, conduce a la formación del catalizador responsable de este proceso. Esta nueva reacción, conocida en adelante como **efecto níquel**,² puso de manifiesto la capacidad de los compuestos de los elementos de transición para catalizar con gran eficacia la transformación de olefinas sencillas en productos de mayor peso molecular, y culminó durante el otoño de 1953 con la obtención de los catalizadores para la polimerización del etileno, mediante la reacción del TiCl_4 con alquilos de aluminio.³ Poco tiempo después, Natta demostró la capacidad de estos catalizadores para llevar cabo la polimerización estereoselectiva del propeno y otras olefinas.⁴ Resulta difícil ponderar en breve espacio la extraordinaria importancia científica, tecnológica y económica del descubrimiento de los nuevos catalizadores de polimerización, conocidos hoy como **catalizadores de Ziegler-Natta**. El polietileno o el polipropileno, que eran con anterioridad materiales prácticamente desconocidos, se producen hoy en una escala de millones de toneladas al año, y se encuentran de manera ubicua en nuestra vida cotidiana.

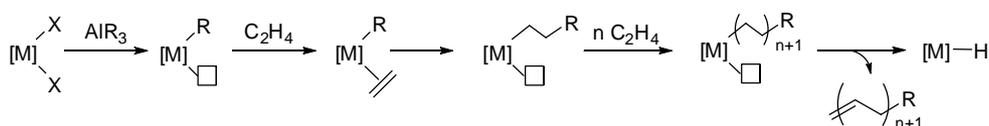
Durante los años siguientes a su descubrimiento, la eficacia y estereoselectividad de los catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta mejoró mediante la incorporación de aditivos, como bases de Lewis, y el uso de soportes inertes, en especial el cloruro de magnesio. Sin embargo, el mecanismo de la reacción de polimerización seguía siendo mal conocido, debido a que la naturaleza heterogénea de los catalizadores los hacía poco accesibles al estudio por medio de las técnicas disponibles en la época. A lo largo de las dos décadas siguientes, se realizó un importante esfuerzo en el estudio de compuestos organometálicos como modelos homogéneos del sistema de Ziegler-Natta. Particularmente relevantes a

² a) Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185. b) Wilke, G. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* M. Tsutsui, Vol. 3, Plenum, New York, 1979, P1.

³ Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. *Ziegler Catalysis* Springer, 1995.

⁴ a) Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545. b) Veen, S. v. d. *Polypropylene and other Polyolefins* Elsevier, Amsterdam, 1990. c) Boor, J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations* Academic Press, New York, 1979.

este respecto son los estudios desarrollados desde 1955 por Natta y por Breslow sobre el complejo $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2$, o **cloruro de titanoceno**, y su activación por medio de alquilos de aluminio.⁵ Estos estudios contribuyeron en gran medida a confirmar el modelo propuesto inicialmente por Cossee y Arlman,⁶ según el cual el crecimiento de la cadena se verifica por medio de inserciones sucesivas de unidades monómeras en una cadena alquílica enlazada al centro metálico (esquema 1). La terminación de la cadena tiene lugar cuando el grupo alquilo experimenta la eliminación de hidrógeno en β . Estos estudios pusieron también de relieve que la función del reactivo organoaluminico (o cocatalizador) es doble: de una parte, es un agente alquilante que promueve la formación de una función alquilo enlazada al metal de transición; y por otro lado, actúa como ácido de Lewis, abstrayendo un ligando haluro y generando una vacante de coordinación que permite el acceso del monómero al centro activo del catalizador.



Esquema 1. El mecanismo de polimerización propuesto por Cossee y Arlman.

A pesar de su indudable interés académico como modelos de la reacción de polimerización, los catalizadores homogéneos formados por la interacción de complejos metalocénicos con alquilos de aluminio convencionales presentan una actividad catalítica demasiado baja para resultar de utilidad práctica. Sin embargo, esta situación sufrió un cambio sustancial a comienzos de la década de 1980, con el descubrimiento del metilalumoxano o MAO⁷ por Kaminsky y Sinn. Esta sustancia es un oligómero, de composición aproximada $(-AlMeO-)_n$ ($n = 5-20$), que se obtiene por la hidrólisis controlada del trimetilaluminio, y que resulta excepcionalmente eficaz como agente iniciador o cocatalizador frente a los

⁵ Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.

⁶ a) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80. b) Arlman, E. J. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89. c) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.

⁷ Kaminsky, W.; Steiger, R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 1413.

metallocenos y otros complejos de coordinación u organometálicos. Al no ser el MAO una especie química definida, su estructura y modo de acción no son bien conocidos. Sin embargo, su uso permite el empleo práctico de los catalizadores homogéneos de polimerización, que alcanzan actividades comparables o superiores a las que se obtienen con los catalizadores heterogéneos convencionales, permitiendo así la incorporación de algunos de ellos a importantes procesos industriales (figura 1).

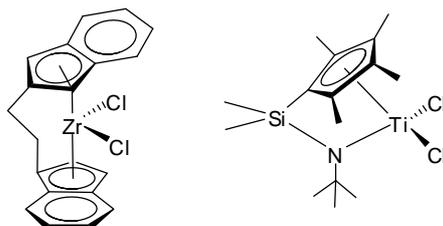


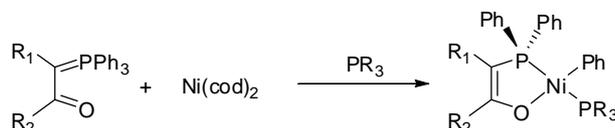
Figura 1. Algunos ejemplos de catalizadores de tipo metalocénico.

Las aplicaciones de los complejos de níquel en el campo de la oligomerización de olefinas no se limitan a la dimerización del etileno.⁸ Wilke y colaboradores continuaron los estudios sobre las reacciones de oligomerización de etileno, propeno y otras olefinas, observando que la selectividad de los catalizadores puede ser controlada mediante el uso de ligandos adecuados. La introducción de estos ligandos estabiliza las especies activas y hace decrecer la velocidad de terminación de la cadena en relación a la de propagación, con lo que se logra incrementar el peso molecular de los productos. En la década de los años 1970, Keim desarrolló un nuevo tipo de catalizadores de níquel basados en ligandos quelatantes PO de tipo iluro (esquema 2).⁹ Estos complejos catalizan la transformación del etileno en una mezcla de α -olefinas lineales de elevado peso molecular (C_4 - C_{30+}), con actividades catalíticas de hasta 6000 mol etileno/mol Ni·h. La producción industrial de olefinas con estos catalizadores de níquel (conocida como proceso SHOP, o **Shell Higher Olefin Polymerization**), continúa siendo en

⁸ Rieger, B.; Baugh, L. S.; Kacker, S.; Strieler, S. *Late Transition Metal Polymerization Catalysis* Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

⁹ Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 244, 235.

la actualidad una de las aplicaciones más importantes de la catálisis homogénea en la industria.¹⁰ El mecanismo que actúa en el proceso de polimerización de olefinas catalizado por los complejos de Ni no difiere en lo esencial del propuesto por Cossee y Arlman, excepto por la mayor velocidad con la que el catalizador transfiere la cadena del oligómero a través de la eliminación de hidrógeno en β .



Esquema 2. La síntesis de complejos fosfinoenolato de Ni utilizados en el proceso SHOP.

En 1995, Brookhart describió los catalizadores de Ni y Pd estabilizados por ligandos de tipo α -diimina voluminosos que se muestran en la figura 2.¹¹ La activación de los complejos dihaluro (**A**) con MAO, conduce a especies alquílicas catiónicas, capaces de polimerizar el etileno formando productos de elevado peso molecular. Los complejos catiónicos de tipo **B**, en los que la vacante de coordinación se encuentra ocupada por un ligando lábil (éter dietílico) presentan una actividad similar.

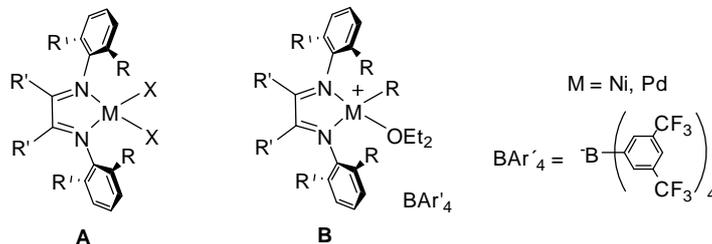
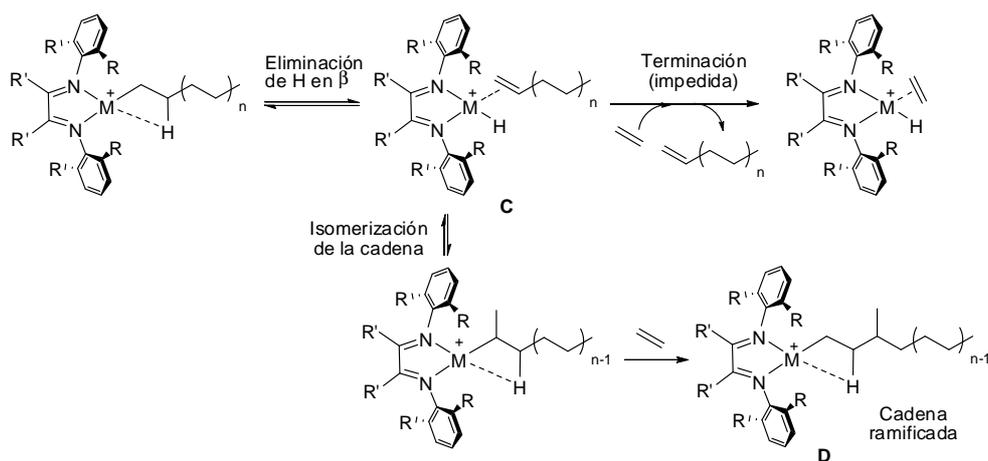


Figura 2. Los catalizadores de polimerización desarrollados por Brookhart.

¹⁰ Keim, W. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 93.

¹¹ a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414. b) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

Los detallados estudios del mecanismo de esta reacción llevados a cabo por el grupo de Brookhart¹² han puesto de manifiesto que los factores estéreos ejercen una profunda influencia sobre el peso molecular y la estructura del polímero. Como se muestra en el esquema 3, la eliminación de hidrógeno en β continúa operando en este sistema catalítico, pero la localización de un considerable impedimento estéreo en las posiciones axiales de la especie activa (**C**) dificulta el desplazamiento de la cadena por una nueva unidad de monómero. El proceso tiene lugar de manera reversible, evitándose de este modo la terminación de la cadena. La reversibilidad de la eliminación de H en β influye asimismo sobre la estructura de la cadena polímera, ya que permite la isomerización del grupo alquilo de primario a secundario. Cuando el crecimiento de la cadena alquílica continúa sobre un fragmento alquílico secundario (**D**), se produce una ramificación en la cadena. La reiteración del proceso de isomerización causa el desplazamiento del fragmento organometálico a lo largo de la cadena hidrocarbonada (**chain walking**) y conduce a la formación de estructuras ramificadas complejas.



Esquema 3. El mecanismo propuesto para la oligomerización de etileno catalizado por los complejos α -diimina de Ni o Pd.

¹² a) Tempel, D. J.; Brookhart, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2290. b) Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634. c) Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Huff, R. L.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686. d) Shultz, L. H.; Tempel, D. J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11539. e) Shultz, L. H.; Brookhart, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3975. f) Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068.

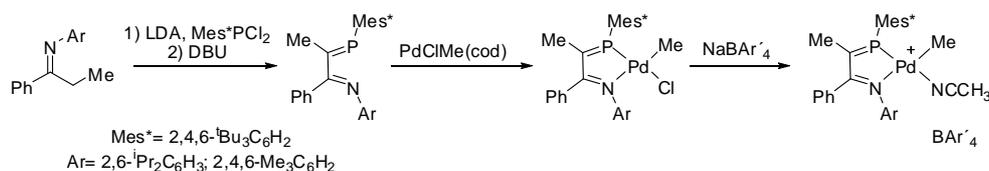
Los resultados expuestos hasta aquí indican que la capacidad de los complejos de níquel y paladio para convertir las olefinas, y en especial el etileno, en una amplia gama de productos con variados pesos moleculares y estructuras, puede ser controlada mediante un adecuado diseño de los ligandos auxiliares. Este concepto ha impulsado durante los últimos años una intensa actividad en el diseño de nuevos tipos de ligandos y en el estudio de la actividad catalítica de los correspondientes complejos de níquel y de paladio. Se han investigado numerosos tipos de complejos, tanto neutros como catiónicos, en los que los ligandos se enlazan a través de distintos tipos de átomos donadores: N, P, O, S o C. Como se verá a continuación, la naturaleza de estos átomos influyen de manera determinante en la actividad catalítica de estos compuestos.

1.2.- Los ligandos PN como componentes de catalizadores para la oligomerización y polimerización de olefinas.

Los complejos de Ni y Pd estabilizados por ligandos α -diimina, presentan elevados valores de actividad catalítica, comparables a los que presentan los sistemas clásicos de Ziegler-Natta. Además, generan polímeros de alto peso molecular. En parte, la elevada actividad catalítica de estos compuestos es debido al carácter altamente electrófilo del fragmento $M(R)(\alpha\text{-diimina})^+$, que favorece el proceso de inserción del monómero.¹¹ También el considerable impedimento estérico que rodea al centro metálico tiende a favorecer la etapa de inserción, al desestabilizar el estado fundamental del complejo metal-olefina en relación al estado de transición. La relativamente baja capacidad donadora y el gran volumen de estos ligandos α -diimina constituyen, pues, características adecuadas para alcanzar una elevada actividad catalítica. Sin embargo, estas mismas características dificulta el que estos ligandos se enlacen con firmeza al centro metálico. Posiblemente por esta razón, los catalizadores α -diimina presentan un tiempo de vida limitado, sobre todo a temperaturas elevadas. Por ejemplo, los catalizadores de paladio se desactivan tras 30 minutos a 70 °C.¹¹ Una estrategia que permite mejorar la estabilidad de los catalizadores consiste en sustituir una de las funciones

nitrogenadas por un grupo donador fosforado, cuya mayor capacidad de coordinación incrementa la estabilidad del complejo. Estos ligandos quelatantes mixtos se suelen denominar de manera general **ligandos PN**. Por lo general, la mejora en la estabilidad del complejo se traduce en un menor carácter electrófilo del centro metálico y, por tanto, en una menor actividad catalítica. La búsqueda de una situación de compromiso entre ambos factores ha impulsado el desarrollo de un buen número de ligandos quelatantes de tipo PN, tanto neutros como aniónicos.

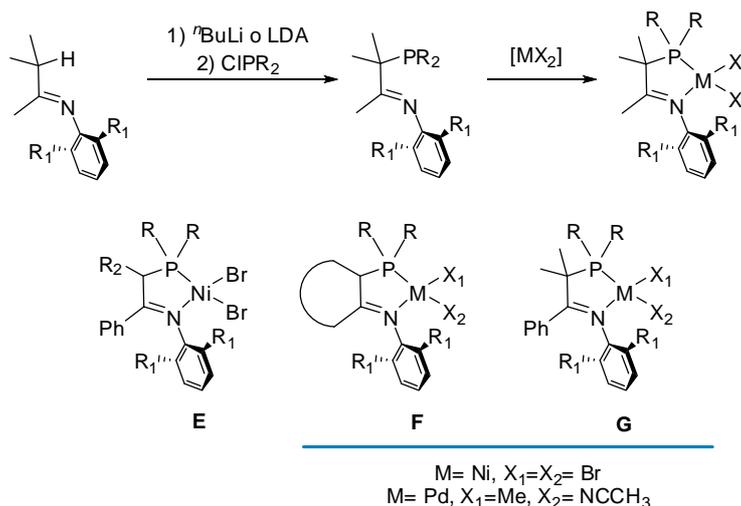
Un ejemplo de ligandos PN neutros son las fosfinidina-iminas. Éstas son estructuralmente análogas a las α -diiminas, de las que derivan formalmente por sustitución de un átomo de nitrógeno por otro de fósforo. La síntesis de estos ligandos resulta complicada, y presenta serias limitaciones en cuanto al tipo de sustitución. En el esquema 4 se muestra el procedimiento descrito por Brookhart y Daugulis para la síntesis de dos de estos ligandos, y de los correspondientes catalizadores de Pd. Estos complejos presenta actividades catalíticas bajas (hasta 94 mol etileno/mol Pd·h), y producen oligómeros de 10-20 átomos de carbono.¹³



Esquema 4. La síntesis de los complejos de paladio derivados de las fosfinidina-iminas.

También es interesante mencionar los que contienen un grupo donador fosfina y otro imina. Los complejos de Ni y Pd estabilizados por estos ligandos PN se encuentran entre los que han recibido una mayor atención en cuanto a sus propiedades catalíticas en polimerización u oligomerización de olefinas. En general, la síntesis de dichos ligandos es sencilla, y se basa en la reacción de los enolatos de imina correspondientes con las clorofosfinas adecuadas, como se indica en el esquema 5.

¹³ Daugulis, O.; Brookhart, M.; White, P. S. *Organometallics* **2002**, *21*, 5935.



Esquema 5. Algunos complejos estabilizados por ligandos fosfino-imina y la síntesis de los mismos.

Los catalizadores de níquel del tipo **E** se citan en una patente en 1998. En ésta se afirma que producen pequeñas cantidades de polietileno de alto peso molecular cuando son activados con MAO a temperaturas inferiores a 0 °C.¹⁴

En 2002, Guan¹⁵ y Suranna¹⁶ describieron, de manera independiente, un nuevo grupo de ligandos fosfino-imina (**F**), en los que el esqueleto del ligando está constituido por un fragmento carbocíclico, que confiere rigidez. Como en el caso anterior, los complejos de Ni se activan con MAO, y su actividad catalítica se mantiene durante periodos de tiempo prolongados a temperaturas superiores a 50 °C. En estas condiciones se producen oligómeros pesados (más de 30 átomos de carbono)¹⁶ o polímeros de bajo peso molecular ($M_n \approx 2000$).¹⁵ No siempre resulta fácil racionalizar la influencia de los factores estructurales sobre la actividad de estos complejos. Según Suranna, al aumentar el tamaño del sustituyente aromático del nitrógeno (pasando de 2,6-dimetilfenilo a 2,6-diisopropilfenilo) decrecen tanto la actividad como en el peso molecular de los oligómeros, al contrario de lo que se

¹⁴ Killian, C. M.; McDevitt, J. P.; Mackenzie, P. B.; Moody, L. S.; Ponasik, J. A. Jr. WO 9840420, 1998.

¹⁵ Guan, Z.; Marshall, W. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3580.

¹⁶ Keim, W.; Killat, S.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Englert, U.; Wang, R.; Mecking, S.; Schröder, D. L. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 150.

observa con los catalizadores α -diimina. Para Guan, los sustituyentes del átomo de fósforo también influyen notablemente sobre la actividad catalítica, de manera que los grupos alquílicos voluminosos ($\text{PR}_2 = \text{P}^t\text{Bu}_2$), dan lugar a productos de mayor peso molecular que los de tipo arílico ($\text{PR}_2 = \text{PPh}_2$), si bien la actividad catalítica de estos últimos es sustancialmente mayor.

Los ligandos fosfina-imina se caracterizan por la acidez de los protones unidos al carbono en α al átomo de fósforo. En estado puro, presentan tautomería imina-enamina, por lo que se pueden desprotonar con facilidad, y sus sales (azafosfinoenolato) se han usado para sintetizar distintos tipos de complejos de Ni y Pd. Esta acidez representa un problema en algunas ocasiones, ya que el cocatalizador puede actuar como una base, y arrancar un protón del ligando coordinado, dando lugar a especies eléctricamente neutras. Se cree que éstas resultan menos activas, y que pueden ser las responsables de la formación de productos de peso molecular relativamente bajo. Braunstein ha sintetizado varios tipos de azafosfinoenolatos de Ni (figura 3)¹⁷. A pesar de que sus estructuras son análogas a las de los fosfinoenolatos del proceso SHOP (véase esquema 2), estos complejos son inactivos en la oligomerización o la polimerización de olefinas.

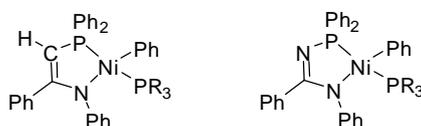
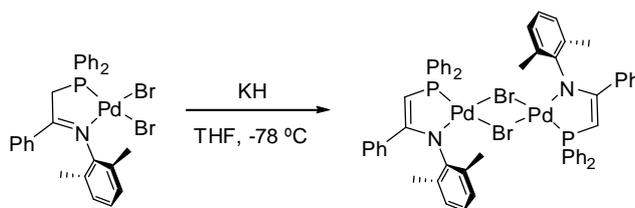


Figura 3. Los complejos azafosfinoenolato de Ni.

También se ha observado que las bases enérgicas, como el KH, desprotonan éstos fosfinoenolatos coordinados al centro metálico (esquema 6).¹⁸

¹⁷ a) Braunstein, P.; Pietsch, J.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; DeCian, A.; Fischer, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3571. b) Braunstein, P.; Pietsch, J.; Chauvin, Y.; DeCian, A.; Fischer, J. J. *Organomet. Chem.* **1997**, 529, 387. c) Braunstein, P.; Pietsch, J.; Chauvin, Y.; DeCian, A.; Fischer, J. J. *Organomet. Chem.* **1999**, 582, 371.

¹⁸ Coleman, K. S.; Green, M. L. H.; Pascu, S. I.; Rees, N. H.; Cowley, A. R.; Rees, L. H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3384.



Esquema 6. La desprotonación de los ligandos coordinados.

Brookhart ha estudiado la actividad catalítica de varios complejos del tipo **G** (véase esquema 5), que contienen ligandos fosfina-imina no enolizables, y que por tanto no pueden ser convertidos con facilidad en especies neutras. La actividad catalítica de estos derivados de Ni depende en buena medida del tipo de cocatalizador utilizado; mientras que los catalizadores obtenidos con AlEt_2Cl o AlEt_2Cl sólo dimerizan el etileno, el MMAO (MAO modificado) permite obtener polietileno de bajo peso molecular (M_n hasta 72000), con actividades catalíticas altas.

A diferencia de sus análogos de Ni, los complejos fosfina-imina de Pd se descomponen por acción de alquilos de aluminio o el MAO, sin que se observe actividad catalítica alguna.¹³⁻¹⁶ Sin embargo, los correspondientes complejos alquílicos catiónicos, estabilizados con un ligando lábil como el acetonitrilo (**H**, figura 4), presentan actividad catalítica en ausencia de cocatalizadores. Suranna ha observado que algunos estos catalizadores son robustos, y se mantienen activos a 70 °C durante períodos de tiempo prolongados, produciendo oligómeros de hasta 30 átomos de carbono.¹⁶ El mecanismo asociado a estos catalizadores ha sido analizado por Brookhart, quien ha determinado la energía libre de activación correspondiente al proceso de inserción del monómero.¹⁷ Como se puede observar en la figura 4, el valor de ésta (28.4 Kcal/mol) es sustancialmente mayor que el observado en los derivados de ligandos “simétricos” difosfina (**I**) o α -diimina (**J**) (aprox. 17 Kcal/mol), lo cual indica una reactividad comparativamente menor en el caso de los primeros.

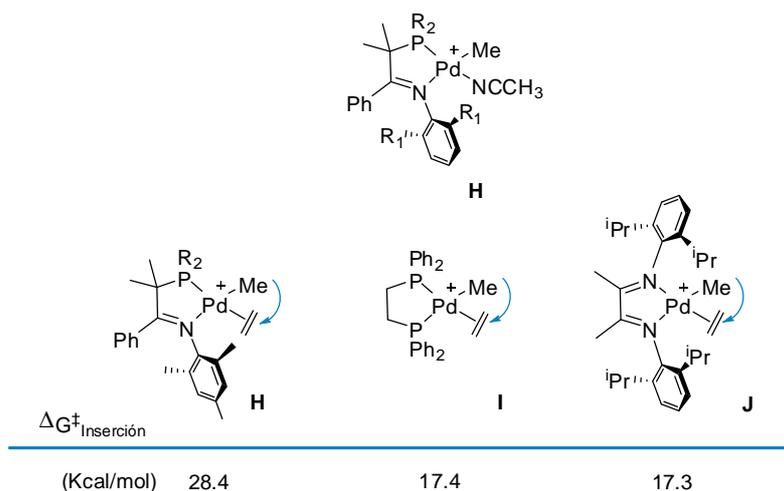


Figura 4. La barrera energética de la inserción del monómero en complejos de Pd.

Esta diferencia de reactividad se atribuye al hecho de que en el sistema PN los ligandos se disponen de tal modo que sus capacidades donadoras relativas se complementen, alcanzando una situación de máxima estabilidad. Esta disposición corresponde a aquella en la que los ligandos con mayor influencia *trans* (fósforo y CH₃) se oponen a los grupos más débilmente donadores (etileno y nitrógeno, respectivamente), con el fin de minimizar la competencia por los orbitales del centro metálico (**efecto antisimbiótico**)¹⁹. Naturalmente, este efecto estabilizador no se da cuando el ligando donador es simétrico, (como en el caso de las α -diiminas o difosfinas). En los sistemas que derivan de ligandos PO fosfina-cetona, este efecto estabilizador es tan importante que la especie alquilo-olefina no presenta tendencia a la inserción y puede incluso ser aislada. En la figura 5 se muestra la estructura cristalina de una de estas especies, que de otro modo resultaría un intermedio de reacción sumamente reactivo.²⁰

¹⁹ a) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity* 4th Ed. HarperCollins College Publishers, New York, 1993. P518. b) Harvey, J. N.; Heslop, K. M.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *Chem. Comm.* **2003**, 278.

²⁰ Malinoski, J. M.; White, P. S.; Brookhart, M. *Organometallics* **2003**, 22, 621.

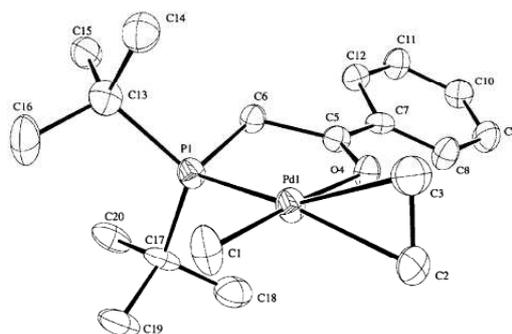
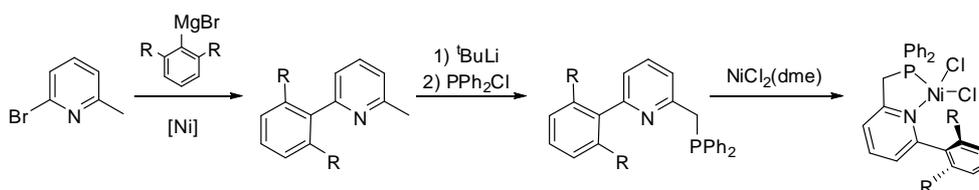


Figura 5. La estructura cristalina del complejo $\{[\kappa^2\text{-}(\text{tBu})_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Pd}(\text{Me})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)\}^+\text{BAR}_4^-$.

Además de los complejos anteriores, son relativamente numerosos los estudios de derivados de ligandos PN en los que el grupo donador nitrogenado corresponde a un fragmento heterocíclico. Los grupos heterocíclicos proporcionan un grado de protección estérea menor que la que aportan los grupos imina voluminosos, por lo que los correspondientes complejos de Ni y Pd actúan como catalizadores de oligomerización de olefinas. En general, la síntesis de los ligandos PN heterocíclicos es sencilla, y permite la variación sistemática de sus distintos componentes. Un buen ejemplo de ello son los ligandos fosfino-piridina, descritos por Braunstein²¹ y Chen²² (esquema 7). Braunstein también ha descrito otros sistemas catalíticos que presentan grupos donadores heterocíclicos de tipo oxazolina²³ y piridina²⁴ con distintos sustituyentes en el átomo de fósforo.



Esquema 7. La preparación de los ligandos piridina-fosfina, y de sus correspondientes derivados de níquel.

²¹ Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Organometallics* **2004**, *23*, 2633.

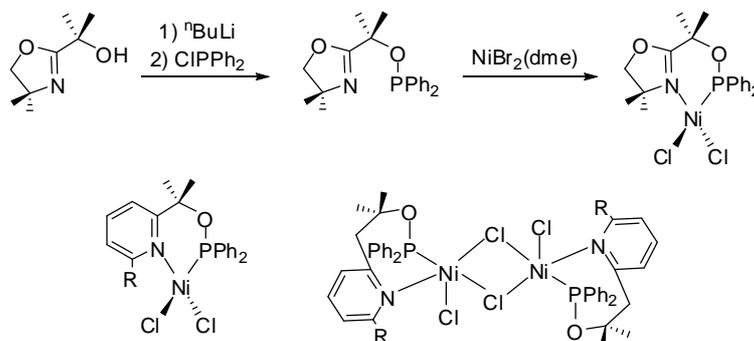
²² Chen, H. P.; Liu, Y. H.; Peng, S. M.; Liu, S. T. *Organometallics* **2003**, *22*, 4893.

²³ Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 2613.

²⁴ Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Organometallics* **2004**, *23*, 2625.

Los derivados halogenados de níquel que contienen grupos donadores PPh_2 , catalizan eficazmente la dimerización del etileno cuando se tratan con AlCl_2Et (hasta 6.1×10^4 mol etileno/mol Ni-h). En cambio, la activación con MAO conduce a la descomposición del catalizador.²¹ Sin embargo, en conjunción con este último cocatalizador, los complejos que presentan grupos sustituyentes más voluminosos en el átomo de fósforo (como la $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ o PMes_2) polimerizan el etileno, si bien su actividad catalítica es baja.²⁴

Los ligandos fosfinito-piridina y fosfinito-oxazolina²⁵ constituyen otra interesante variación estructural sobre los complejos anteriores, desarrollada por este mismo autor (esquema 8). Casi todos estos complejos dan lugar a catalizadores para la dimerización de olefinas por tratamiento con alquilos de aluminio, como el AlEtCl_2 .



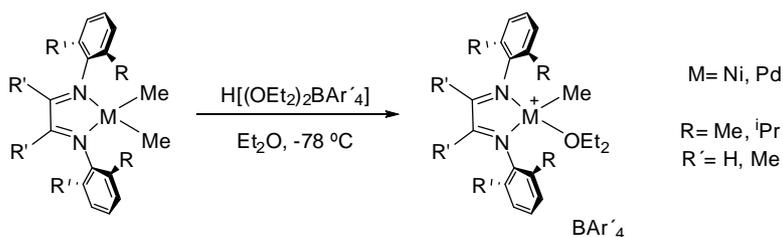
Esquema 8. Los complejos de Ni estabilizados por ligandos PN derivados de fosfinito.

²⁵ Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1649.

1.3.- Los complejos organometálicos de Ni y Pd como precursores catalíticos en la polimerización u oligomerización de olefinas. Catalizadores de un solo componente.

Como se ha planteado en los apartados anteriores, la generación *in situ* de los sistemas catalíticos presenta un gran interés práctico, pero al mismo tiempo plantea algunos inconvenientes, tales como la necesidad de emplear un gran exceso del cocatalizador en relación a la especie activa, la incompatibilidad de algunos sistemas con los alquilos de aluminio o la escasa tolerancia a las funciones polares. Por otra parte, el uso del MAO dificulta el estudio del mecanismo por el que actúa el sistema catalítico. Estos problemas han impulsado la búsqueda de complejos organometálicos que reúnan en sí mismos las características necesarias para desarrollar su actividad catalítica en ausencia de aditivos,²⁶ los cuales reciben el nombre de **catalizadores de un solo componente**.

Los complejos alquílicos en los que una de las posiciones de coordinación se encuentra ocupada por un ligando lábil, el cual puede ser desplazado por el monómero, constituyen excelentes catalizadores por sí mismos. Entre ellos, conviene destacar los derivados alquílicos de níquel y paladio que se muestran en el esquema 9 desarrollados por Brookhart para el estudio del mecanismo de las reacciones de polimerización.^{13,15} Estos complejos se preparan mediante la protonación de los correspondientes complejos dialquílicos disueltos en éter dietílico con el ácido $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4$.

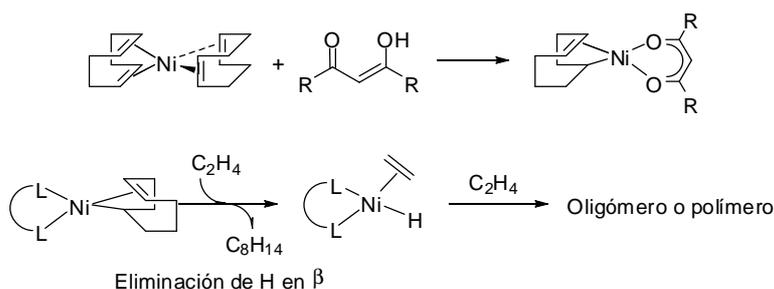


Esquema 9. La preparación complejos de éter y α -diimina.

²⁶ Keim, W. *J. Mol Catal.* **1989**, *52*, 19.

El ligando éter que contienen estos complejos es sumamente lábil, por lo que su actividad es comparable a la de los sistemas generados con MAO. Desafortunadamente, estos compuestos son muy reactivos y resultan difíciles de manipular. También se han utilizado en su lugar complejos de acetonitrilo, el cual presenta una mayor capacidad donadora y poder estabilizante. Estos compuestos, en especial los derivados de paladio, son más estables y se obtienen con facilidad (véase esquema 4).¹⁸

También se han preparado con este objeto complejos que presentan ligandos hidrocarbonados que en los que se da una interacción de tipo π . Resultan especialmente interesantes los complejos $\eta^1:\eta^2$ -ciclooctenilo de níquel, preparados por Keim (esquema 10). La activación de estos complejos implica la descomposición de los mismos a través de un proceso de eliminación de H en β , el cual origina una especie hidruro, reactiva frente a la olefina.²⁷

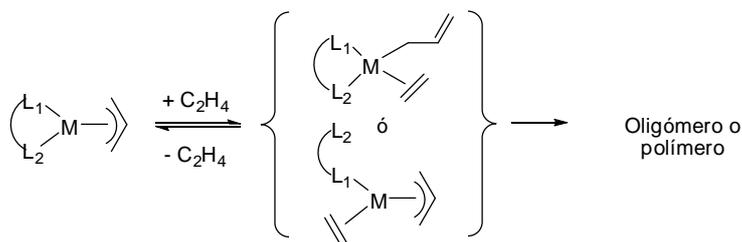


Esquema 10. La formación del ligando $\eta^1:\eta^2$ -ciclooctenilo, y el mecanismo de la activación correspondiente.

Un sistema estrechamente relacionado con el anterior es el de los complejos η^3 -alilo. Al cambiar el modo de coordinación de π a σ , se libera una posición de coordinación, que queda disponible para el monómero (esquema 11).

²⁷ a) Peuckert, M.; Keim, W. *Organometallics* **1983**, 2, 594. b) Keim, W.; Behr, A.; Kraus, G. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 377. c) Åkermark, B.; Martin, J.; Nyström, J. E.; Strömberg, S.; Svensson, M.; Zetterberg, K.; Zuber, M. *Organometallics* **1998**, 17, 5367.

En algunos casos, se ha comprobado que la activación de estos complejos implica la disociación parcial del coligando.²⁸



Esquema 11. Los posibles mecanismos de activación de los complejos de η^3 -alilo.

No obstante, aunque algunos complejos alílicos de Ni han sido utilizados con alguna frecuencia como catalizadores un solo componente,^{12b,29} la estabilidad del modo de coordinación π delimita seriamente su aplicabilidad.³⁰ De manera alternativa, es posible utilizar complejos que contienen ligandos de tipo η^3 -bencilo, el cual adopta con mayor facilidad el modo de coordinación σ . Aunque abundan los ejemplos de derivados de Ni y Pd con ligandos η^3 -bencilo y fosfina, los complejos de este tipo que contienen únicamente grupos donadores N u O resultan mucho menos comunes, aunque hay algunos ejemplos (figura 6).³¹

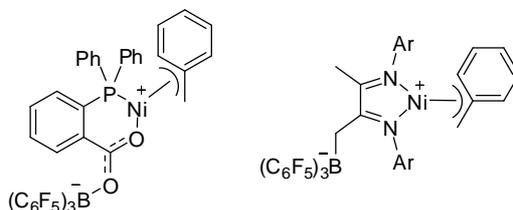


Figura 6. Algunos ejemplos de catalizadores de níquel contienen ligandos η^3 -bencilo.

²⁸ Mecking, S.; Keim, W. *Organometallics* **1996**, *15*, 2650.

²⁹ a) Bonnet, M. C.; Dahan, F.; Ecke, A.; Keim, W.; Schulz, R. P.; Tkatchenko, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 615. b) Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; Kindermann, M. K.; Keim, W.; Köckerling, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 344. c) Malinoski, J. M.; Brookhart, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 5324. d) Brassat, I.; Keim, W.; Killat, S.; Möthraath, M.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P. *J. Mol. Catal. A.* **2000**, *157*, 41.

³⁰ Heinicke, J.; Koesling, M.; Brüll, R.; Keim, W.; Pritzkow, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 299.

³¹ a) Komon, Z. J. A.; Bazan, G. C.; Fang, C.; Bu, X. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 95. b) Lee, B. Y.; Bazan, G. C.; Vela, J.; Komon, Z. J. A.; Bu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5352.

1.4.- Los complejos alquílicos estabilizados mediante interacciones π -areno.

Durante los últimos años, se han descrito en la bibliografía un buen número de complejos organometálicos de paladio en los que se dan interacciones de tipo π entre el centro metálico y un anillo aromático perteneciente a uno de los ligandos.³²⁻³⁶ En muchos de estos complejos,³³⁻³⁶ esta interacción π -areno implica a un ligando de tipo alquílico. En estos compuestos, el anillo aromático “enmascara” una de las posiciones de coordinación del átomo central, al igual que sucede en los precursores catalíticos organometálicos que se han discutido en el apartado anterior. Las estructuras cristalinas de estos complejos π se encuentran entre dos modelos de coordinación extremos, η^1 o η^2 , según el átomo central se enlace a uno o a dos átomos de carbono del anillo aromático (figura 7). En todos los casos, uno de los enlaces implica al átomo de carbono aromático cuaternario que se une al resto del ligando (carbono *ipso*). Casi siempre se observa también una aproximación del metal a uno de los átomos de carbono en *orto*. Aunque la separación entre ambos puede indicar la existencia de un enlace (modo η^2), en otros casos resulta demasiado grande para permitir la existencia de interacción alguna (modo η^1).³³

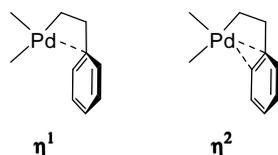


Figura 7. Los modos de coordinación η^1 y η^2 en los complejos π -areno de Pd(II).

En la figura 8 se representa de manera esquemática el enlace metal-areno en estos derivados de Pd(II). Éste consiste en una sencilla interacción donador-aceptor que involucra los orbitales moleculares π enlazantes del anillo

³² a) Wehman, E.; van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Ossor, H.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2975. b) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Tomás, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3143. c) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Tomás, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 891.

aromático y un orbital híbrido vacío del paladio.³³ El anillo aromático posee dos orbitales π frontera, **a** y **b**, que en la molécula de benceno se encuentran degenerados. Como se puede observar en la figura 8, la existencia de un sustituyente alquílico desestabiliza ligeramente al orbital **b**, acercando su energía a la del orbital aceptor del átomo de paladio. Con ello, la participación de este orbital **b**, que presenta una contribución predominante del átomo de carbono *ipso*, se ve favorecida, lo cual explica la preferencia observada por el modo de coordinación η^1 . Sin embargo, en las moléculas reales la situación puede ser más compleja, ya que la diferencia de energía de los orbitales **a** y **b** es pequeña. Al participar el orbital **a**, cabe esperar que la interacción π se aproxime al modo η^2 , observándose en buena parte de los casos modos de coordinación intermedios entre η^1 y η^2 . Probablemente, ambos modos de coordinación son casi equivalentes desde un punto de vista energético, por lo que los factores estéreos y las fuerzas de empaquetamiento en el cristal influyen en buena medida sobre las características del modo de coordinación (η^1 o η^2) que se observa en estos complejos.

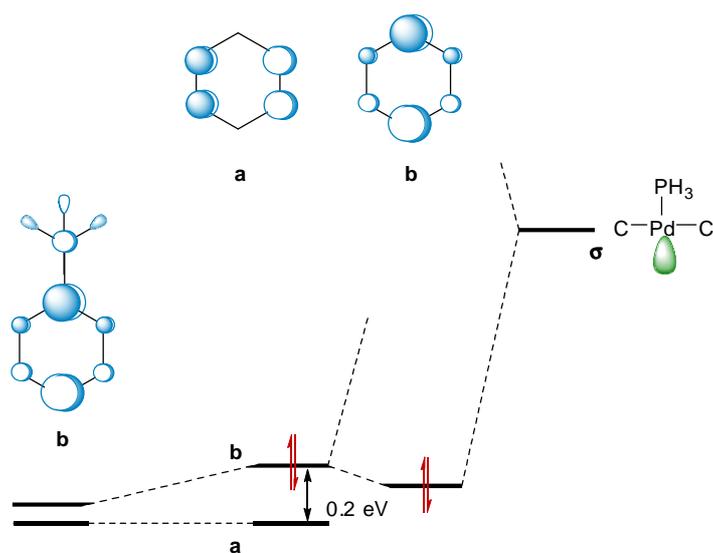
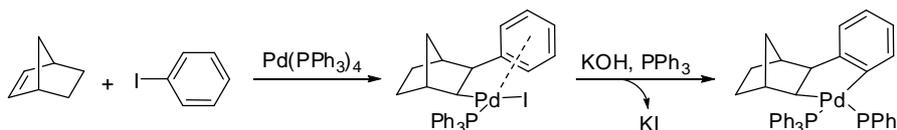


Figura 8. El modelo de orbitales moleculares de la interacción Pd- π -areno.

³³ Catellani, M.; Mealli, C.; Motti, E.; Paoli, P.; Pérez-Carreño, E.; Pregosin, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4336.

La interacción Pd- π -areno presenta gran interés, ya que se cree que desempeña un papel fundamental en la activación electrofílica intramolecular de enlaces C-H aromáticos. Este proceso constituye una etapa clave en la reacción de ciclometalación que, con tanta frecuencia, se observa en la química de este elemento. Catellani³⁴ y Cheng³⁵ han demostrado que los complejos de Pd que presentan esta interacción son fácilmente ciclometalados por la acción de bases relativamente suaves, como OH⁻ o fenolato (esquema 12).



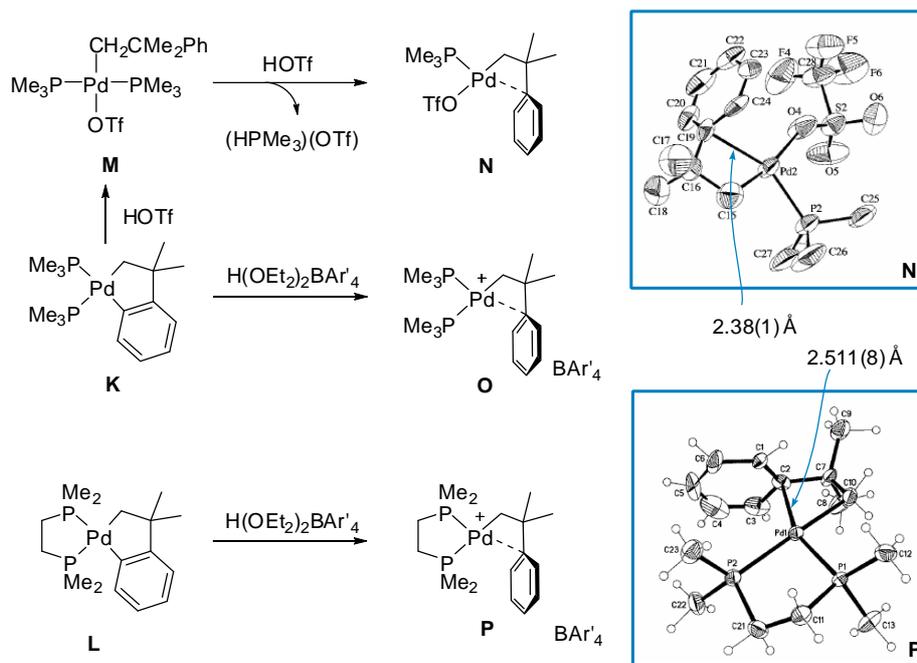
Esquema 12. La síntesis de un complejo de Pd η^2 .

En nuestro grupo de investigación, se han preparado varios complejos alquílicos de paladio que presentan interacciones π intramoleculares.³⁶ La síntesis de estos complejos se ha llevado a cabo haciendo reaccionar los metalaciclos **K** y **L** con ácidos que poseen un anión poco coordinante (esquema 13). Estas reacciones transcurren de manera altamente regioselectiva, y sólo se observa la rotura del enlace Pd-arilo.

³⁴ a) Catellani, M.; Chiusoli, G. P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C13. b) Catellani, M.; Chiusoli, G. P.; Castagnoli, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 07, C30. c) Catellani, M.; Marmiroli, B.; Fagnola, M. C.; Acquotti, D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 157.

³⁵ a) Li, C. S.; Cheng, C. H.; Liao, F. L.; Wang, S. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 710. b) Liu, C. H.; Li, C. S.; Chen, C. H. *Organometallics* **1994**, 13, 18.

³⁶ a) Carmona, E.; Cámpora, J.; Muñoz, M. A.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1701. b) Cámpora, J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Synlett* **1994**, 465. c) Cámpora, J.; López, J. A.; Palma, P.; Carmona, C.; Valerga, P.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4116. d) Cámpora, J.; López, J. A.; Palma, P.; Valerga, P.; Spillner, E.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 147. e) Cámpora, J.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, J. A.; Monge, A.; Palma, P.; del Río, D.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3641.

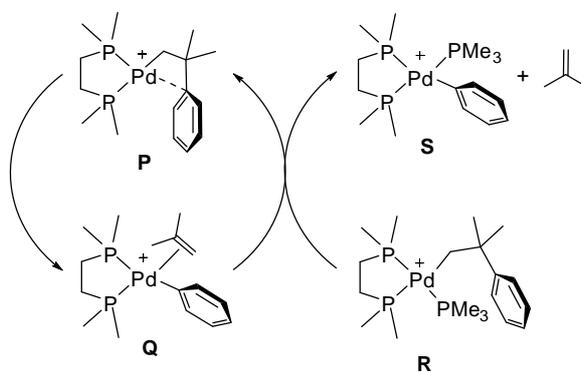


Esquema 13. Los complejos alquílicos de Pd con interacciones π intramoleculares.

Así, por ejemplo, cuando se emplea ácido triflico, se obtiene un derivado de tipo alquilo-triflato **M**. En una segunda etapa, el ácido captura uno de los ligandos PMe_3 en forma de triflato de trimetilfosfonio. El producto resultante, **N**, es un complejo eléctricamente neutro, que presenta dos interacciones lábiles, una metal- π -areno, y otra metal-triflato, que pueden ser fácilmente desplazadas por la PMe_3 u otros ligandos. A pesar de ello, este complejo es térmicamente muy estable y ha sido posible su caracterización por difracción de rayos X. Cuando en lugar de ácido triflico se emplea $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4$ como agente de protonación, se obtiene un complejo π -areno catiónico **O**. El complejo análogo **P**, que presenta la fosfina quelatante 1,2-bis-dimetilfosfinoetano (dmpe) en lugar de PMe_3 , se prepara de manera análoga a partir del metalacilo **L**, y su estructura ha sido determinada mediante difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas de **N** y **P** presentan características similares. En ambos casos se presenta una interacción π -areno de tipo η^1 . Sin embargo, a diferencia del derivado areno neutro, los complejos catiónicos son poco estables, y evolucionan en disolución. El derivado de PMe_3 , **O**,

experimenta de manera espontánea la isomerización del grupo alquilo a 2-tercbutilfenilo. Este proceso implica la rotura del enlace C—H *orto* y la transferencia del protón al grupo metileno, y por tanto constituye una prueba de la capacidad de los complejos π -areno de paladio para inducir la activación de los enlaces C—H aromáticos de manera espontánea.

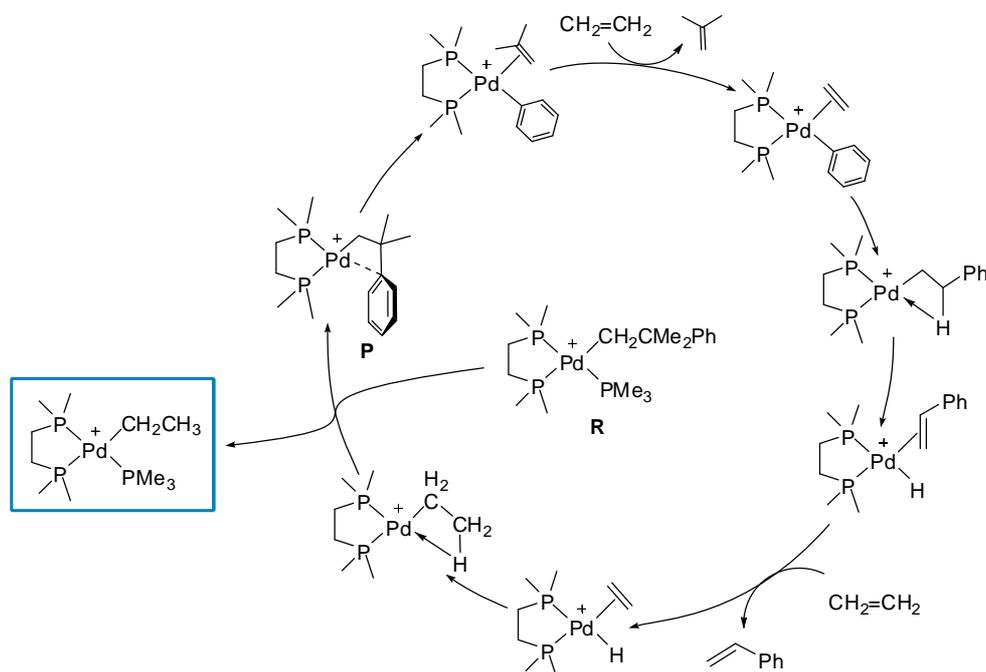
De manera un tanto sorprendente, el derivado **P** evoluciona a través de una ruta completamente diferente. La naturaleza de este proceso se hace patente cuando se permite evolucionar a una disolución que contiene el complejo coordinativamente saturado $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]^+$ (**R**) en presencia de una pequeña cantidad del derivado π areno (**P**). En estas condiciones, el primero de ambos compuestos, que es de por sí una sustancia muy estable, se transforma en el derivado de fenilo **S** con liberación de isobuteno (esquema 14). Se puede deducir que el complejo π (**P**) experimenta una rotura del enlace C—Ph situado en la posición β al metal, lo que conduce a la formación del derivado de fenilo coordinativamente insaturado **Q**. Éste se estabiliza tomando una unidad de PMe_3 que proviene de **R**, generando **S** y liberando isobuteno. La pérdida de PMe_3 por parte de **R** regenera el complejo de π -areno **P**.



Esquema 14. La evolución de **R** para generar isobuteno, catalizado por **P**.

Resulta interesante considerar que la eliminación de fenilo en β , constituye el proceso inverso a la inserción de una olefina (isobuteno) en el enlace Pd—C. En este sentido, es conveniente mencionar que las características estructurales del complejo π -areno se asemejan mucho a las de la especie

$[\text{Pd}(\eta^1:\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}(\text{NH}_2)_2)]^+$ calculada por Rösch por medio de cálculos DFT, la cual constituye un modelo del intermedio originado por la inserción de etileno en el enlace Pd—Ph. Esta apreciación sugiere que el proceso de eliminación de fenilo en β podría ser invertida en presencia de una olefina más proclive a la inserción, como por ejemplo el etileno. Y, en efecto, cuando el mencionado proceso catalítico se desarrolla bajo una atmósfera de etileno, el producto final no es el derivado de fenilo, sino un complejo que presenta un grupo etilo. La formación de este complejo puede explicarse como resultado de una concatenación de etapas “en cascada”, que se muestran en el esquema 15.



Esquema 15. El mecanismo que se propone para la liberación del complejo de etilo.

Como se puede observar, la formación de la unidad Pd—Ph va seguida de la inserción de etileno, y el producto resultante experimenta una eliminación de hidrógeno en β . Tras eliminar estireno, el hidruro resultante experimenta un nuevo proceso de inserción de etileno, que da lugar al grupo etilo.

1.5.- La inserción de CO en el enlace metal-carbono en complejos plano-cuadrados.

La inserción de pequeñas moléculas insaturada en enlaces metal-carbono constituye una etapa esencial en muchas reacciones catalíticas que implican la formación de un enlace C—C, incluyendo las polimerizaciones y alquilaciones de olefinas catalizadas por complejos de metales de transición.²¹ Por ello, la investigación del mecanismo del proceso de inserción es importante para desarrollar nuevos sistemas catalíticos y mejorar la estabilidad de los sistemas ya descritos.

Una de las reacciones de inserción en enlaces metal-carbono mejor estudiadas son las **reacciones de carbonilación**. El término carbonilación fue acuñado por Reppe, quien definió así a las “reacciones en las que el monóxido de carbono, solo o junto a otras moléculas, se introducen en un sustrato particular”.³⁷ El conocimiento del mecanismo de la inserción de CO se basa, en gran medida, en los estudios realizados por Calderazzo³⁸ sobre los alquilos de fórmula $MnR(CO)_5$, durante las décadas de los años 1960 y 1970, y también en los llevados a cabo en la misma época por otros investigadores como Basolo³⁹ y Whitesides⁴⁰. En esencia, este mecanismo implica el ataque o migración del grupo alquílico sobre un ligando carbonilo coordinado al centro metálico. El término **inserción migratoria**, que describe este mecanismo, es aplicable a la práctica totalidad de las reacciones de inserción de CO en los enlaces M—C, aunque puedan lógicamente encontrarse diferencias importantes de unos sistemas a otros.

³⁷ Cavell, K. J. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155, 209.

³⁸ a) Calderazzo, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 299. b) Calderazzo, F.; Noack, K. *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 118.

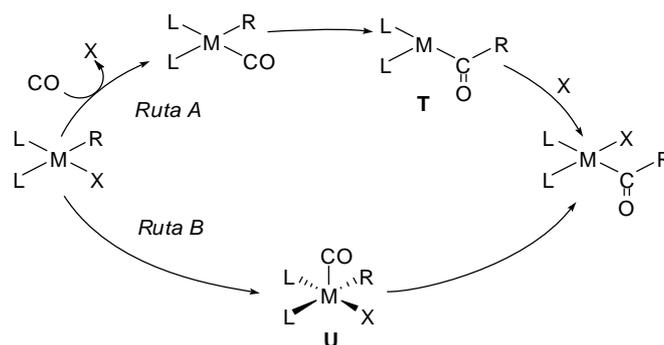
³⁹ Butler, I. S.; Basolo, F.; Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2074.

⁴⁰ Bock, P. L.; Boschetto, D. J.; Rasmussen, J. R.; Demers, J. P.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2814.

La carbonilación de complejos tetracoordinados de configuración electrónica d^8 de tipo $M(X)(R)(L)_2$, han sido estudiados extensamente.⁴¹ La etapa de inserción puede transcurrir a través de dos mecanismos diferentes (esquema 16):

Ruta A.- El proceso ocurre a través de la formación de un intermedio tetracoordinado de 14 electrones en forma de T (**T**).

Ruta B.- El proceso ocurre mediante la formación de un intermedio pentacoordinado del tipo $M(X)(CO)(R)(L)_2$ (**U**).



Esquema 16. Los dos mecanismos posibles de la inserción de CO.

En un estudio realizado sobre complejos catiónicos de Ni(II) estabilizados por ligandos difosfina, Brookhart y colaboradores han identificado algunos intermedios pentacoordinados, a diferencia de los sistemas análogos de paladio, donde se encuentran intermedios tetracoordinados.⁴² Por otro lado, Macgregor ha realizado un estudio teórico sobre el mecanismo de inserción migratoria en enlaces metal-alcóxido y metal-alcóxido del grupo 10 y concluye que, para el Ni(II), el camino a través de la especie pentacoordinada es más accesible, aunque para el Pd(II) y Pt(II), ambos son muy próximos en energía.⁴³ De Angelis llega a la misma

⁴¹ a) Anderson, G. K.; Cross, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 67. b) Anderson, G. K.; Cross, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185. c) Anderson, G. K.; Clark, H. C.; Davies, J. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 64.

⁴² a) Shultz, C. S.; DeSimone, J. M.; Brookhart, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 16. b) Shultz, C. S.; DeSimone, J. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9172.

⁴³ Macgregor, S. A.; Neave, G. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 4547.

conclusión en su estudio teórico de la inserción de CO en la copolimerización de CO y olefinas, catalizadas por un complejo de Ni(II) estabilizado por difosfinas.⁴⁴

1.6.- La copolimerización de olefinas y CO.

La copolimerización de olefinas y CO conduce a la formación de polímeros en cuyas moléculas se alternan de manera rigurosa ambas unidades monómeras, que se conocen como **policetonas** (figura 9). Estos polímeros presentan propiedades de interés técnico, tales como una buena procesabilidad, elevada densidad y escasa permeabilidad a las moléculas apolares.⁴⁵

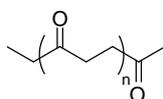


Figura 9. La estructura de las policetonas.

El descubrimiento de los primeros catalizadores capaces de oligomerizar el etileno y el monóxido de carbono datan de la década de los años 1940.⁴⁶ En los últimos años de la década, Reppe y Magin encontraron que algunos complejos sencillos de níquel, como el $K_2Ni(CN)_4$ catalizan la conversión de las mezclas de etileno y CO en mezclas de policetonas de bajo peso molecular, junto con dietilcetona y ácido propiónico. En 1967, se descubrieron los primeros catalizadores de paladio, pero su productividad era muy baja, y requerían condiciones de operación muy drásticas (250 °C y 2000 bar).⁴⁷ La introducción de ligandos fosfina monodentados permitió operar bajo presiones y temperaturas moderadas, pero no fue hasta los primeros años de la década de 1980 cuando Drent, trabajando en la compañía Shell, descubrió que los complejos de paladio con fosfinas quelatantes son catalizadores sumamente activos (6000 Kg/g Pd·h).^{40a}

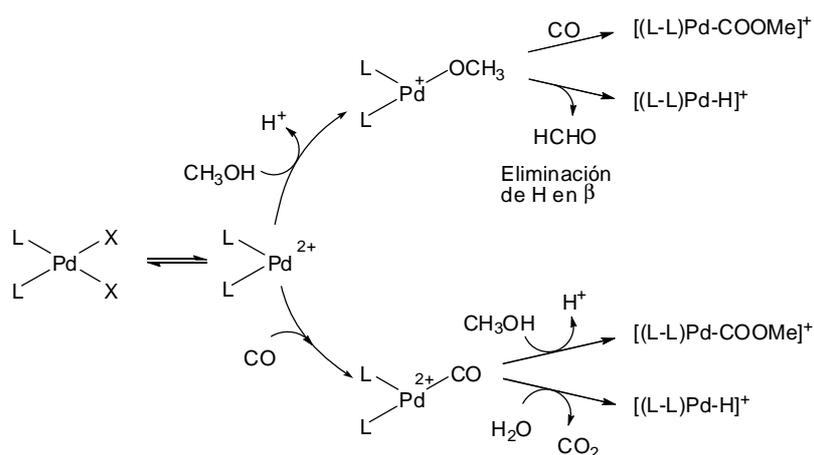
⁴⁴ De Angelis, F.; Sgamellotti, A.; Re, N. *Organometallics* **2002**, *21*, 2036.

⁴⁵ a) Drent, E.; Budzelaar, P. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663. b) Bianchini, C.; Meli, A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 35.

⁴⁶ Ballauf, F.; Bayer, O.; Leichmann, L. Patente alemana 893 711, 1941.

⁴⁷ Gough, A. patente británica 1,081,304, 1967.

Las especies catalíticas activas en este proceso de copolimerización son complejos organometálicos de composición $[\text{Pd}(\text{R})(\text{L-L})]^+$, donde L-L es un ligando bidentado, y R la cadena polímera, que presentan las mismas características esenciales que los catalizadores de polimerización de olefinas: presencia de un resto orgánico enlazado al átomo metálico a través de un enlace σ , que actúa de punto de crecimiento de la cadena polímera y una posición de coordinación formalmente vacante, que se encuentra disponible para la coordinación de los monómeros. Como ocurre también en la catálisis de tipo Ziegler-Natta, el catalizador se introduce en una forma precursora, que suele ser un complejo inorgánico sencillo de tipo $\text{PdX}_2(\text{L-L})$, donde X representa un ligando aniónico débilmente coordinado, tal como trifluoroacetato, sulfonato, etc. El proceso suele llevarse a cabo en alcoholes, con frecuencia MeOH, en los que no se precisa la adición de cocatalizador alguno. El proceso de activación comienza con la formación de un ligando metoxicarbonilo, o bien de un hidruro, a través de diversos tipos de reacciones, algunas de las cuales se muestran en el esquema 17.



Esquema 17. Las principales vías de activación en la copolimerización de olefinas y CO.

En su etapa de propagación, el crecimiento de la cadena de policetona implica inserciones sucesivas de las unidades de alqueno y CO. Una de las características más destacadas de este proceso es el carácter estrictamente

alternante de las inserciones, ya que la cadena polímera no presenta errores, es decir, repeticiones de alguno de los monómeros. La ausencia de repeticiones de las unidades CO se puede explicar con facilidad, ya que la doble inserción de este monómero (para formar unidades M—CO—CO—R) es un proceso termodinámicamente desfavorable. Sin embargo, nada se opone en principio a la inserción sucesiva de dos unidades del alqueno. De hecho, si se agota el suministro de CO durante el proceso catalítico, los catalizadores continúan su actividad oligomerizando el alqueno, a una velocidad generalmente superior a la del proceso de copolimerización. En parte, la ausencia de la doble inserción del monómero olefínico se debe a la mayor reactividad del enlace M—C frente al CO, cuya inserción es mucho más rápida. No obstante, se considera que esta explicación no es suficiente, y que la rigurosa alternancia de inserciones se debe a la formación de las especies cíclicas intermedias **V** y **W** (figura 10). En el intermedio **V**, la coordinación del átomo de oxígeno del grupo carbonilo en γ de la cadena policetónica bloquea la cuarta posición de coordinación del átomo central, de manera que previene de forma eficaz la entrada del monómero olefínico. Sin embargo, el CO reacciona con esta especie, generando el metalacido **W**. Como se mencionó con anterioridad, la inserción de una segunda molécula de CO se encuentra termodinámicamente desfavorecida, por lo que **W** sólo puede reaccionar con la olefina, lo cual se ve facilitado por la menor estabilidad del anillo quelato de seis miembros.

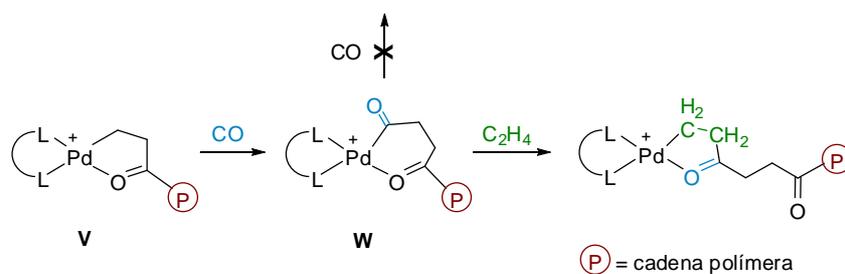
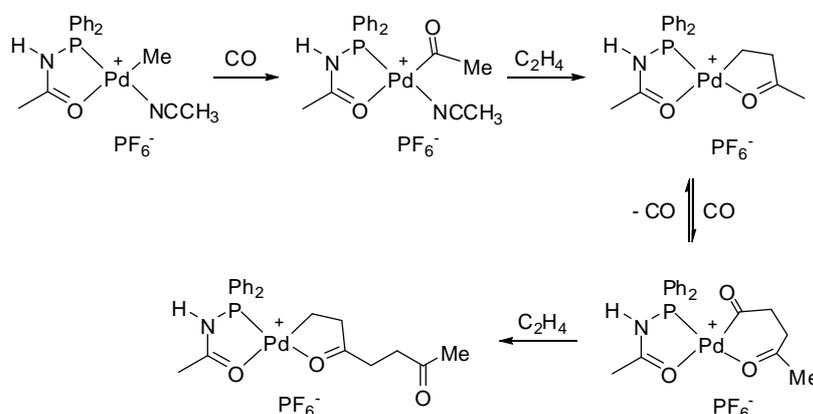


Figura 10. Los intermedios de la copolimerización de etileno y CO.

Se han aislado múltiples ejemplos de especies cíclicas del tipo **V**, resultantes de la inserción de olefinas en el enlaces Pd-acilo. Recientemente, Braunstein ha podido observar y caracterizar las distintas etapas del proceso de copolimerización de etileno y CO.⁴⁸ Para ello ha utilizado un ligando PO de tipo acetamida-fosfina, estrechamente relacionado con los que se presentan en este primer Capítulo. Como se puede observar en el esquema 18, el ligando PO favorece la disposición *trans* de los grupos acilo o alquilo en relación al fragmento donador más “duro” (O), de acuerdo con el concepto de efecto antisimbiótico. Asimismo, resulta notable la detección de un intermedio acilo cíclico de 6 miembros (correspondiente a la estructura **W**), el cual reacciona con etileno para regenerar el quelato de cinco miembros, conforme a las ideas expuestas con anterioridad.



Esquema 18. Los distintos intermedios del proceso de copolimerización de etileno y CO.

Los complejos quelatantes de tipo PN han encontrado aplicación en la copolimerización de olefinas y CO. Consiglio y otros autores han examinado la capacidad de los ligandos tipo fosfina-oxazolina (estructura **X**, figura 11) para catalizar la copolimerización del estireno con CO,⁴⁹ o la terpolimerización de

⁴⁸ Braunstein, P.; Frison, C.; Morise, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2867.

⁴⁹ a) Sperrle, M.; Aeby, A.; Consiglio, G.; Pfaltz, A. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1387. b) Aeby, A.; Gsponer, G.; Consiglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11000. c) Bartolini, S.; Carfagna, C.; Musco, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *9*, 16.

etileno, estireno y CO.⁵⁰ Estos complejos se caracterizan por un alto grado de estereorregulación, originando en muchos casos polímeros que presentan estructuras altamente isotácticas. Se cree que el origen de la estereoselectividad del proceso se encuentra en la interacción del anillo aromático con los sustituyentes de la oxazolina (figura 11). El fuerte efecto antisimbiótico que caracteriza a los ligandos PN resulta muy importante en el proceso, al garantizar que la olefina se coordine invariablemente en la posición *cis* al donador heterocíclico.⁵¹ En contraste, los ligandos NN que presentan una estructura similar, conducen a polímeros que presentan un carácter predominantemente sindiotáctico.

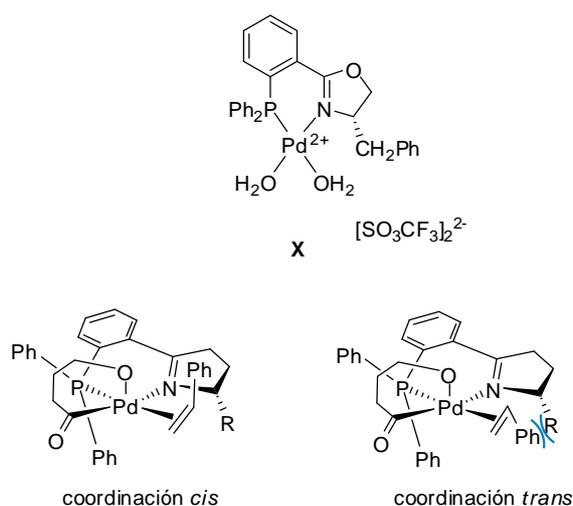


Figura 11. El origen de la estereoselectividad en la copolimerización de estireno y CO catalizada por complejos de Pd con ligandos PN.

⁵⁰ a) Aeby, A.; Consiglio, G. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 35. b) Aeby, A.; Bangerter, F.; Consiglio, G. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 764.

⁵¹ Aeby, A.; Consiglio, G. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 45.

2. La Discusión de los Resultados

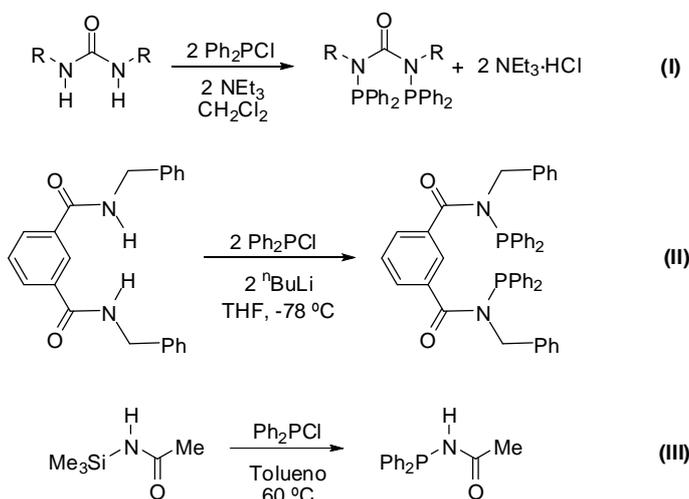
En este Capítulo de la presente Tesis Doctoral, se describe la síntesis de un nuevo tipo de ligandos PN por medio de la funcionalización de *N*-arilamidas orgánicas sencillas con grupos donadores dialquilfosfina, los cuales pueden ser considerados donadores de tipo fosfinito-imina, así como la preparación de los correspondientes complejos halogenados de Ni y Pd. A continuación se exponen los resultados obtenidos con estos complejos en la oligomerización catalítica del etileno.

Partiendo de la experiencia adquirida previamente en nuestro grupo en la preparación de derivados metalacíclicos de Ni y Pd, se han sintetizado varios ejemplos de este tipo de compuestos que incorporan en su composición los nuevos ligandos fosfinito-imina. Estos complejos metalacíclicos han servido como base para el estudio de reacciones de protonación, y de inserción migratoria de CO y etileno, como un modelo de las reacciones de polimerización alternante de estas moléculas.

2.1.- La síntesis de los ligandos fosfinito-imina.

Durante los últimos años, varios grupos de investigación han desarrollado diferentes métodos para la funcionalización de las amidas orgánicas con grupos

donadores de tipo PR_2 . En el esquema 19 se muestran ejemplos que ilustran las metodologías que se siguen comúnmente con este propósito, las cuales se basan en la reacción de las clorodialquil o diarilfosfinas con derivados nucleofílicos de las amidas. En algunos casos, la amida precisa tan sólo el concurso de una base para retirar el cloruro de hidrógeno que se genera en la reacción (I),⁵² reacción que se puede acelerar mediante la adición de un catalizador básico, como la 4-dimetilaminopiridina (DMAP).⁵³ La reactividad nucleofílica de la amida puede ser incrementada notablemente mediante la formación de un derivado aniónico, por ejemplo por desprotonación con nBuLi (II).⁵⁴ Braunstein ha desarrollado reacciones similares en las que se emplean derivados *N*-trimetilsililados de amidas, los cuales reaccionan con $ClPPh_2$ con desprendimiento de cloruro de trimetilsililo al calentar suavemente la mezcla (III).⁵⁵



Esquema 19. Algunos ejemplos de funcionalización de las amidas orgánicas con grupos donadores de tipo PR_2 .

⁵² Slawin, A. M. Z.; Wainwright, M.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2724.

⁵³ Ly, T. Q.; Slawin, A. M. Z.; Woolins, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2501.

⁵⁴ Rodríguez i Zubiri, M.; Milton, H. L.; Slawin, A. M. Z.; Slawin, J. D.; Woollins, D. J. *Polyhedron* **2004**, 23, 865.

⁵⁵ Braunstein, P.; Frison, C.; Morise, X.; Adams, R. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2205.

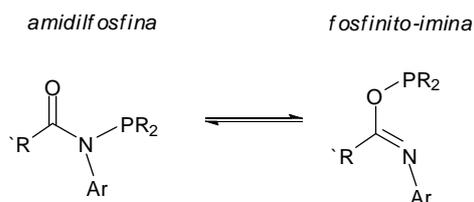
Como se puede observar, los productos generados en las reacciones anteriores pueden ser considerados como amidilfosfinas, en los que el átomo de fósforo se enlaza al de nitrógeno, sustituyendo a un átomo de hidrógeno del producto de partida. Puesto que, al igual que ocurre en las amidas, el par electrónico del átomo de nitrógeno se conjuga con el grupo carbonilo, estas moléculas presentan dos centros donadores potenciales, el átomo de fósforo y el de oxígeno, de muy distinta capacidad donadora. Esta situación permite una interesante versatilidad en lo que respecta a su química de la coordinación. Se han preparado una considerable variedad de complejos que presentan ligandos amidofosfina coordinados a través del átomo de fósforo exclusivamente (κ -P),⁵²⁻⁵⁶ o bien en modo quelato, a través de los átomos de fósforo y oxígeno.⁵⁴⁻⁵⁷ No obstante, en estos últimos, el ligando PO presenta un comportamiento hemilábil, ya que el átomo de oxígeno es un donador débil que puede ser desplazado con facilidad del centro metálico por otras moléculas donadoras.⁵⁸

Cabe anticipar que las propiedades donadoras de los ligandos amida-fosfina se verían mejoradas de manera sustancial si el ligando se presentase en la forma tautómera fosfinito-imina (análoga a la de un éster imídico o imidato), ya que el nitrógeno es en general un donador más efectivo que el oxígeno (esquema 20). Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, no se han descrito ningún caso en el que el tautómero fosfinito-imina se vea favorecido sobre la de amidilfosfina. Sin embargo, la estabilidad relativa de ambos tautómeros podría ser invertida mediante la introducción de sustituyentes voluminosos en los átomos de fósforo y nitrógeno.

⁵⁶ a) Jones, N. G.; Green, M. L. H.; Vei, I.; Cowley, A.; Morise, X.; Braunstein, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1487. b) Battacharyya, P.; Ly, T. Q.; Slawin, A. M. Z.; Woolins, J. D. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1803.

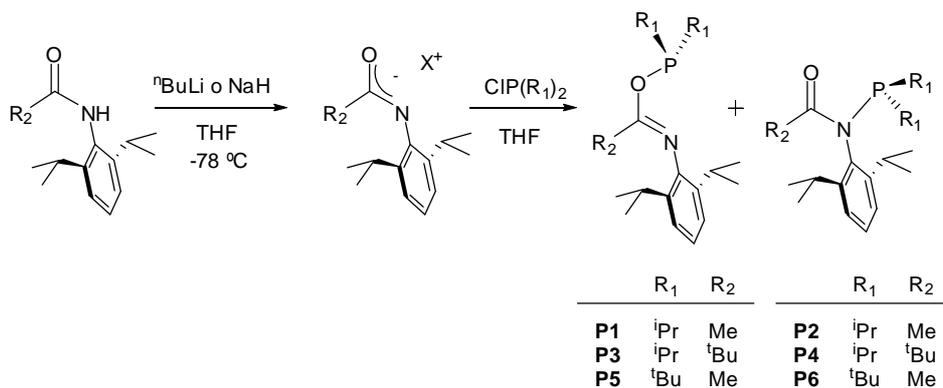
⁵⁷ Hosokawa, T.; Wakabayashi, Y.; Hosokawa, K.; Tsuji, T.; Murahashi, S. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 859.

⁵⁸ Braunstein, P.; Heaton, B. T.; Jacob, C.; Manzi, L.; Morise, X. *Dalton Trans.* **2003**, 1396.



Esquema 20. Las formas tautómera amidilfosfina y fosfinito-imina (imidato).

En el presente trabajo, se ha investigado la síntesis de ligandos que contienen sustituyentes isopropilo o *terc*butilo en el átomo de fósforo, y un grupo 2,6-diisopropilfenilo en el nitrógeno de la amida, con la intención de favorecer la formación del tautómero fosfinito-imina. Mediante el empleo del sustituyente 2,6-diisopropilfenilo, se consigue además una clara semejanza estructural con los ligandos α -diimina utilizados por Brookhart en sus catalizadores de polimerización de olefinas. La preparación de estos ligandos se ha llevado a cabo por medio de la reacción de las sales de la *N*-(2,6-diisopropilfenil)acetamida o la *N*-(2,6-diisopropilfenil)pivalamida, generadas por desprotonación con ${}^n\text{BuLi}$ o NaH , con las correspondientes clorofosfinas (esquema 21).



Esquema 21. La síntesis de los ligandos **P1-P6**.

La sal de litio de la *N*-arilacetamida reacciona con la diisopropilclorofosfina a temperaturas por debajo de la ambiental. La sal correspondiente a la *N*-arilpivalamida reacciona de manera similar, pero en este caso se obtienen mejores resultados si en su lugar se emplea el derivado de sodio.

En ambos casos los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción, registrado al cabo de media hora de reacción a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, muestra dos señales. La más intensa, situada en las proximidades de 140 ppm, corresponde al producto mayoritario de la reacción, **P1** o **P3** para el derivado de acetamida o pivalamida, respectivamente. La segunda señal aparece a campo más alto, δ 90 ppm (**P2**) o 65 ppm (**P4**). Las intensidades relativas de ambas señales varían algo de un experimento a otro, pero en general la mayoritaria representa algo más del 90 % del total. Cuando las disoluciones se mantienen a la temperatura ambiente, la relación **P1:P2** o **P3:P4** disminuye. Al mismo tiempo, se observa la aparición progresiva de numerosas señales debido a la descomposición de los productos. Los intentos realizados para aislar el producto **P1** en forma pura no han tenido éxito. El derivado de pivalamida es algo más estable, y cuando la correspondiente mezcla de reacción se lleva a sequedad y se extrae con Et_2O , se obtienen muestras que contienen esencialmente el tautómero **P3**, merced a lo cual se han podido registrar sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C .

La reacción de la sal de litio de la *N*-(2,6-diisopropilfenil)acetamida con la *di*tercbutilclorofosfina transcurre con mayor dificultad, y toma tres días en completarse a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Afortunadamente, los productos de esta reacción presentan una estabilidad térmica muy superior a los anteriores y no se descomponen bajo las rigurosas condiciones empleadas. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción es comparable al registrado en los dos casos anteriores, y presenta dos señales a δ 142 y 65 ppm para los productos mayoritario (**P5**) y minoritario (**P6**), cuyas intensidades respectivas se encuentran en proporción 95:5, aproximadamente. La cristalización de esta mezcla a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ desde éter dietílico proporciona una pequeña cantidad de un sólido correspondiente a **P6** impurificado con restos de amida, aislándose el compuesto **P5** de la solución remanente como un aceite de color amarillo.

En la figura 12 se muestran los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **P3** y **P5**. Éstos son consistentes con la presencia de los grupos PR_2 y del fragmento *N*-2,6-diisopropilamidilo.

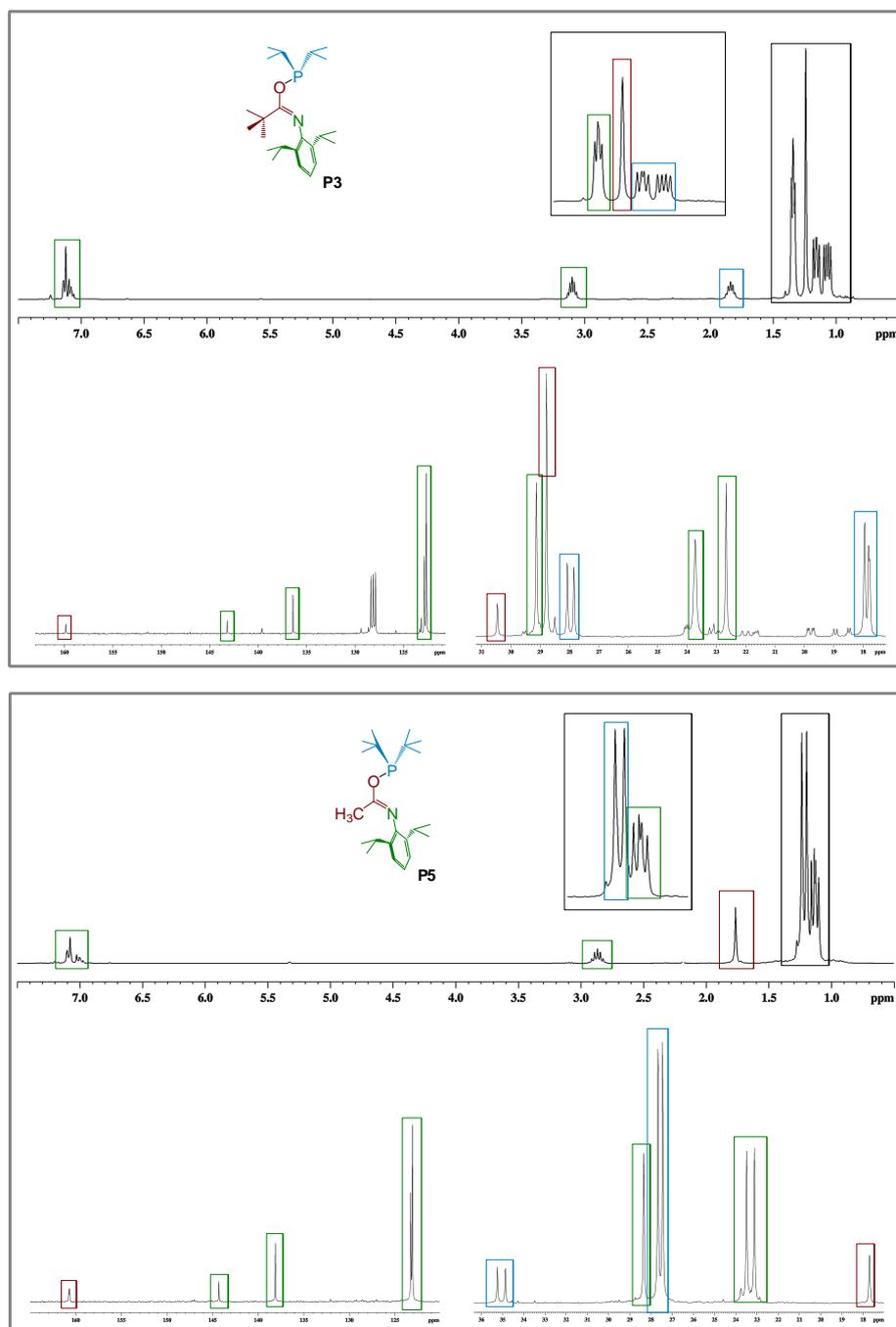


Figura 12. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **P3** y **P5**.

Estos espectros reflejan el carácter diastereotópico de los grupos metilo de los isopropilos, tanto los correspondientes a los sustituyentes del anillo aromático,

como los del grupo fosfino, en el caso de **P3**, lo cual demuestra que ninguno de estos fragmentos gira libremente, debido al impedimento estérico.

De acuerdo con lo expuesto con anterioridad, resulta razonable asumir que los productos mayoritario y minoritario formados en las tres reacciones aquí descritas corresponden a los tautómeros fosfinito-imina y amidilfosfina, pero los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C no proporcionan indicaciones que permitan llevar a cabo su asignación. La sustancial diferencia de desplazamiento químico que presentan las resonancias de ^{31}P de los productos resulta más significativa a este respecto. El desapantallamiento relativo de la señal del isómero mayoritario sugiere que éste presenta un enlace P—O, es decir, corresponde a la forma tautómera de fosfinito-imina, en tanto que la señal del isómero que contiene un enlace P—N aparece desplazada a campo más alto.

Son conocidos numerosos compuestos de composición $\text{R}_2\text{P—X}$ ($\text{X} = \text{OR}$, NR_2), que permiten contrastar esta afirmación. Uno de los más próximos al presente caso es el que se muestra en la figura 13, el cual presenta funciones fosfinito y amidilfosfina.⁵⁹ Los desplazamientos químicos característicos de estos grupos son similares a los de los productos aislados en nuestro caso, δ 110-150 ppm y 50-60 ppm, respectivamente. Esto corrobora que los compuestos **P1**, **P3** y **P5** (δ 134-142 ppm) corresponden a los ligandos fosfinito-imina (PN) mientras que **P2**, **P4** y **P6** (δ 65-90 ppm) son del tipo amidil-fosfina (PO) (véase esquema 21).

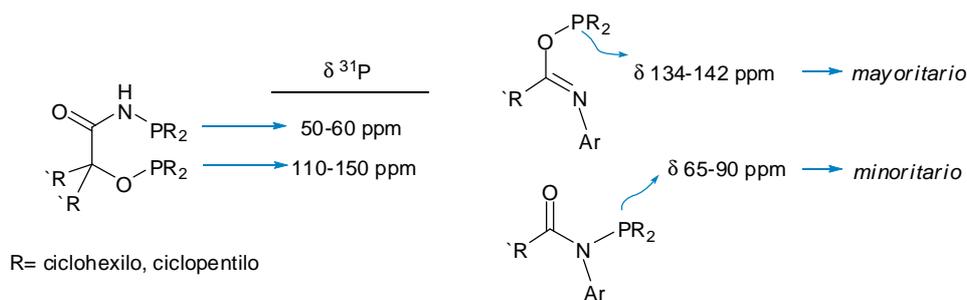


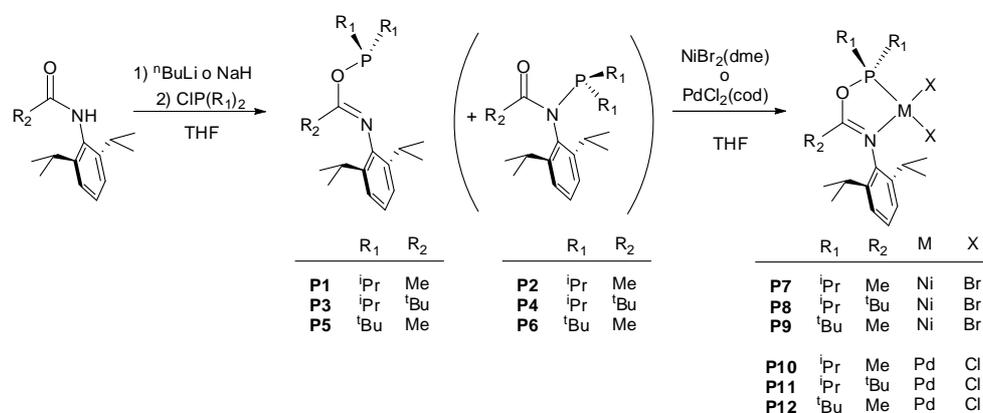
Figura 13. δ de ^{31}P de algunas amidilfosfinas y fosfinito-iminas.

⁵⁹ Roucoux, A.; Thieffry, L.; Carpentier, J. F.; Devocelle, M.; Méliet, C.; Agbossou, F.; Mortreux, A.; Welch, A. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 2440.

Resulta conveniente insistir en lo infrecuente de las especies de tipo fosfinito-imina. La estructura de estos compuestos se encuentra estrechamente relacionada con las aciloxifosfinas $R_2POC(O)R'$, las cuales son en general inestables por su tendencia a transformarse en los correspondientes óxidos de acilfosfina $R_2P(=O)COR'$, a través de un proceso que recuerda a la bien conocida reacción de Michaelis-Arbuzov.⁶⁰ Es posible que la inestabilidad térmica de los ligandos **P1** y **P3** provenga de una tendencia a experimentar transformaciones semejantes.

2.2.- La síntesis de los derivados halogenados.

Los halocomplejos de níquel y paladio **P7-P12** se han sintetizado por reacción de los ligandos PN con precursores metálicos que contienen ligandos fácilmente desplazables. Con este fin, se ha empleado el $NiBr_2(dme)$ ($dme= 1,2$ -dimetoxietano) y el $PdCl_2(cod)$ ($cod=$ ciclooctadieno). En todos los casos las reacciones proceden con rapidez y los complejos se obtienen con rendimientos comprendidos entre el 70 y el 80% (esquema 22).



Esquema 22. La síntesis de los complejos **P7-P12**.

⁶⁰ a) Peterson, L. K.; Burg, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2587. b) Lindner, E.; Wuhmann, J. C. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2272.

A diferencia de los ligandos de los que proceden, estos complejos son resistentes al aire y a la humedad durante períodos de tiempo extensos, y presentan buena estabilidad térmica en disolución.

La figura 14 muestra los espectros de RMN de ^1H de los derivados de paladio **P10-P12**. Como ocurre en el caso de los ligandos, estos espectros muestran las resonancias de los fragmentos amida y dialquilfosfina, pero no permiten establecer si los complejos derivan de los ligandos PN o de los PO. Sin embargo, los espectros de ^{31}P son de utilidad en este sentido. Se sabe que, en general, la coordinación del fragmento PR_2 causa un cierto desapantallamiento del núcleo de fósforo respecto al que presenta en el ligando libre.⁶¹ Así, la resonancia característica de los complejos de Pd aparece situada en las proximidades de 200 ppm, y entre 166 y 198 ppm en los de níquel. Estas señales se encuentran situadas a campo bajo respecto de la posición que ocupan en los espectros de los compuestos **P1**, **P3** y **P5** (δ 142-139 ppm), y muy alejadas de la posición que corresponde a **P2**, **P4** y **P6** (δ 65-90 ppm), lo cual indica que, con toda probabilidad, los complejos presentan los ligandos PN fosfinito-imina. Esta afirmación ha sido corroborada mediante la determinación de las estructuras cristalinas de los tres derivados de paladio así como la del derivado de níquel **P7** (figura 18), las cuales se discuten más adelante en esta sección.

En la preparación de estos complejos, los ligandos **P1** y **P3** fueron generados *in situ*, sin llevar a cabo ningún proceso de purificación. Sin embargo, en ningún caso se ha detectado la formación de compuestos estabilizados por los ligandos PO **P2** y **P4**, lo cual sugiere que la coordinación de estas especies va seguida de un rápido proceso de isomerización.

⁶¹ Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.

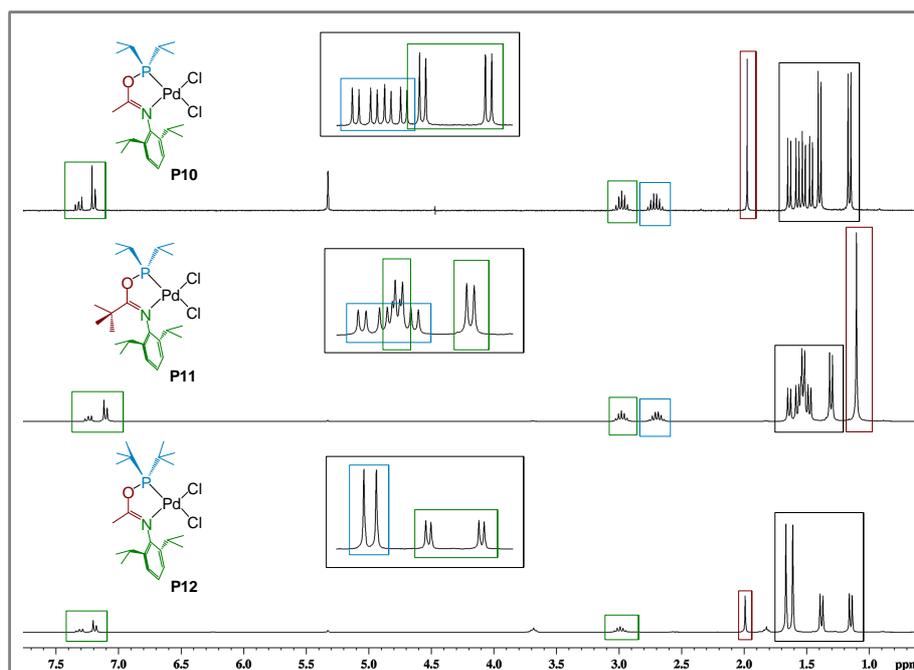


Figura 14. Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **P10-P12**.

Al igual que los derivados de paladio, los complejos de níquel **P7-P9** presentan carácter diamagnético, lo que los diferencia de la mayor parte de los complejos halogenados que presentan ligandos donadores nitrogenados. Sin embargo, sus espectros de RMN presentan algunas diferencias interesantes respecto a los de sus análogos de paladio. Como se puede observar en la figura 14, estos últimos presentan señales bien definidas, y en las señales de los sustituyentes del grupo PR_2 se observan los acoplamientos con el núcleo de ^{31}P , que permiten diferenciarlas de las correspondientes al grupo 2,6-diisopropilfenilo. Sin embargo, estos acoplamientos no resultan tan claros en los espectros de los derivados de níquel. Como se puede observar, por ejemplo, en el espectro del complejo **P7** (figura 15), las señales correspondientes a los metilos del fragmento P^iPr_2 aparecen ensanchados y su escisión apenas resulta visible. El mismo fenómeno se aprecia en **P8** y en el derivado de P^iBu_2 **P9**, que presenta una señal singlete para los grupos *terc*butilo. Por otra parte, las resonancias de ^{31}P de estos compuestos aparecen anormalmente anchas. Al registrar los espectros de ^1H del complejo **P7** a diferentes

temperaturas, se constata la existencia de un proceso fluxional que afecta exclusivamente a los acoplamientos con el átomo de fósforo, los cuales son bien visibles a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y desaparecen por encima de la temperatura ambiental, sin que la forma o la posición de las señales se vea modificada de otra manera.

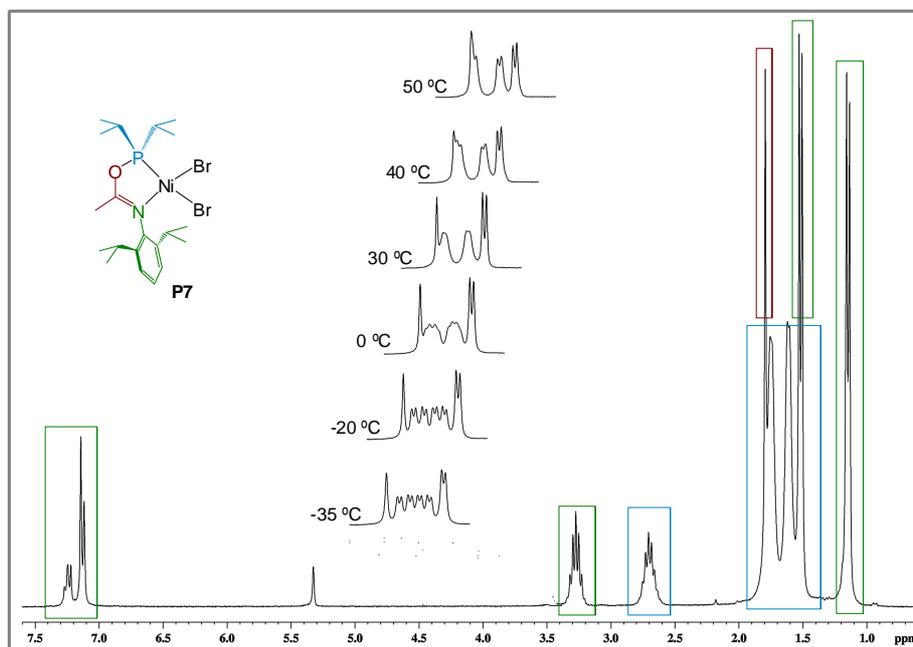


Figura 15. Los espectros de RMN de ^1H de **P7** registrados a distintas temperaturas.

Los procesos fluxionales que causan la pérdida de alguna constante de acoplamiento son frecuentes en los complejos de coordinación y organometálicos. En la mayor parte de los casos, este fenómeno indica que está teniendo lugar la disociación reversible de alguno de los enlaces químicos que transmiten dicho acoplamiento. Esta explicación no resulta aplicable en el presente caso, ya que la disociación de los enlaces que unen al átomo de fósforo con sus sustituyentes, además de improbable, constituiría un proceso irreversible. Cualquier proceso de rotación, descoordinación, o isomerización del ligando fosfinito-imina puede afectar la magnitud del acoplamiento, pero de ningún modo puede ser responsable de su desaparición.

La desaparición de los acoplamientos en estos complejos puede ser interpretada como el resultado de un equilibrio rápido entre el estado fundamental diamagnético de estos complejos con pequeñas cantidades de su isómero tetraédrico de alto espín ($S=1$). Este proceso tendría como efecto una acusada disminución del tiempo de relajación del núcleo de fósforo directamente unido al metal, lo cual sería a su vez la causa de la pérdida de los acoplamientos. Con el fin de comprobar la viabilidad de esta propuesta, se ha realizado, de manera independiente a este trabajo, un cálculo *ab initio* DFT de la energía de los geometrías plano-cuadrada y tetraédrica. El cálculo, en el que se ha utilizado el funcional puro BP86 y funciones de base 6-311G* en los átomos centrales de la molécula (Ni, P, N y Br), y 6-31G* en los restantes, indica que la energía de la especie paramagnética se sitúa 10.6 kcal/mol por encima de la del complejo diamagnético.

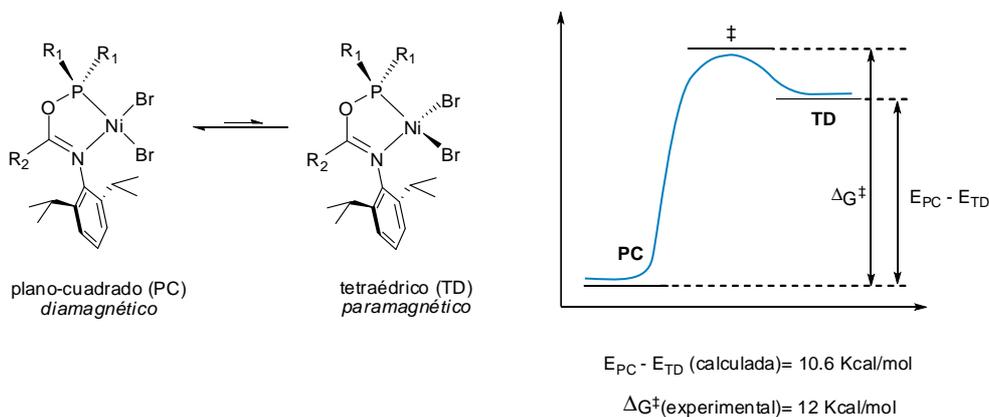


Figura 16. El equilibrio entre los isómeros de bajo (PC) y alto espín (TD) de los complejos **P7-P9**, y la representación esquemática de la barrera de energía correspondiente a este proceso.

Como se muestra en la figura 16, es razonable identificar la diferencia de energía entre las dos especies con la barrera energética asociada al proceso, ya que la energía del estado de transición (correspondiente al **spin crossover**) no debe encontrarse muy por encima de la del estado paramagnético. Esta energía está dentro del orden que se espera para un proceso fluxional observable a la

temperatura ambiental. La simulación de la forma del espectro de **P7** para diferentes valores de la constante de velocidad (figura 17), permite realizar una estimación del valor experimental de la barrera de energía,⁶² que se encuentra en torno a 12 Kcal/mol, muy próximo al estimado mediante el cálculo *ab initio*.

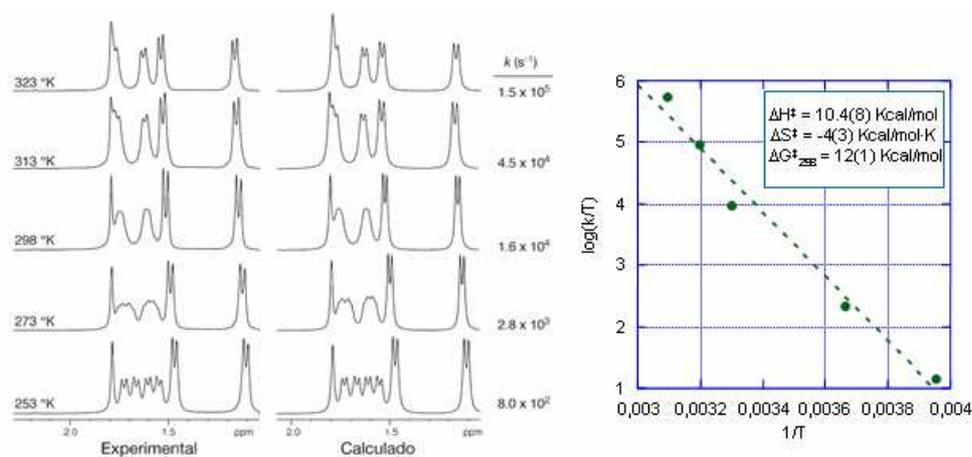


Figura 17. La simulación de los espectros de RMN del complejo **P7** a varias temperaturas, y la representación de Eyring de las constantes de velocidad.

La figura 18 muestra las estructuras cristalinas del derivado de níquel **P7** y los de paladio **P10-P12**. En todos los casos, los compuestos presentan una configuración plano cuadrada. En ninguno ellos se observan desviaciones significativas de la planaridad, lo que resulta notable en el caso del derivado de níquel, ya que los complejos de este elemento con frecuencia presentan una visible

⁶² Aunque la concentración de equilibrio y el espectro de RMN de ¹H de la especie paramagnética intermedia son datos desconocidos, es posible aproximar la forma del espectro atribuyendo un valor arbitrariamente pequeño a su concentración y valores arbitrariamente grandes a los desplazamientos químicos de sus señales.

La primera suposición se fundamenta en la observación de que el desplazamiento químico de las señales diamagnéticas apenas varía entre el límite de intercambio lento y el rápido. En la práctica, los valores numéricos de los desplazamientos químicos de las señales diamagnéticas apenas tienen incidencia sobre el resultado final, siempre que éstos sean números grandes, como suele ser el caso con los compuestos paramagnéticos. Para obtener el resultado que se muestra en la figura, se realizó un segundo cálculo en la que se estimó que la constante de equilibrio entre las especies diamagnética y paramagnética viene dada por la diferencia de energía entre éstas, la cual es a su vez aproximadamente igual a la barrera de energía del proceso.

distorsión tetraédrica. El anillo quelato, formado por cinco átomos diferentes (N, C, O, P y el metal) es también plano, y el grupo arilo se sitúa, como cabría esperar, en una posición aproximadamente perpendicular al resto de la molécula, con los sustituyentes ⁱPr proyectados en la dirección de las posiciones axiales del centro metálico. Las distancias de enlace C=N, C—O y P—O correspondientes al ligando PN no presentan diferencias significativas en los distintos derivados.

En todos los compuestos, las longitudes de los dos enlaces M—X difieren entre sí de manera significativa. El que se opone al grupo fosfinito (M—X1) es sistemáticamente más largo, lo cual pone de manifiesto la mayor influencia *trans* de este grupo en comparación con el donador nitrogenado. A pesar de que los enlaces Ni—Br presentan longitudes parecidas a los Pd—Cl, la diferencia entre ambas distancias M—X es menos pronunciada en el derivado de Ni (donde la diferencia es del 1.2% de la longitud media de los enlaces) que en los de paladio (2-3%). En lo que respecta a estos últimos, la mayor diferencia entre los enlaces Pd—Cl es algo más acusada en el derivado **P11**, que presenta un sustituyente ^tBu en el átomo de carbono del fragmento amida. Este efecto tiene probablemente un origen estereo, ya que el mayor tamaño de dicho sustituyente fuerza la apertura del ángulo C13-N-C1, lo cual causa el acercamiento del anillo aromático al átomo C11.

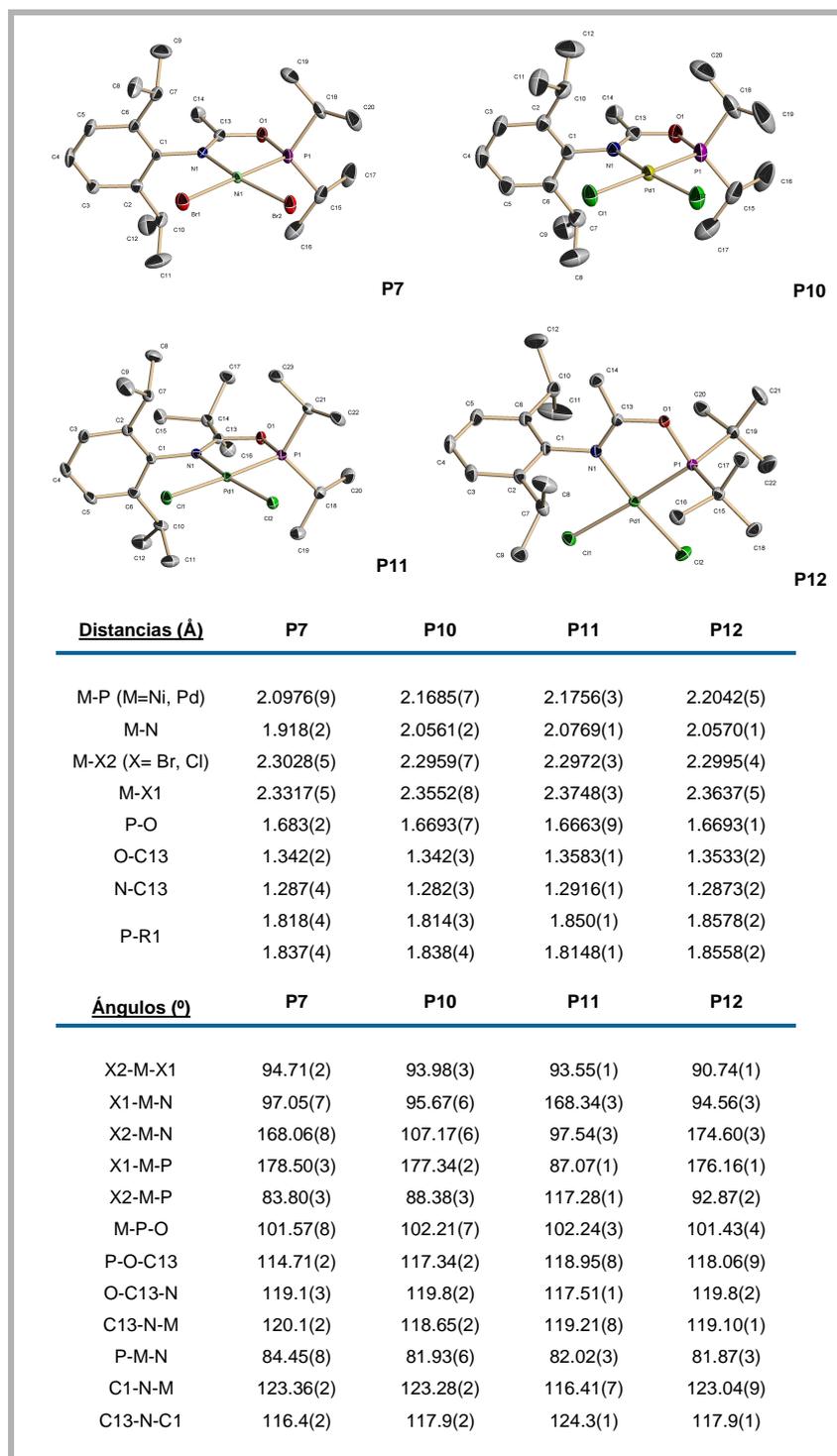


Figura 18. Las representaciones ORTEP de **P7**, **P10-P12** y algunos valores de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados.

2.2.1.- Las reacciones de oligomerización de etileno.

Los derivados halogenados de níquel **P7**, **P8** y **P9** catalizan la oligomerización del etileno cuando se activan empleado MMAO o AlEt₂Cl como cocatalizadores. Por el contrario, los complejos de Pd no mostraron ninguna actividad catalítica en los ensayos preliminares llevados a cabo con MMAO como cocatalizador.

La actividad catalítica de los complejos **P7-P9** ha sido estudiada de manera sistemática, observando la influencia de las variables que afectan al sistema: presión (5-9 bar), temperatura (0-70 °C), y relación [Ni]/[Al] para ambos cocatalizadores. Las reacciones se han llevado a cabo en reactores de paredes de vidrio, utilizando un baño termostático para el control de la temperatura, y un sistema de regulación de presión que permite medir de manera continua el consumo de etileno en el curso de la reacción (véase la parte experimental). En las tablas 1 y 2 se presentan los valores de la actividad catalítica registrada en los distintos ensayos, las cuales se han determinado a partir de las curvas de consumo de etileno. En general, estas curvas presentan forma convexa, que refleja un descenso de la actividad catalítica a lo largo del experimento, debido a la desactivación progresiva del sistema catalítico. En todos los ensayos se obtuvieron oligómeros volátiles del etileno de entre 4 y 8 átomos de carbono y en algunos casos su composición se ha determinado mediante cromatografía de gases.

En la primera fase del estudio, se eligieron unas condiciones experimentales de presión (5 bar) y temperatura (30 °C), bajo las cuales se investigó la influencia del cocatalizador, según su naturaleza, MMAO o AlEt₂Cl. En cada caso concreto se observa que existe una relación catalizador/cocatalizador óptima, que permite obtener los mejores resultados. Así, la actividad del catalizador **P7** alcanza su valor más alto para una relación [Ni]/[Al] de 250 en combinación con MMAO, y 175 con AlEt₂Cl, en tanto que para **P9** las proporciones óptimas son de 600 y 200, respectivamente. No obstante, con carácter general, es el segundo de estos cocatalizadores el que permite registrar las

actividades más elevadas. En el caso del sistema catalítico formado por el complejo **P7** y AlEt_2Cl , se obtiene un catalizador excepcionalmente activo. Bajo estas condiciones (experimentos 14-22) el consumo de la reserva de etileno almacenado en dispositivo experimental tiene lugar en escasos minutos, por lo que valor de la actividad catalítica expresado en la tabla 1 deben ser tomados como meramente orientativos. Comparando los valores máximos de la actividad catalítica registrados con cada uno de los tres catalizadores, se observa que ésta descende en el orden **P7**>>**P9**>**P8**, a pesar de que, entre ellos, **P7** es el que cuenta con el ligando menos voluminoso.

R	Catalizador μmol	Cocatalizador eq Ni/ eq Al	V mL	P bar	T $^\circ\text{C}$	Tiempo horas	Actividad $10^3 \text{ mol/ mol}\cdot\text{h}$		
1	P7	4.51	20	5	30	2	12.7		
2						1	10.4		
3						1.36	13.1		
4						1	14.9		
5							17.7		
6							20.2		
7						1.89	15.1		
8						0.11	5.0		
9		250 MMAO	50	20	5	30	1	10.5	
10							70	6.0	
11							0	2.8	
12							50	16.6	
13							20	12.0	
14	P7	4.5	150	5	30	0.016	193.9		
15						0.03	1269.7		
16						0.05	966.1		
17						0.05	529.0		
18						0.05	519.5		
19		175 ClEt_2Al	50	150	5	50	0.083	74.2	
20						70	0.23	16.2	
21						7	30	0.03	1225.1
22						9	30	0.03	1369.5
						9.02	20		

Tabla 1. Las condiciones de las reacciones de oligomerización usando **P7** como catalizador y los resultados obtenidos. V indica el volumen de disolvente empleado, que es tolueno en todos los casos.

R	Catalizador μmol		Cocatalizador eq Ni/eq Al	V mL	P bar	T $^{\circ}\text{C}$	Tiempo horas	Actividad $10^3 \text{ mol/ mol}\cdot\text{h}$
23	P8	4.5	250 MMAO	20	5	30	1	7.3
24			600 MMAO					9.8
25						0		16.1
26	P8	4.5	175 ClEt_2Al	20	5	30	1	72.9
27	P9	4.5	700 MMAO	20	5	30	1	2.0
28			600 MMAO					2.4
29			550 MMAO					1.8
30			500 MMAO					2.0
31			400 MMAO					1.6
32			200 MMAO					1.7
33			100 MMAO			1.2		
34			600 MMAO			50		0.5
35						70		0
36						7		2.2
37						9		1.9
38	300 ClEt_2Al	3.3						
39	250 ClEt_2Al	2.6						
40	200 ClEt_2Al	4.3						
41	150 ClEt_2Al	3.5						
42	100 ClEt_2Al	3.4						
43	50 ClEt_2Al	1.9						
44	200 ClEt_2Al	50	0.6					
45		70	0					
46		7	1.4					
47		9	3.6					

Tabla 2. Las condiciones de las reacciones de oligomerización usando **P8** y **P9** como catalizadores y los resultados obtenidos.

Como ocurre en el caso de los catalizadores α -diimina de Ni y Pd descritos por Brookhart, apenas se observa influencia de la presión de etileno sobre los valores de la actividad catalítica.⁶³ Este autor ha demostrado que la ley cinética de dicho proceso presenta una dependencia de orden 0 respecto a la concentración del monómero. Ello ha sido atribuido a la localización del paso determinante de la

⁶³ Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Oñate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.

velocidad del proceso en la etapa de inserción migratoria del monómero, el cual se encuentra previamente coordinado al metal (en el estado más estable o “de reposo” del catalizador).⁶⁴ Por tanto, es muy probable que en nuestro sistema se de una situación semejante.

La actividad catalizadores presenta una dependencia compleja de la temperatura. Los valores consignados en las tablas 1 y 2 muestran que, en casi todos los casos, los valores más elevados se alcanzan al ajustar la temperatura del reactor a 30 °C, y declinan a temperaturas superiores, probablemente por efecto de la desactivación de los catalizadores.

En la figura 19 se muestran algunos ejemplos de las curvas, correspondientes a experimentos en los que se emplea MMAO como cocatalizador, las cuales se extienden durante períodos de tiempo prolongados, de una hora. Junto con estas, se representa la variación de la actividad catalítica en función del tiempo, obtenidas por diferenciación de las anteriores. Las curvas de consumo presentan en general formas convexas, que indican que, en efecto, la actividad catalítica decae a lo largo de los experimentos. Esta tendencia resulta particularmente evidente en los gráficos correspondientes al complejo **P8**, donde se aprecian niveles de actividad, casi constantes cuando se enfría el reactor a 0 °C, en tanto que a 30 °C decae progresivamente, por lo que en el caso la actividad neta registrada en el segundo caso resulta inferior. En el caso del complejo más activo, **P7**, se observa un comportamiento complejo, ya que, cuando la temperatura del sistema se sitúa a 30 °C o a 50 °C, el comienzo de la reacción viene marcado por actividades extraordinariamente elevadas, las cuales declinan rápidamente, estabilizándose en niveles aproximadamente iguales, en torno a $7 \cdot 10^3$ mol/mol-h. Estas tendencias indican que en el inicio de la reacción se una produce una fuerte liberación de calor, que a su vez contribuye a aumentar aún más la velocidad de reacción,

⁶⁴ a) Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634. b) Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068.

llegándose a registrar actividades de hasta $80 \cdot 10^3$ mol/mol·h. En estas condiciones la temperatura aumenta de manera muy significativa en el interior del reactor,⁶⁵ causando la desactivación parcial del catalizador, hasta que el sistema alcanza un estado de equilibrio térmico entre el calor generado y el que se disipa. Así, cuando el sistema generado por **P7** se enfría aplicando un baño a 0 °C, la etapa de activación ocurre de manera más suave, y se logran estabilizar niveles de actividad sostenida que son sustancialmente superiores a los que se obtienen a 30-50 °C. Por el contrario, a 70 °C, el catalizador sufre un mayor grado de deterioro en las etapas iniciales, aunque se mantiene un nivel de actividad significativo ($>3 \cdot 10^3$ mol/mol·h) a lo largo de todo el experimento, lo cual confirma la excelente estabilidad térmica de este catalizador. Del mismo modo, la desactivación inicial del catalizador permite explicar que al emplear un cocatalizador aún más eficaz, como es el $AlEt_2Cl$, se observe que al situar la temperatura del reactor por encima de 30 °C, la actividad catalítica descienda bruscamente hasta valores similares a los registrados con MMAO. De manera sorprendente, y a pesar de la mayor protección estérea que brindan los sustituyentes *terc*butilo del fragmento fosfinito, el complejo **P9** se caracteriza por su relativa inestabilidad, ya que a 30 o 50 °C sólo se mantiene activo durante los primeros 20-25 minutos del experimento. Así pues, cabe concluir que el orden de actividad de los catalizadores **P7**>>**P8**>**P9** al que se hacía referencia con anterioridad, deducido sobre la base de sus actividades netas, constituye un reflejo de sus estabilidades relativas, más que de su eficacia catalítica intrínseca.

⁶⁵ En experimentos realizados con posterioridad a los que se describen en este trabajo en los que se ha empleado una sonda de temperatura interna, se ha observado que esta puede aumentar por encima de 90 °C.

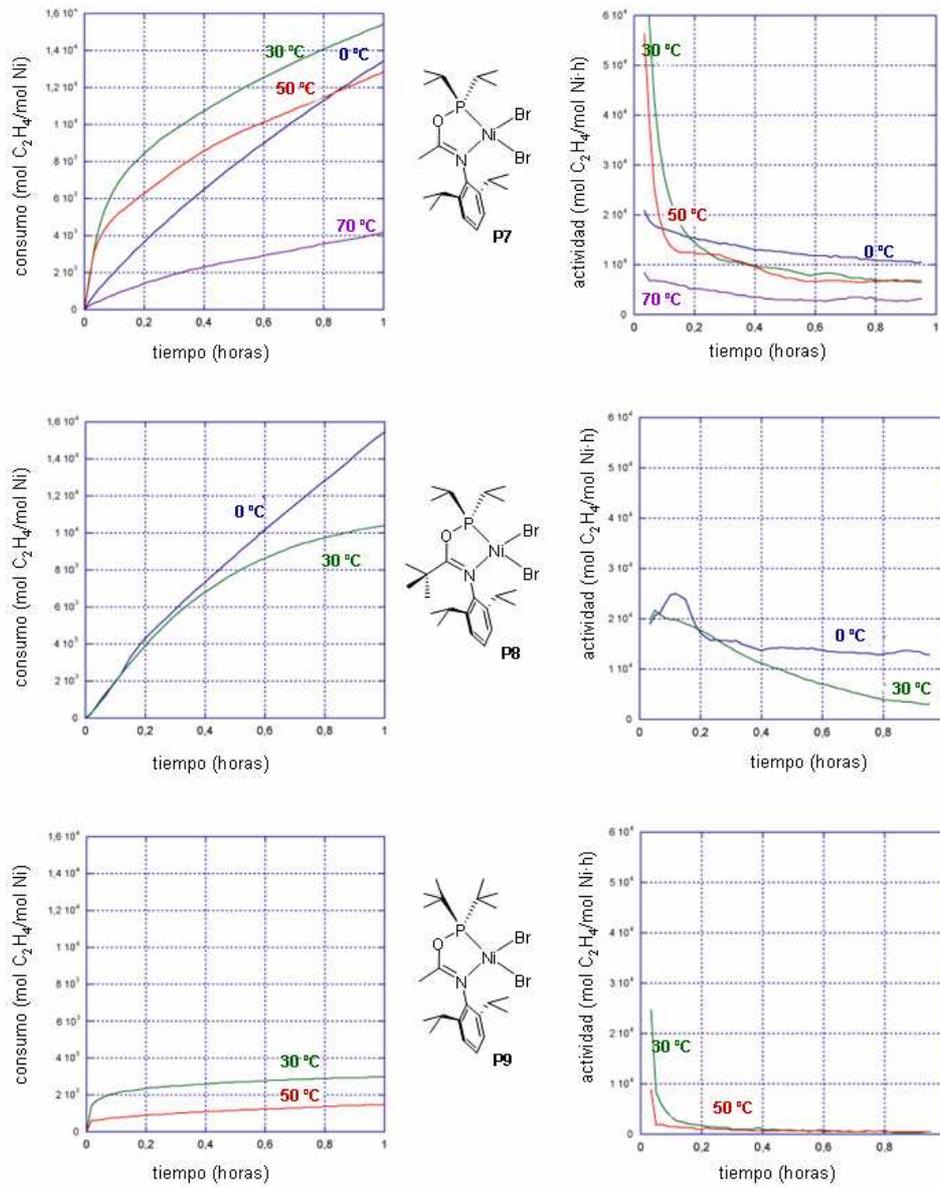


Figura 19. Las curvas de consumo de etileno (izquierda) y actividad catalítica (derecha) en función del tiempo para la oligomerización de etileno catalizada los complejos **P7-P9** y MMAO, registradas para diferentes temperaturas de reactor.

En lo que respecta a la naturaleza de los productos obtenidos, éstos están constituidos por oligómeros en los que predominan los butenos. La tabla 3 muestra los resultados del análisis de los productos obtenidos con los catalizadores **P7-P9** bajo las condiciones experimentales más favorables.

R	Catalizador	Cocatalizador	%C4			%C6	%C8
			%1-C4	%2-cis-C4	%2-trans-C4		
6	P7	MMAO	70			30	-
			39	14	47		
15	P7	AlEt ₂ Cl	82			17	-
			35	32	33		
26	P8	AlEt ₂ Cl	77			33	-
			46	30	24		
28	P9	MMAO	14			59	27
			100	-	-		
40	P9	AlEt ₂ Cl	79			21	-
			96	3	1		

Tabla 3. La composición de los oligómeros volátiles obtenidos.

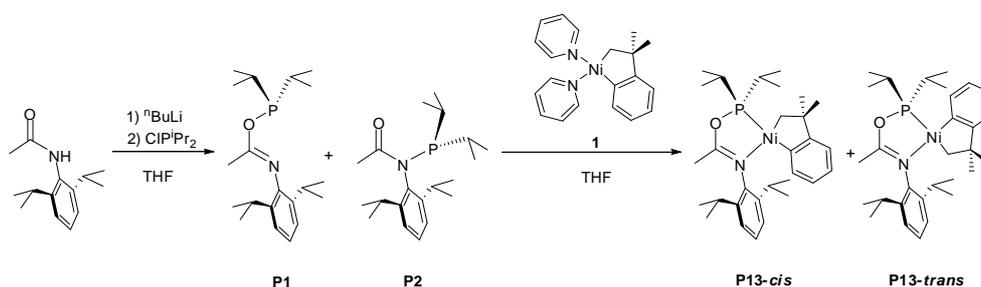
Los complejos **P7** y **P8** producen casi exclusivamente butenos y hexenos. El análisis de la fracción C4 indica que estos catalizadores producen cantidades comparables de las olefinas terminal y centrales. El comportamiento de **P9** es diferente, ya que en este caso existe una importante selectividad a favor de la olefina terminal. Cuando es activado con MMAO, este catalizador produce también cantidades significativas de octeno, lo cual indica una cierta ralentización del proceso de transferencia de cadena, posiblemente como resultado del mayor impedimento estereo que ejerce el grupo P^tBu₂.

2.3.- Los complejos metalacíclicos estabilizados por el ligando P1.

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado una importante labor en la investigación de la síntesis y reactividad de los metalaciclos de níquel y paladio que derivan del ligando 2-metil-2-fenilpropilo o neofilo. Como resultado de estos estudios, se han desarrollado métodos eficaces para la preparación de los

compuestos $\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_4)(\text{py})_2}$ (**1**)⁶⁶ y $\overline{\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_4)(\text{cod})}$ (**2**).⁶⁷ Merced al carácter relativamente lábil de los coligandos y a su facilidad de manejo, ambos metalaciclos constituyen productos de partida idóneos para la preparación de numerosos derivados organometálicos a través de reacciones de desplazamiento de ligandos, que en general transcurren de manera muy selectiva y con elevados rendimientos.

La reacción del ligando **P1** con el metalaciclo de níquel **1** da lugar a una mezcla de complejos isómeros (esquema 23).



Esquema 23. La síntesis de **P13** en sus dos formas isómeras.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción muestra dos resonancias de intensidad similar, situadas a δ 188.2 y 185.4 ppm. Ambas resonancias son agudas, y su proporción puede variar de manera significativa de un experimento a otro, lo cual indica que corresponden a dos productos que no se intercambian con rapidez. Al cristalizar la mezcla de reacción desde hexano a -10 °C, se obtuvo una muestra de cristales anaranjados, correspondientes al isómero cuya resonancia aparece a δ 185.4 ppm. En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este complejo, la resonancia atribuida al grupo metileno aparece a δ 57.5 ppm, escindida en un doblete por acoplamiento con el núcleo de fósforo. El elevado

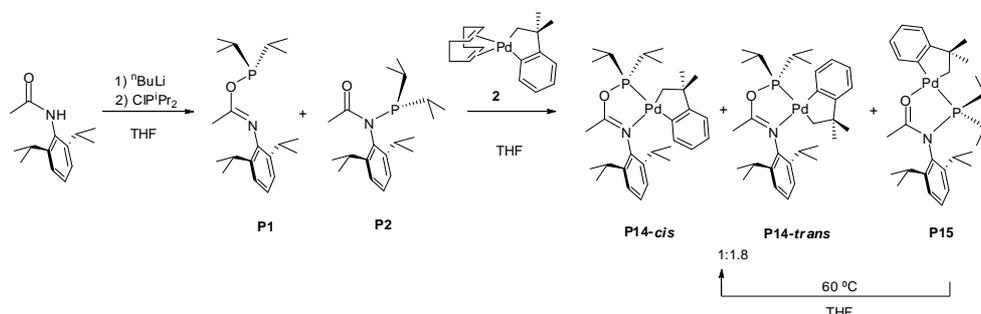
⁶⁶ Cámpora, J.; Conejo, M. M.; Mereiter, K.; Palma, P.; Pérez, C.; Reyes, M. L.; Ruiz, C. J. *Organomet. Chem.* **2003**, 683, 220.

⁶⁷ Cámpora, J.; López, J. A.; Palma, P.; del Río, D.; Carmona, E.; Valerga, P.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4116.

valor de la constante de acoplamiento (${}^2J_{\text{CP}} = 77 \text{ Hz}$) indica que este isómero corresponde a una disposición *trans* de ambos grupos (isómero **P13-trans**).

Cuando se lleva a cabo la reacción análoga con el metalaciclo de paladio **2** (esquema 24), el espectro de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta tres señales, a δ 180.6, 175.6 y 110.8 ppm, las dos primeras con intensidades relativas 1:1.8 respectivamente. Por recristalización de esta mezcla desde hexano a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtienen dos tipos de cristales, de color amarillo unos e incoloros los otros. El espectro de RMN fósforo de los primeros muestra las dos resonancias de campo más bajo (que, como veremos más adelante, corresponden a los isómeros **P14 cis** y *trans*), en tanto que el de los cristales incoloros contienen exclusivamente al isómero **P15**, que origina la resonancia situado a campo más alto.

La calefacción de la mezcla no varía la proporción original de los isómeros de **P14 cis** y *trans* (1:1.8). Esto indica que dicha relación corresponde a una situación de equilibrio termodinámico. La interconversión de ambos isómeros es muy lenta a la temperatura ambiente, como se comprueba en el espectro bidimensional NOESY, el cual no presenta picos cruzados correspondientes al intercambio químico entre ambas especies.



Esquema 24. La síntesis de los complejos **P14** y **P15**.

Los espectros de RMN de protón y carbono correspondientes a los cristales incoloros son relativamente sencillos y muestran la presencia de un solo compuesto metalacíclico, **P15**, en tanto que los de los cristales amarillos resultan más

complejos, debido a la presencia de dos compuestos isómeros, **P14-cis** y **P14-trans**.

En ambos casos se establece de manera inmediata la presencia del fragmento metalacíclico y del ligando auxiliar pero, como ocurre en otros casos, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C no presentan indicaciones directas acerca la forma en que se dispone este último. Sin embargo, el hecho de que **P14-cis** y **P14-trans** cristalicen de forma conjunta, y la clara separación de sus resonancias de ^{31}P de la correspondiente a **P15**, que aparece a campo más alto, sugiere que, por analogía con los espectros correspondientes a las dos formas tautómeras **P1** y **P2** del ligando libre, la pareja de isómeros **P14** presenta el coligando secundario en forma de fosfinito-imina (PN), en tanto que el complejo **P15** dicho coligando se presenta en su forma de amidilfosfina (PO). Resulta interesante mencionar a este respecto que los espectros infrarrojos de ambos cristales difieren en lo que respecta a la vibración $\nu_{\text{C=X}}$, la cual aparece a 1623 cm^{-1} para **P14** ($\text{X}=\text{N}$) y a 1601 cm^{-1} en el caso de **P15** ($\text{X}=\text{O}$). Aunque resulta un tanto sorprendente que la vibración de tensión del grupo imino aparezca a mayor frecuencia que la de la función ceto, conviene recordar que estas frecuencias pueden encontrarse afectadas en distinto grado por la conjugación del enlace C=X con el par de electrones del heteroátomo adyacente.

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los metalaciclos **P14** y **P15** (figura 20) permiten establecer la disposición relativa del fragmento metalacíclico respecto al ligando PN o PO. Así, en el espectro correspondiente a la mezcla de complejos **P14**, se observa que el isómero mayoritario corresponde a una disposición *trans* del grupo metileno y del átomo de fósforo, como se refleja en el elevado valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{CP}}$ (100 Hz), en tanto que, como cabe esperar, en el isómero minoritario (*cis*) dicha constante es mucho más pequeña (sólo 5 Hz). En el complejo **P15**, el acoplamiento del carbono metilénico al núcleo de ^{31}P es también pequeño (4 Hz), lo cual indica que, al contrario que el ligando PN, el PO favorece fuertemente una disposición *cis* de ambos grupos. Esta última disposición es la que, en principio, resulta más favorable desde un punto de vista electrónico, ya que de este modo se evita disponer en *trans* los dos grupos más fuertemente donadores (el

metileno y el átomo de fósforo). Por tanto, la menor estabilidad termodinámica del isómero **P14-cis** puede ser atribuida a factores estéreos, probablemente a la interacción desfavorable del anillo aromático del metalaciclo con el voluminoso grupo 2,6-diisopropilfenilo, la cual no se da en el complejo **P15**.

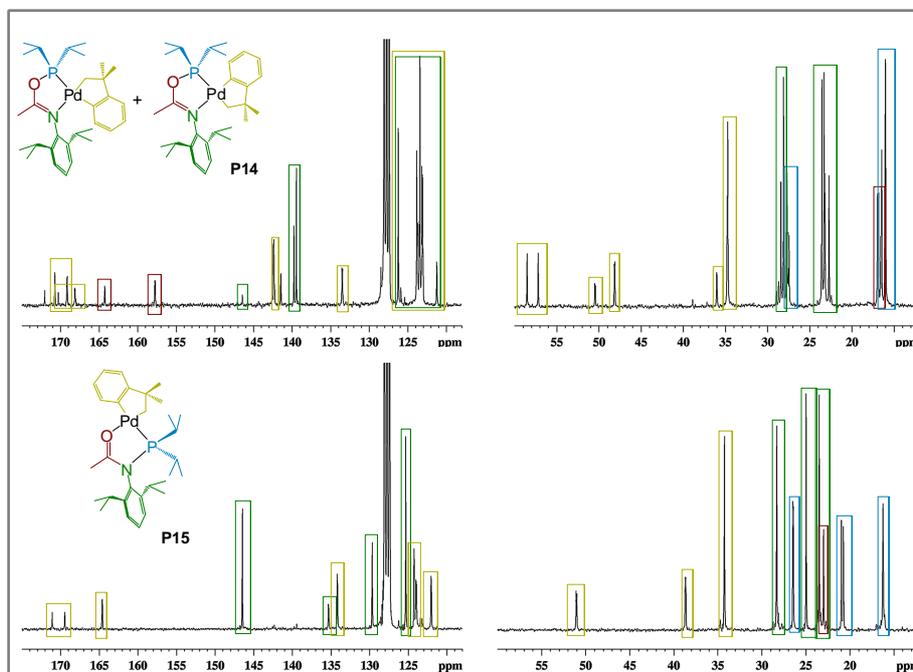


Figura 20. Los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **P14** y **P15**.

La reacción del metalaciclo **2** con la mezcla de ligandos formada por **P1** (PN) y **P2** (PO) constituye el único caso en este trabajo en el que ha sido posible detectar la formación que contiene al ligando quelatante en la segunda de estas formas tautómeras. Sin embargo, como se muestra en el esquema 24, al calentar la mezcla de los tres productos metalacíclicos a 60 °C en THF durante 5 horas, ocurre la isomerización del ligando PO a PN, al tiempo que se mantiene la proporción de los complejos **P14 cis** y **trans**. Ambos procesos de isomerización, PO a PN y *cis-trans*, se verían favorecidos si los ligandos bidentados experimentasen la disociación reversible del enlace M—N o el M—O. Si bien en el segundo de estos procesos podría también tener lugar a través de un intermedio tetraédrico de alto

espín, similar al que opera en el caso de los derivados de níquel **P7-P9**, esto resulta improbable en el caso de los complejos de Pd ya que, como se ha discutido con anterioridad, dichos intermedios presentan energía demasiado elevada. Así pues, la existencia de estos procesos de isomerización sugiere que los ligandos quelatantes PO y PN podrían presentar carácter hemilábil.

El estudio de los dos tipos de cristales obtenidos en esta reacción ha permitido confirmar las estructuras propuestas para los complejos **P14** y **P15** (figura 21). Los cristales amarillos contienen dos tipos de moléculas independientes, correspondientes a los complejos **P14-cis** y **P14-trans**, en tanto que los incoloros presentan un solo tipo de molécula, correspondiente a **P15**. Todas ellas presentan geometrías plano-cuadradas. El fragmento metalacíclico presenta un ligero plegamiento en forma de “sobre”, que se observa en otros derivados de neofilo ciclopaladados.⁶⁷

Comparando las estructuras de **P14-cis** y **P14-trans**, se observa que, como cabe esperar, el cambio de las posiciones relativas de los grupos más fuertemente donadores afecta marcadamente a las longitudes de los enlaces del metal con los ligandos que se les disponen en *trans*. Así, por ejemplo, al pasar de **P14-cis** a **P14-trans**, el enlace Pd—P se alarga, y el Pd—N se acorta, ya que la influencia *trans* del grupo CH₂ es mayor que la del grupo arilo. La distancia Pd—CH₂ es casi idéntica en los complejos **P14-cis** y **P15**, lo cual parece indicar que los grupos C=N—Ar y CO ejercen una influencia *trans* de intensidad similar.

A diferencia de lo que sucede cuando el ligando auxiliar es **P1**, la unidad amidofosfina presente en **P15** no es completamente plana, desviándose el enlace N—Ar en dirección hacia fuera del papel para minimizar las repulsiones estéricas entre los voluminosos grupos 2,6-diisopropilfenilo y PⁱPr₂. El ángulo de torsión C11-C12-N1-C13, cuyo valor sería 0 en un ligando plano, es de 24.2° en este complejo. Esta distorsión permite comprender la tendencia del ligando a isomerizarse al modo PN, que por lo general es el menos favorable en otros sistemas que presentan un menor impedimento estérico.⁵²⁻⁵⁵

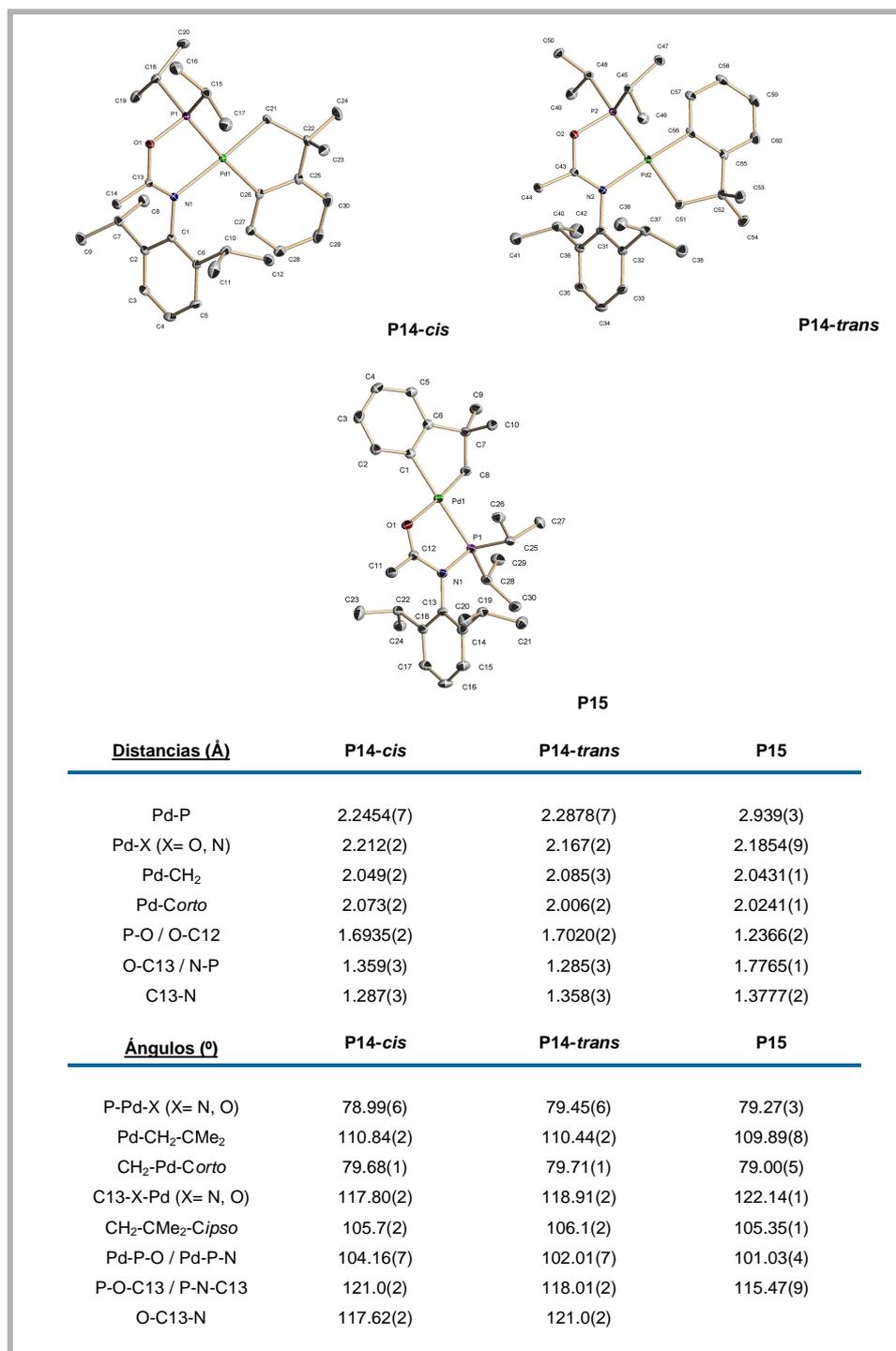
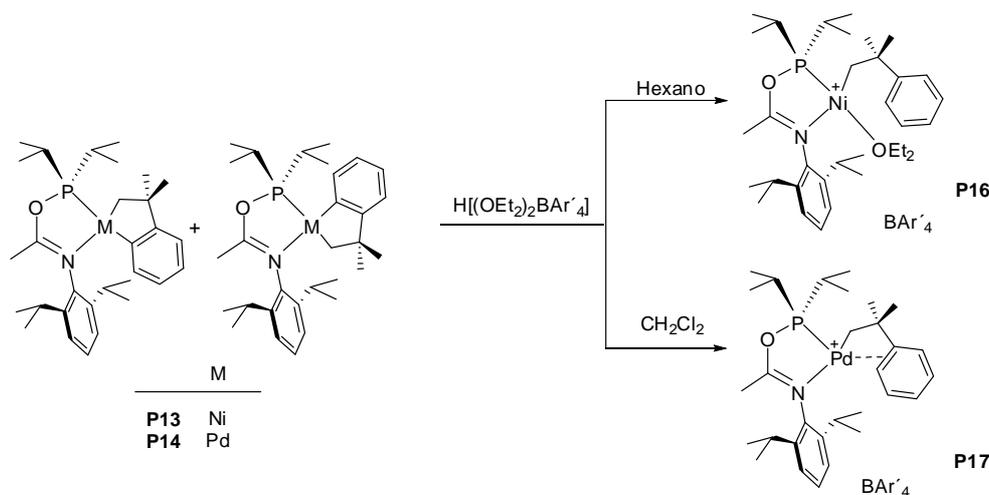


Figura 21. Las representaciones ORTEP de **P14** y **P15** y algunos valores de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados.

2.4.- La protonación de los derivados metalacíclicos.

La reacción de los complejos alquílicos con ácidos próticos que contienen aniones poco coordinantes permite generar especies coordinativamente insaturadas que pueden servir como modelo de los catalizadores de polimerización y oligomerización de olefinas, o de otros procesos como la copolimerización de olefinas y CO. Por esta razón, en este trabajo se ha abordado el estudio de las reacciones de protonación de los metalaciclos **P13** y **P14** con el ácido $\text{H}(\text{OEt})_2\text{BAR}'_4$ ($\text{BAR}'_4 = [3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}^-$).⁶⁸ Los estudios realizados en nuestro grupo de investigación sobre la protonación de metalaciclos derivados del neofilo indican que estas reacciones conducen de manera invariable a la rotura selectiva del enlace M-arilo.⁶⁹

La reacción de la mezcla de complejos metalacíclicos **P13** (Ni) o **P14** (Pd) con $\text{H}(\text{OEt})_2\text{BAR}'_4$ conduce en ambos casos a la formación de un único producto (esquema 25).



Esquema 25. La síntesis de los complejos **P16** y **P17**.

⁶⁸ Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

⁶⁹ a) Cámpora, J.; López, J. A.; Palma, P.; Valerga, P.; Spillner, E.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 147. b) Cámpora, J.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, J. A.; Monge, A.; Palma, P.; del Río, D.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3641.

La protonación de los metalaciclos de níquel **P13** da lugar a la formación de un compuesto térmicamente inestable, **P16**. Cuando la reacción se lleva a cabo en hexano, a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, el producto precipita como un sólido de color amarillo, estable en disolución en CD_2Cl_2 a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero por encima de esta temperatura se descompone de manera irreversible. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este complejo se observa una única resonancia ancha a δ 193.4 ppm. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C registrados a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentan las señales características del ligando fosfinito-imina y del grupo neofilo. Algunas de estas señales son anchas, debido a la existencia de procesos dinámicos, que no se detienen por completo a las temperaturas más bajas accesibles con este disolvente (aproximadamente $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). La señal correspondiente al grupo metileno aparece a δ 20.1 ppm en el espectro de carbono escindida en un doblete por acoplamiento con el átomo de fósforo. El valor de la constante de acoplamiento (25 Hz) indica una disposición *cis*. Además, tanto en el espectro de carbono, como en el de protón, destacan las señales correspondientes a una molécula de éter, procedente del ácido empleado en la reacción, que con toda probabilidad ocupa la posición de coordinación *trans* al grupo fosfinito, como se muestra en el esquema 25. Como ya se ha mencionado, este compuesto resulta inestable en disolución a la temperatura ambiente. Su descomposición da lugar a una especie caracterizada por una resonancia de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ situada a δ 25 ppm que no ha podido ser identificada.

En el caso del derivado de paladio, la reacción conduce a la formación del producto **P17**. A pesar de su instauración electrónica formal, este complejo es térmicamente estable en disolución a la temperatura ambiente, y en estado sólido se mantiene inalterado al aire durante períodos de tiempo prolongados. Los antecedentes sobre complejos de Pd obtenidos en nuestro grupo de investigación proporcionan una base firme para asignar a este complejo la estructura que se muestra en el esquema 25, en la que la vacante de coordinación generada en el átomo de paladio queda compensada por una interacción π con el anillo aromático del ligando alquílico (véase la introducción de este Capítulo). Los indicios espectroscópicos más claros de este tipo de interacción se presentan en el espectro

de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ya que las señales correspondientes a los átomos de carbono implicados en dicha interacción presentan un claro desplazamiento hacia campo alto, y suelen presentar acoplamientos visibles con los núcleos de fósforo presentes en el complejo. En el caso del complejo que nos ocupa, resulta difícil asignar con certeza la señal correspondiente al átomo de carbono *ipso* del fenilo, que probablemente se encuentra oculta por alguna de las numerosas señales que pueblan la región aromática del espectro. Sin embargo, se observa una resonancia a δ 119.4 ppm, correspondiente a una pareja de grupos metino aromáticos, que resulta llamativa por su bajo desplazamiento químico. El estudio de los espectros bidimensionales COSY y HETCOR permite llegar a la conclusión de que ésta señal corresponde a los átomos de carbono *orto* del grupo fenilo, y su posición refleja la existencia de una interacción π intensa. En principio, la interacción π del metal con uno de los átomos de carbono aromáticos *orto* debería causar la pérdida de la simetría del anillo de fenilo, por lo que la equivalencia de estos átomos supone la existencia de un rápido proceso de intercambio químico entre ellos. Sin embargo, al registrar los espectros de RMN de ^1H a temperaturas comprendidas entre 25 y -75 °C (figura 22), no se observan signos de ralentización de este proceso, que debe por tanto ser muy rápido. A -55 °C, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ tampoco presenta signos de pérdida de simetría en el fragmento fenílico.

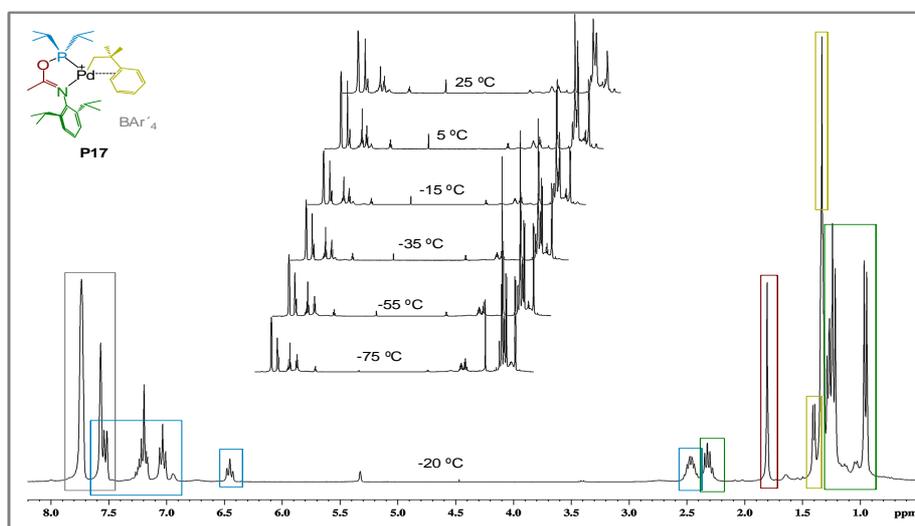


Figura 22. Los espectros de RMN de ^1H de **P17** registrados entre 25 y -75 °C.

El espectro de masas de este complejo, registrado mediante la técnica de ionización por electrospray (IES) en modo positivo (figura 23), muestra un paquete de señales, correspondiente a un catión monovalente cuya masa y distribución isotópica corresponde al ión molecular del complejo **P17** ($m/z= 574$). Al aislar este ión en la trampa iónica del equipo y someterlo a fragmentación (figura 24-C), se observan la formación de dos nuevos grupos de señales, correspondientes a la pérdida de isobuteno ($m/z= 518$) y del radical alquílico ($m/z= 440$). La pérdida de isobuteno puede estar relacionada con el proceso de eliminación de fenilo en β que experimenta el complejo catiónico $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5))(\text{dmpe})]^+$ (véase la introducción de este Capítulo), si bien el compuesto **P17** es muy estable y no se descompone de manera apreciable en disolución a la temperatura ambiental.

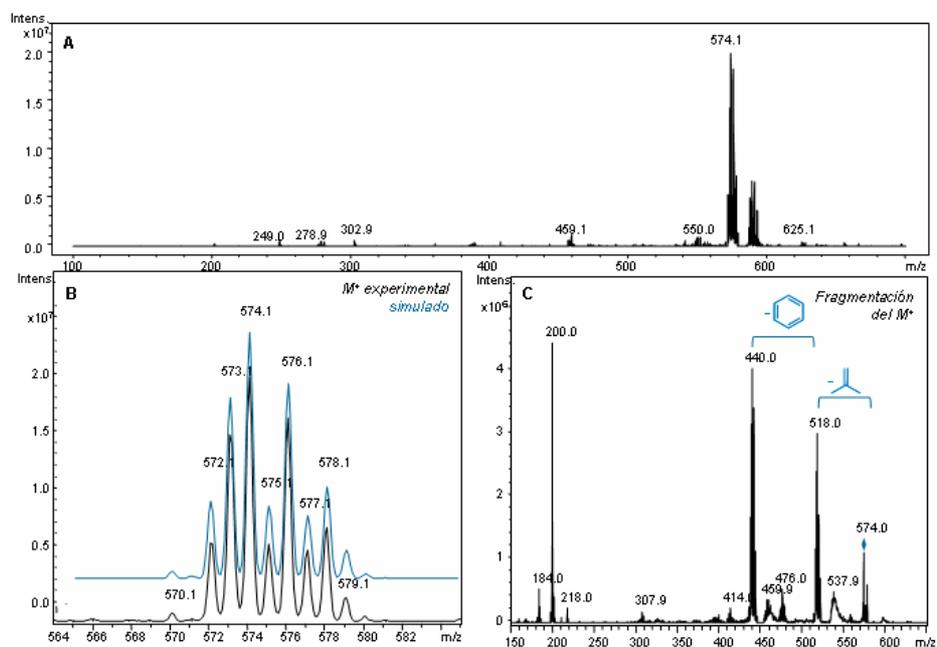


Figura 23. Los espectros de masas (IES) de **P17**. En A se muestra el espectro completo y en B se amplía el ión molecular además de aparecer su simulación. C muestra los picos que genera la fragmentación del ión molecular.

Con objeto de establecer con seguridad el modo de coordinación del anillo aromático, se ha llevado a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal del complejo **P17** (figura 24).

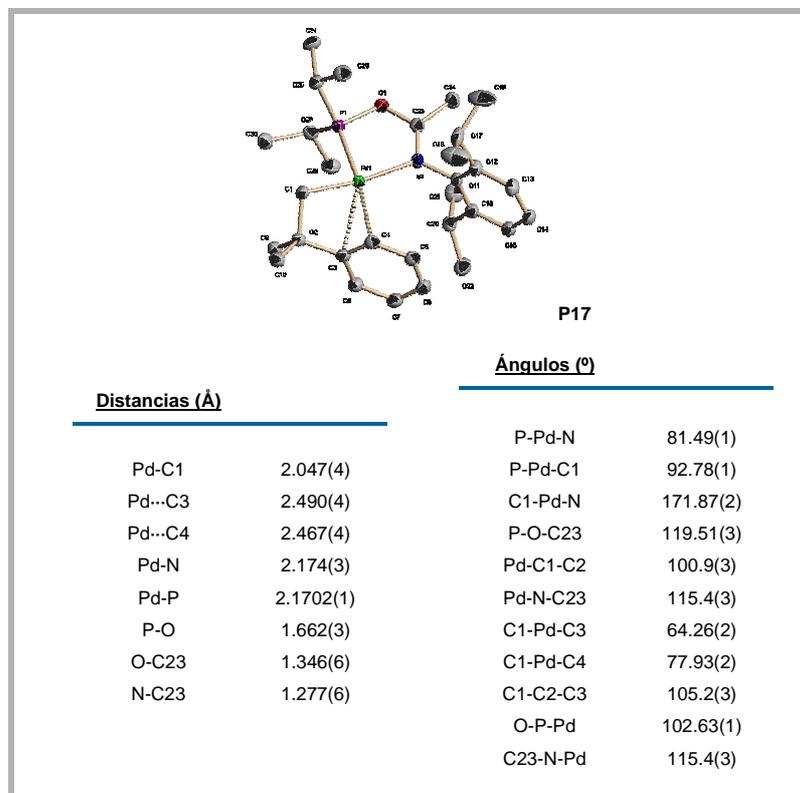


Figura 24. La representación ORTEP del fragmento catiónico de **P17** y algunos valores de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados.

Se puede observar que las distancias Pd...C_{ipso} (C3) y Pd...C_{orto} (C4) presentan valores muy parecidos, por lo que la coordinación del anillo aromático es de tipo η^2 , en contra de la tendencia observada en los complejos Pd(CH₂CMe₂(η^1 -C₆H₅))(OTf)(PMe₃) y [Pd(CH₂CMe₂(η^1 -C₆H₅))(dmpe)]BAR₄, en los que la interacción con el centro metálico es de tipo η^1 y se verifica esencialmente a través del átomo de carbono *ipso* (figura 25).⁶⁹ Además, la interacción con el átomo de carbono *orto* (C4) en el complejo **P17** es incluso algo más corta que con el átomo de carbono *ipso*. Un examen cuidadoso de la geometría

de la molécula revela la existencia de un alineamiento del plano de los anillos de fenilo y 2,6-diisopropilfenilo. La distancia entre los átomos C6 y C11 es de solo 3.743 Å, lo cual sugiere que en la disposición del anillo de fenilo podrían intervenir fuerzas de apilamiento π (π -stacking).

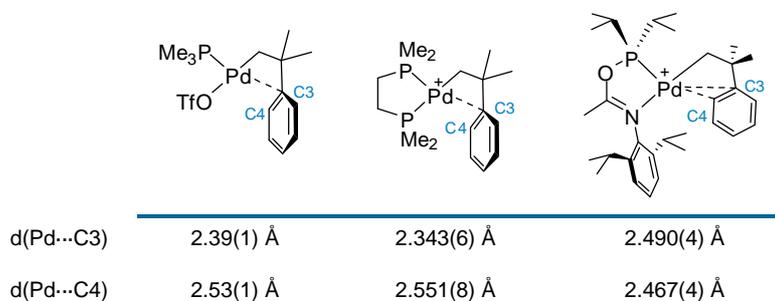


Figura 25. Las distancias de enlace de complejos π areno de Pd sintetizados en nuestros laboratorios.

La inestabilidad térmica del complejo de níquel **P16** aconsejó investigar la sustitución del éter dietílico presente en el complejo por otro ligando más fuertemente donador, capaz de estabilizar la molécula en las condiciones ordinarias. El tratamiento de este complejo con acetonitrilo conduce a la formación del correspondiente aducto, **P18**. El acetonitrilo desplaza asimismo la interacción π intramolecular del complejo de paladio **P17**, dando lugar al derivado análogo de paladio, **P19**. De manera alternativa, los complejos **P18** y **P19** se obtienen de manera directa cuando se lleva a cabo la protonación de los respectivos precursores metalacíclicos usando acetonitrilo como disolvente (esquema 26). Ambos complejos, **P18** y **P19**, han sido aislados como sólidos cristalinos de pureza analítica, cuyas estructuras han sido determinadas por difracción de rayos X de monocristal, como se verá más adelante en este mismo apartado. En estado sólido resisten la acción del aire durante períodos de tiempo cortos, y son estables en disolución a la temperatura ambiente. Sin embargo, el complejo **P18** se descompone cuando sus disoluciones en diclorometano se calientan a 40 °C durante varias horas, originando el mismo producto que se observa en la descomposición del aducto de éter **P16**.

aprecian también en sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de ^1H se encuentran ensanchadas y las de carbono resultan difíciles de localizar en el caso del complejo de níquel (figura 26). En el de paladio, las señales del acetonitrilo aparecen agudas y bien resueltas tanto en el espectro de protón (δ 1.32 ppm, CH_3CN) como en el de carbono (δ 1.4 ppm, CH_3CN ; 119.9 ppm, CH_3CN). Sorprendentemente, en este último espectro se observa un ensanchamiento de las señales correspondientes a los átomos de carbono *orto* e *ipso* del anillo de fenilo (esta última no se llega a observar), que sugiere la existencia de algún proceso dinámico en el que éstos interactúan con el centro metálico, aunque el desplazamiento químico de la primera de ellas es aproximadamente el mismo que el de la señal análoga en el derivado de níquel, y por tanto no indica la existencia de una interacción π fuerte.

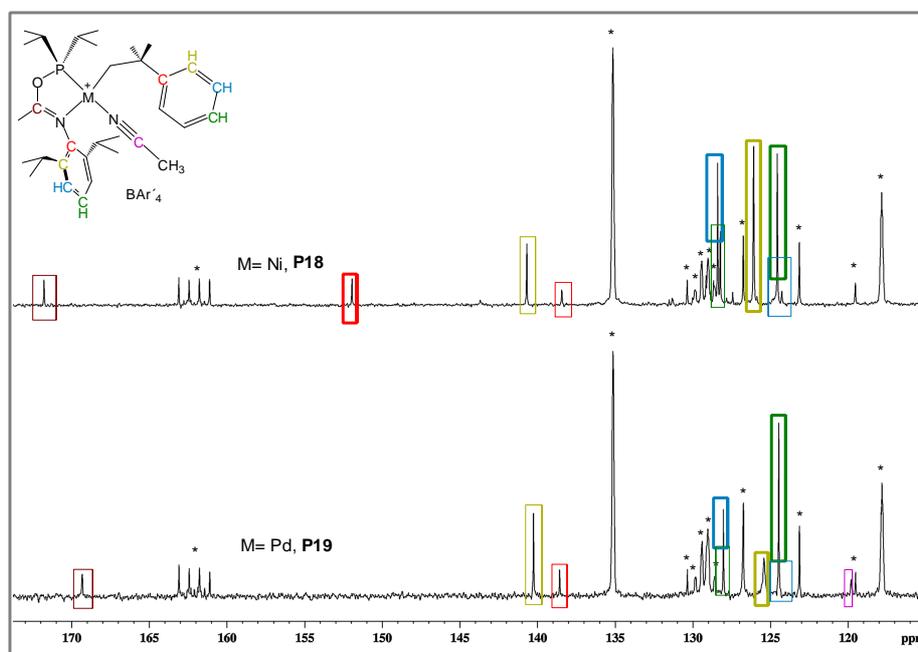


Figura 26. Las regiones aromáticas de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **P18** y **P19**. Las señales debidas al neofilo se indican con un recuadro más grueso y las debidas al anión se indican con un asterisco.

Así pues, ambos complejos de Ni y Pd experimentan procesos fluxionales, si bien éstos son de diferente naturaleza. Las señales aromáticas bien definidas y el ensanchamiento de las señales del ligando acetonitrilo en espectro de **P18** son características que se observan también en el complejo de éter **P16** y que se explican adecuadamente por un proceso de intercambio intermolecular de los ligandos secundarios. Por el contrario, los espectros del complejo de paladio **P19** no indican que tenga proceso de intercambio intermolecular rápido del acetonitrilo, pero presentan indicios de una débil interacción del anillo aromático con el fragmento metálico, que afecta a las señales del grupo fenilo. La formación de un enlace π sin la disociación previa de CH_3CN resulta un proceso inusual en la química de este elemento, que en general presenta escasa tendencia a formar especies pentacoordinadas de 18 electrones, por lo que, sobre la base de los datos disponibles, resulta difícil ofrecer una explicación definitiva de este fenómeno.

Como se ha indicado anteriormente, las estructuras cristalinas de los complejos **P18** y **P19** han sido determinadas mediante estudios de difracción de rayos X (figura 27). Éstas presentan características normales para este tipo de complejos. En ambos compuestos, el átomo metálico se encuentra en un entorno de geometría plano-cuadrada escasamente distorsionado. La conformación preferida por el ligando neofilo difiere ligeramente de un complejo a otro. En el derivado de níquel, el grupo fenilo se encuentra alojado en la cavidad comprendida entre el ligando CH_3CN y el grupo metileno enlazado al metal, mientras que en el complejo de paladio, el enlace $\text{CH}_2\text{—CMe}_2\text{Ph}$ rota para situar el anillo fuera del plano medio de coordinación. En ninguna de las moléculas se observan contactos metal-areno. Resulta interesante mencionar que la distancia Pd—P es casi 0.02 Å más larga en **P19** que en el complejo **P17**, lo que pone de manifiesto la mayor capacidad donadora de la molécula del ligando acetonitrilo en comparación con la interacción π -areno presente en el segundo.

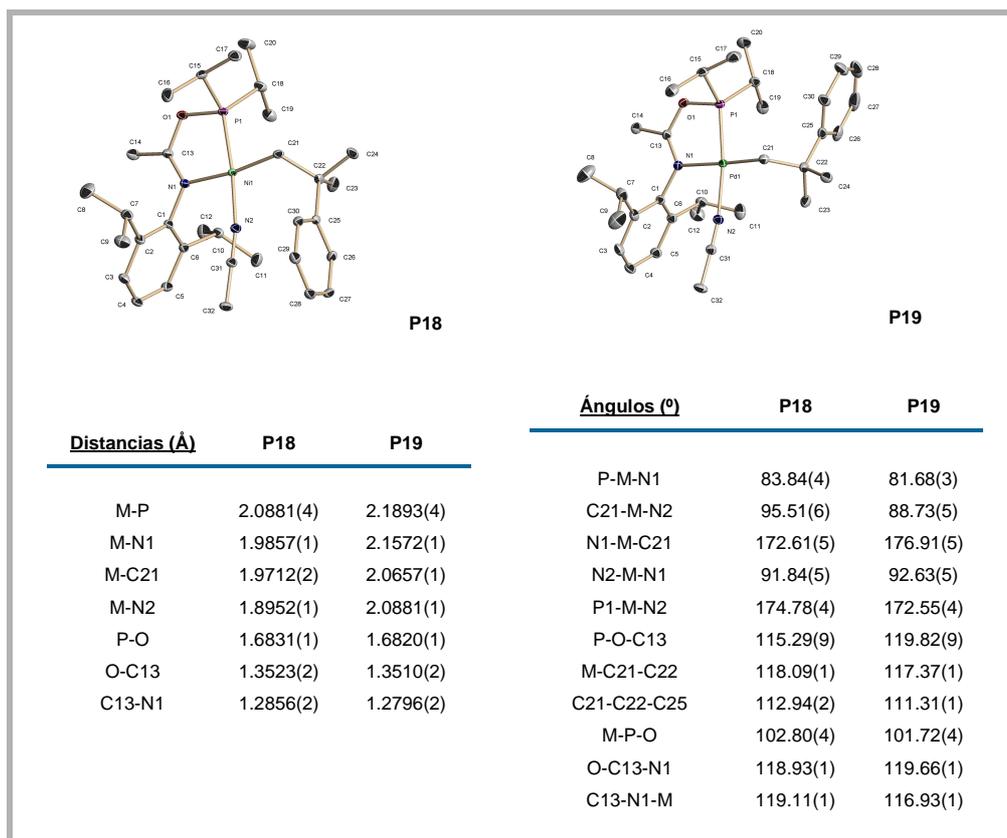


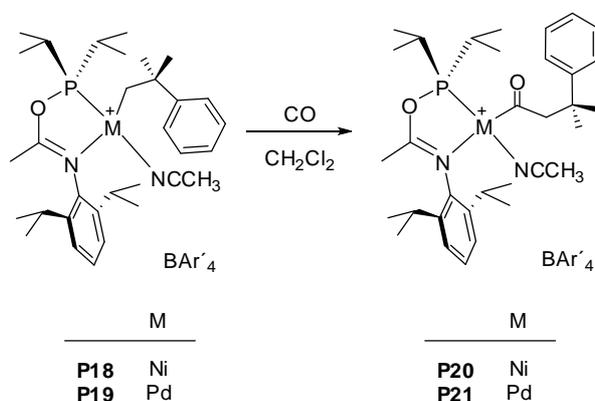
Figura 27. Las representaciones ORTEP de los fragmentos catiónicos de **P18** y **P19** y algunos valores de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados.

2.5.- La carbonilación de los complejos catiónicos.

La inserción de CO en los enlaces metal-carbono de los complejos de níquel y paladio es un proceso de gran relevancia por constituir una etapa esencial en numerosas reacciones catalizadas por estos elementos como la alcoxicarbonilación de olefinas o la copolimerización alternante de olefinas y CO. Por esta razón, se han investigado en el presente trabajo las reacciones del CO con los alquilos catiónicos **P18** y **P19**.

El derivado de níquel **P18** reacciona con CO a la temperatura y presión ambientales, dando lugar a un nuevo complejo, **P20**. Éste se caracteriza por una

resonancia en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ situada a δ 181.4 ppm. El espectro de infrarrojo de este producto presenta tres absorciones características; 1625 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1709 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) y 2321 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$). El valor de la frecuencia asociada a la vibración de tensión del carbonilo acílico es similar a la de un acilo catiónico de paladio estabilizado por un ligando quelatante PO y acetonitrilo sintetizado por Braunstein y colaboradores (1716 cm^{-1}).⁷⁰ En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia correspondiente al núcleo de carbono carbonílico aparece a δ 241.5 ppm, escindida en doblete por acoplamiento de éste con el de fósforo. La constante de acoplamiento (20 Hz) es indicativa de que ambos núcleos se sitúan en posiciones mutuamente *cis*. Sobre la base de estas observaciones, se puede concluir que **P20** es el producto de la inserción de CO en el enlace Ni—C de **P18**, como se muestra en el esquema 27.



Esquema 27. La síntesis de los acilos **P20** y **P21**.

Como ocurre con los aductos catiónicos de acetonitrilo **P18** y **P19**, en el espectro de masas IES de **P20** no se aprecia la señal correspondiente al ión molecular ($m/z = 596$). En su lugar se observan dos iones monopositivos de masa 554 y 526. La primera de las dos señales, cuya intensidad es algo mayor, corresponde a la pérdida de acetonitrilo, y la segunda a la descarbonilación del anterior. No resulta sorprendente que el ión acilo se descarbonile apreciablemente

⁷⁰ Braunstein, P.; Frison, C.; Morise, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2867.

en fase gaseosa, ya que la inserción de CO es por lo general un proceso reversible. Sin embargo, la supervivencia de este ión en las condiciones del espectrómetro indica que se trata de una especie relativamente estable. Como cabría esperar, los experimentos de fragmentación de dicho ión conducen a la pérdida de CO, en tanto que la del ión de masa 526 da lugar, como es previsible, a los mismos resultados observados en los experimentos realizados con el complejo alquílico **P18**, que se han descrito con anterioridad.

En disolución en diclorometano a 40 °C, el complejo **P20** se descarbonila con lentitud. El seguimiento del proceso por espectroscopia de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra que, al cabo de tres días a esta temperatura, la resonancia característica de este complejo es sustituida por otras dos, a δ 188 y 25 ppm, correspondientes respectivamente al alquilo **P18**, y al producto principal de la descomposición de este último.

El alquilo catiónico de paladio **P19** no reacciona con CO a la temperatura y presión ambientales. Sin embargo, el seguimiento del curso de la reacción por RMN de fósforo indica que la reacción progresa gradualmente cuando se calienta a 40 °C bajo una atmósfera de CO generando el acilo **P21** (esquema 27), si bien se desarrolla con lentitud de manera incompleta. Cuando la reacción se lleva a cabo bajo 5 bares de presión de CO, la reacción transcurre con mayor rapidez y se completa tras una hora a la temperatura ambiente. Durante los intentos de purificación de la mezcla de reacción obtenida a 40 °C y un bar de CO, se obtuvo un sólido cristalino constituido por una mezcla de **P19** y **P21** en proporción aproximada 3:7. El estudio de difracción de rayos X de uno de estos cristales demuestra que éstos están constituidos por una mezcla de ambas moléculas, que ocupan de manera aleatoria las mismas posiciones cristalográficas merced a su forma y conformación similares. La figura 28 muestra una representación ORTEP correspondiente al catión acilo. Como suele ser habitual en los complejos plano-cuadrados que presentan un enlace $\text{Pd}-\text{C}_{sp^2}$, el fragmento $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$ se sitúa en un plano aproximadamente perpendicular al de coordinación. Las

distancias y ángulos de enlace de dicha función presentan valores que se pueden considerar típicos para este tipo de complejos. En el anillo quelato no se observan diferencias importantes con el del complejo **P19**.

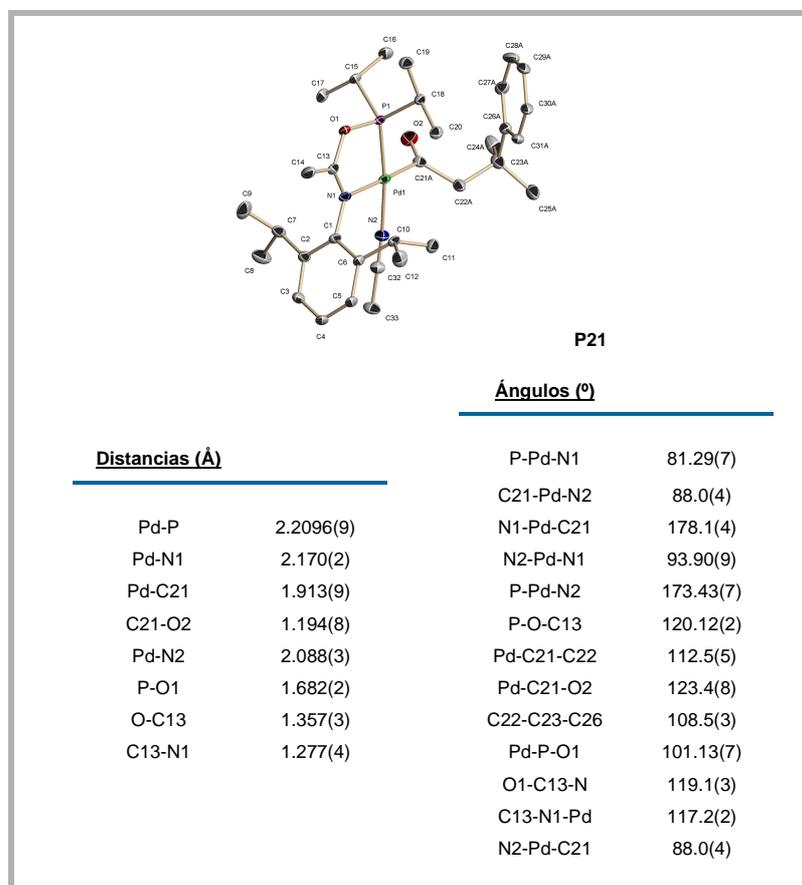


Figura 28. La representación ORTEP del fragmento catiónico de **P21** y algunos valores de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados.

Las características espectroscópicas de este complejo acílico son similares a las de su análogo de níquel. Así, en el espectro infrarrojo se observan tres absorciones a 1638, 1728 y 2320 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión asociadas a los enlaces C=N, C=O y C≡N. La señal del grupo acilo origina un doblete a δ 219.9 ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, con $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, valores muy

similares a los que se encuentran en otros acilos catiónicos de paladio.⁷¹ Sin embargo, el derivado de paladio difiere con el de níquel por su menor estabilidad en fase gaseosa, ya que en el espectro de masas (IES) no se observa el ión M^+-CH_3CN , sino que la señal principal corresponde a la pérdida simultánea de acetonitrilo y CO. A pesar de ello, **P21** es muy estable, y no se descarbonila de manera espontánea ni aún en disolución a 60 °C. Esta estabilidad contrasta con la acusada tendencia a la descarbonilación que, por lo general, caracteriza a los acilos catiónicos de paladio, muchos de los cuales pierden CO de manera espontánea tanto en disolución como en estado sólido.^{69a,71,72}

A diferencia de los aductos de acetonitrilo anteriores, el complejo π -areno **P17** no reacciona aparentemente con CO ni aún bajo condiciones forzadas. La introducción de CO (1 bar) en una muestra de este complejo apenas altera sus espectros de RMN. Sin embargo, cuando se registran los espectros bajo una presión de 4 bar de CO en un tubo de RMN especial de paredes gruesas, se observa la formación de una nueva especie, **P22**, en una proporción que aproximadamente triplica a la del producto de partida, que se mantiene aparentemente sin reaccionar. El espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de esta nueva especie, registrado a -20 °C, presenta una resonancia a δ 215.6 ppm que indica la presencia de una función acilo, resultante de la inserción de CO. La posición de esta señal es próxima a la que se observa en el derivado de acetonitrilo **P21** (δ 219.9 ppm). Sin embargo, no se observan señales atribuibles a la presencia de un ligando carbonilo, las cuales deben aparecer en las proximidades de 180 ppm, al igual que en los complejos de tipo $[Pd(COCH_3)(CO)(P-P)]^+$, caracterizados por Brookhart.⁷³ La ausencia de CO coordinado se ha confirmado en el espectro infrarrojo de una disolución de este complejo en CH_2Cl_2 , registrado bajo la misma presión de CO. Como se puede

⁷¹ Liu, J.; Heaton, B. T.; Iggo, J. A.; Whyman, R.; Bickley, J. F.; Steiner, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4417.

⁷² Gómez, M.; Jansat, S.; Muller, G.; Panyella, D.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Goubitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4970.

⁷³ Ledford, J.; Shultz, C. S.; Gates, D. P.; White, P. S.; DeSimone, J. M.; Brookhart, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 5266.

observar en la figura 29, el espectro diferencia (resultado de la sustracción del espectro del disolvente bajo presión de CO) presenta tres bandas intensas, situadas a 2055, 1712 y 1551 cm^{-1} . La absorción situada a 1712 cm^{-1} confirma la formación de una especie acílica, en tanto que la posición y escasa intensidad de la banda situada a mayor frecuencia no son compatibles con la absorción de los mencionados acil-carbonilos de Pd, cuyas absorciones características aparecen a 2130 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$) y 1700-1715 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

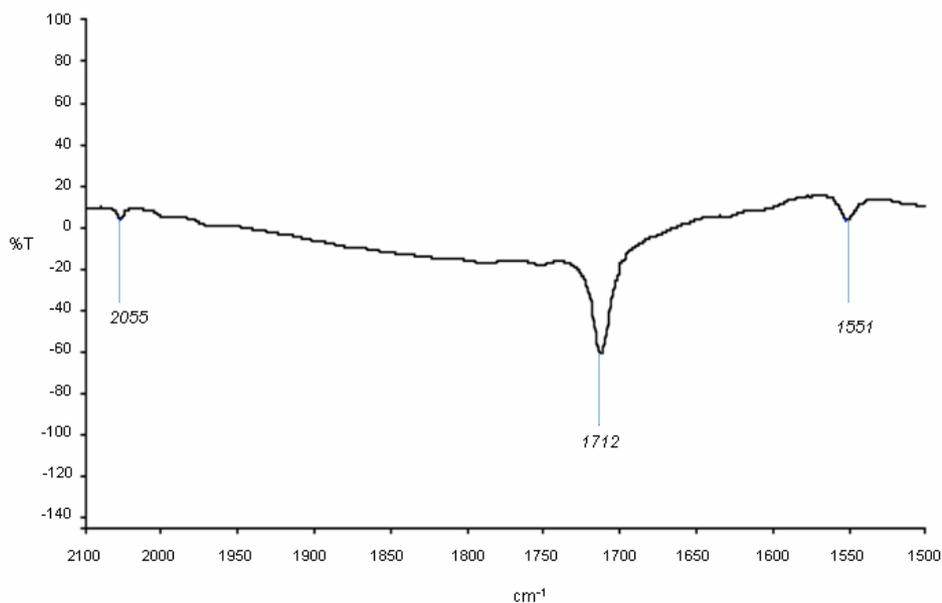
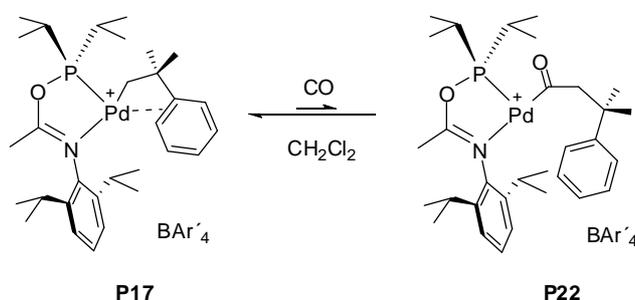


Figura 29. El espectro IR diferencia del complejo **P17** en CH_2Cl_2 bajo 4 bares de CO.

La ausencia de un ligando carbonilo en **P22** sugiere que la saturación electrónica del átomo de Pd precisa mantener en este complejo la interacción π característica de **P17**, pero la posición de las resonancias de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ debidas a los átomos de carbono del anillo aromático no presentan diferencias significativas con las de **P21** o los otros derivados acílicos o alquílicos de Ni o Pd en los que no se da dicha interacción. Tampoco se observan en el espectro de protón indicios de la existencia de interacciones agósticas, y puesto que las características espectroscópicas de la función acilo se pueden considerar las normales para un

modo de coordinación terminal- η^1 , cabe concluir que **P22** es una especie electrónica y coordinativamente insaturada, como se muestra en el esquema 28. Esta especie podría estabilizarse por la coordinación débil de una molécula de disolvente (diclorometano).



Esquema 28. La carbonilación reversible del complejo **P17**.

2.6.- El complejo P17 como catalizador de reacciones de oligomerización, alcoxycarboxilación y copolimerización de olefinas y CO.

La naturaleza del complejo **P17**, en el que coexisten una interacción π lábil, fácilmente desplazable, y un grupo alquilo enlazado al centro metálico, proporciona una base adecuada para que éste constituya un buen catalizador en reacciones que implican la transformación de olefinas, como las de oligomerización, alcoxycarboxilación o la copolimerización alternante de etileno y CO. Como se ha visto en el apartado anterior, aunque este compuesto no reacciona aparentemente con CO, las espectroscopías de RMN e infrarroja indican que esta molécula se inserta de manera reversible en el enlace Pd—C. Sin embargo, los intentos de sacar partido de esta reactividad en procesos catalíticos no han tenido éxito.

Así, por ejemplo, cuando se intenta llevar a cabo la etoxycarboxilación del 1-hexeno empleando etanol como disolvente, y una carga relativamente elevada del complejo (0.1 mmol) a 60 °C y 4 bar de presión de CO, se observa la precipitación de Pd(0) tras 5 horas de reacción. El análisis de la mezcla de reacción por

cromatografía de gases-espectroscopia de masas no indicó la formación de cantidades detectables del éster buscado, el heptanoato de etilo.

Este complejo tampoco reacciona con olefinas fácilmente, y no cataliza la oligomerización del etileno a 60 °C y 30 bar de presión, recuperándose inalterado después del experimento.

Asimismo, se ha investigado su uso en la copolimerización de CO y etileno, usando tolueno como disolvente y una presiones parciales de 3 bar de cada uno de los monómeros, a 60 °C, sin que se haya observado la precipitación del copolímero. Sin embargo, cuando se registra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla al cabo de una hora de reacción, no se observa la señal correspondiente a **P17** (δ 185.7 ppm), sino que ésta es sustituida limpiamente por la de un nuevo producto, **P23**, situada a δ 194.6 ppm. Éste es el producto que resulta de la doble inserción de CO y etileno en el enlace Pd—C. En la figura 30 se muestran los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este compuesto, en los cuales se pueden apreciar las señales características del fragmento $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}$ enlazado al metal. Así, por ejemplo, el espectro de carbono muestra un singlete a δ 235.6 ppm, atribuible a la función carbonílica, mientras que en el espectro de protón cabe destacar la presencia de dos multipletes, mutuamente acoplados ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), a δ 1.56 y 2.67 ppm, correspondientes al fragmento dimetilénico, en tanto que el grupo metileno perteneciente al grupo neofilo da lugar a un singlete a δ 2.86 ppm.

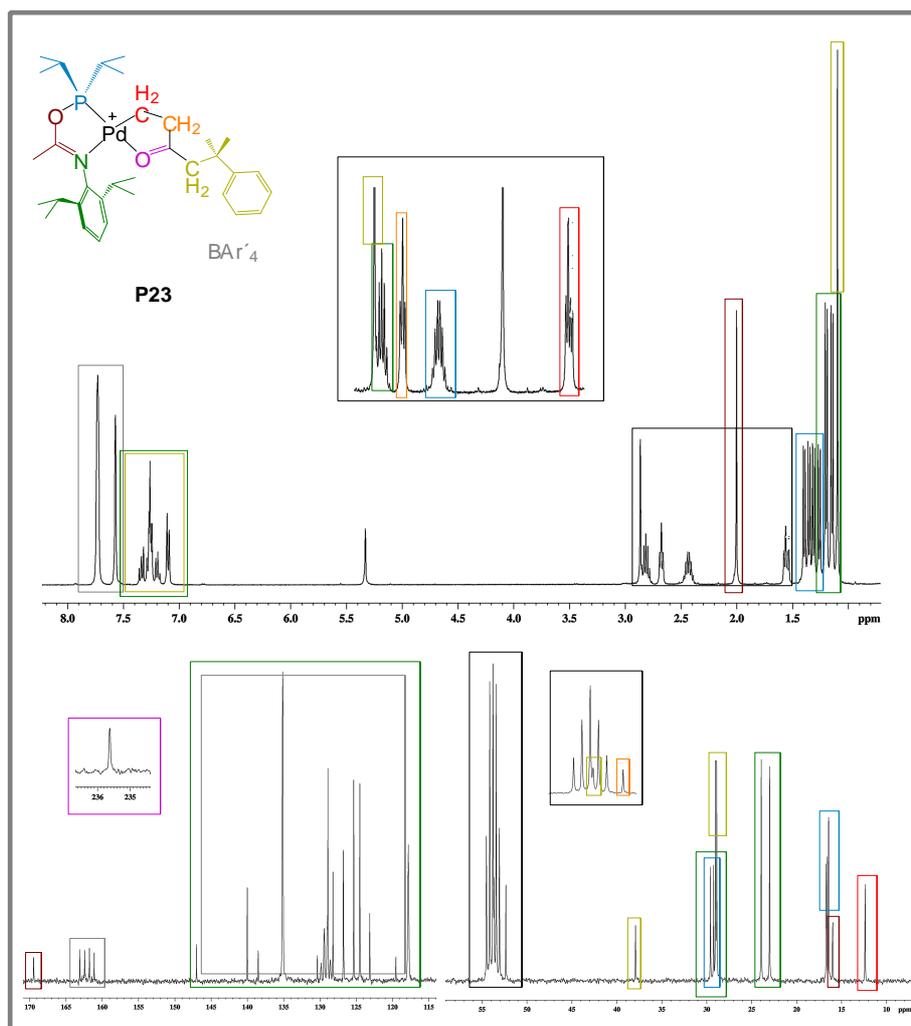


Figura 30. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **P23**.

El espectro de masas (IES) de este complejo (figura 31) presenta una señal correspondiente al ión molecular ($m/z= 630$). Los experimentos de fragmentación de este ión origina tres iones con masas de 573, 517 y 440 u.m.a. El primero de ellos corresponde al ión **P17**. Los siguientes corresponden a la pérdida de isobuteno y del radical orgánico de **P17** respectivamente. La formación de **P17** supone la pérdida simultánea de etileno y CO, lo cual no resulta sorprendente ya que, como se ha visto con anterioridad, el complejo de acilo que deriva de **P17** es termodinámicamente inestable.

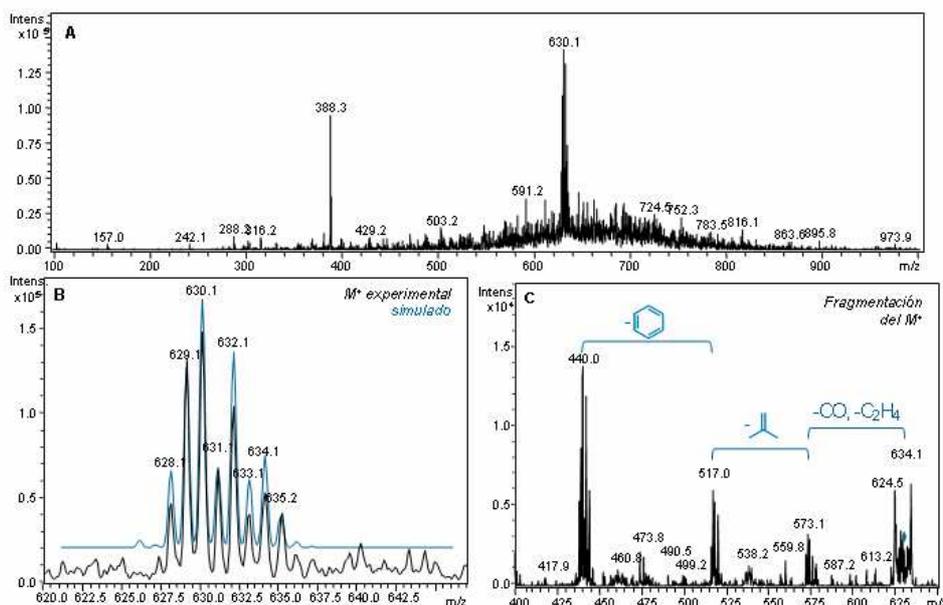


Figura 31. Los espectros de masas (IES) de **P23**. En A se muestra el espectro completo y en B se amplía el ión molecular además de aparecer su simulación. C muestra los picos que genera la fragmentación del ión molecular.

La estructura del complejo **P23** ha sido confirmada por difracción de rayos X de monocristal (figura 32). Como se puede observar, el ligando orgánico resultante de la inserción de CO y etileno forma un sistema cíclico por la coordinación del átomo de oxígeno carbonílico al centro metálico. Estos complejos quelatados constituyen un importante intermedio en las reacciones de copolimerización de olefinas y CO, y muchos de ellos han sido caracterizados estructuralmente.^{70,74,75}

⁷⁴ a) Nozaki, K.; Sato, N.; Tonomura, Y.; Yasutomi, M.; Takaya, H.; Hiyama, T.; Matsubara, T.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12779. b) Bianchini, C.; Meli, A.; Oberhauser, W.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Zuideveld, M. A.; Freixa, Z.; Kamer, P. C. J.; Spek, A. L.; Gusev, O. V.; Kal'sin, A. M. *Organometallics* **2003**, *22*, 2409. c) Braunstein, P.; Durand, J.; Knorr, M.; Strohmman, C. *Chem. Comm.* **2001**, 211. d) Shen, H.; Jordan R. F. *Organometallics* **2003**, *22*, 1878. e) Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Cinellu, M. A.; Zucca, A.; Manassero, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 4111. f) Markies, B. A.; Rietveld, M. H. P.; Boersma, J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, C12. g) Markies, B. A.; Kruis, D.; Rietveld, M. H. P.; Verkerk, K. A. N.; Boersma, J.; Kooijman, H.; Lakin, M. T.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5263.

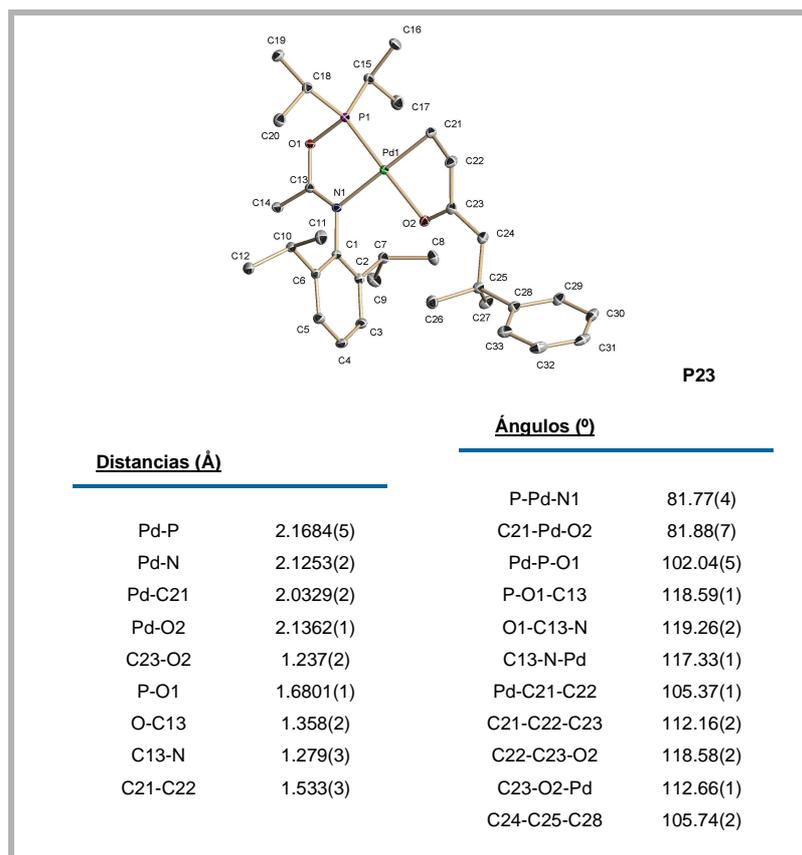
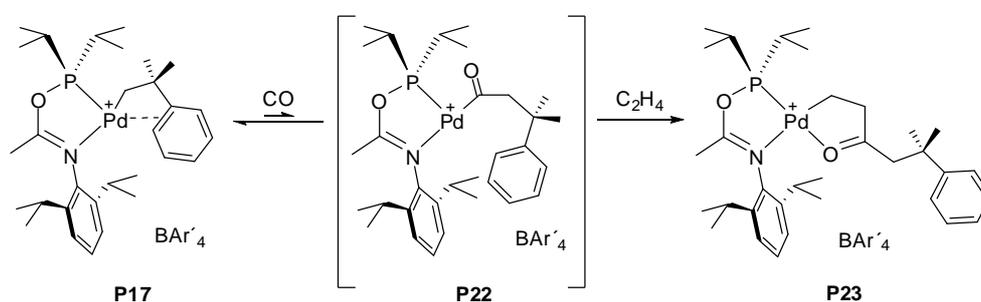


Figura 32. La representación ORTEP del fragmento catiónico de **P23** y algunos valores de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados.

Con frecuencia, estos compuestos se caracterizan por una baja estabilidad térmica, la cual mejora considerablemente cuando se emplean ligandos donadores mixtos de tipo PN⁷⁵ o PO,⁷⁰ presumiblemente como resultado de una estabilización adicional debida al efecto antisimbiótico. La estabilidad del anillo quelato en estos últimos complejos disminuye su reactividad, ya que el CO encuentra gran dificultad para desplazar la interacción Pd—O, paso que es necesario para que

⁷⁵ a) Reddy, K. R.; Surekha, K.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Chen, J. T.; Liu, S. T. *Organometallics* **2001**, *20*, 1292. b) Burrows, A. D.; Mahon, M. F.; Varrone, M. *Dalton Trans.* **2003**, 4718. c) Chen, C. L.; Chen, Y. C.; Liu, Y. H.; Peng, S. M.; Liu, S. T. *Organometallics* **2002**, *21*, 5382. d) Green, M. J.; Britovsek, G. J. P.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Chem. Comm.* **1996**, 1563. e) Reddy, K. R.; Chen, C. L.; Liu, Y. H.; Peng, S. M.; Chen, J. T.; Liu, S. T. *Organometallics* **1999**, *18*, 2574.

continúen los procesos de inserción. En general, estos compuestos presentan actividades catalíticas muy pequeñas, o bien resultan inactivos. En el caso de **P23**, es probable que la presencia del voluminoso sustituyente 2,6-diisopropilfenilo contribuya a disminuir aún más su reactividad, como resultado del bien conocido efecto de bloqueo de las posiciones axiales del centro metálico, que dificulta que el desplazamiento del quelato por CO tenga lugar a través de un mecanismo asociativo. Sin embargo, la formación de **P23** presenta interés porque confirma la capacidad del derivado π -areno **P17** para reaccionar con CO de manera reversible, generando un derivado de acilo que, a su vez constituye el precursor inmediato de **P23** (esquema 29).



Esquema 29. La síntesis del complejo **P23**.

Este resultado presenta relevancia en relación con la copolimerización del estireno con CO, donde se cree que los sustituyentes aromáticos de la cadena polímera compiten con el monómero por la vacante de coordinación mediante la formación de interacciones de tipo π , similares a la que se da en **P17**.⁷⁶

⁷⁶ Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.

3. La Parte Experimental

Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno utilizando las técnicas convencionales de Schlenk.⁷⁷ Los disolventes empleados han sido purificados por destilación bajo atmósfera de nitrógeno desde agentes desecantes adecuados y las trazas de aire que pudiesen contener se eliminaron por burbujeo de nitrógeno antes de su utilización.⁷⁸ Los disolventes deuterados fueron tratados con los mismos agentes desecantes y se almacenaron bajo atmósfera de nitrógeno.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos sintetizados se han realizado en el Servicio de Microanálisis del Centro de Investigaciones Científicas “Isla de la Cartuja”. Los espectros de masas de ionización por electrospray (IES) de los derivados catiónicos sintetizados se han realizado en un equipo Bruker 6000 en el Servicio de Espectrometría de Masas del Instituto de Investigaciones Químicas. Los estudios de difracción de RX han sido realizados en este Instituto por el Dr. Eleuterio Álvarez.

⁷⁷ Shriver, D. F. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds* 1986.

⁷⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals* 2nd Ed; Pergamon Press; Oxford, 1980.

Los espectros de IR se han registrado en un espectrómetro Vector 22 y los espectros de Resonancia Magnética Nuclear en los espectrómetros Bruker DRX 400 y 500 MHz y Bruker DPX 300 MHz. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C están referenciados respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. En los espectros de ^{31}P , se ha empleado H_3PO_4 (85%) como referencia externa. La caracterización de los oligómeros se ha realizado utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6890, equipado con una columna de gases HPGASPRO de 30 m x 0.32 mm con un flujo de He de 2 mL/min, con un detector TCD y usando hexano como referencia interna.

El ácido $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAr}'_4$ ⁷⁹ así como los compuestos $\text{NiBr}_2(\text{dme})$ ⁸⁰ y $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ ⁸¹ se ha preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. Las amidas $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ⁸² y $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{O})^t\text{Bu}$ se han sintetizado siguiendo la metodología actual. La síntesis de los complejos $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_3)(\text{py})_2$ ⁸³ y $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_3)(\text{cod})$ ⁸⁴ se ha realizado conforme a los procedimientos descritos anteriormente por nuestro grupo de investigación.

A continuación se expone la síntesis de los diversos compuestos con sus datos analíticos y espectroscópicos correspondientes (análisis elemental, IR e IES cuando haya sido posible). Seguidamente se presentan unas tablas donde se recogen los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los nuevos compuestos sintetizados. En dichas tablas, el asterisco indica que las señales son superpuestas. En las de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la multiplicidad de las señales es singlete, a menos que se indique lo contrario. Por último, se describe el protocolo empleado para realizar las

⁷⁹ Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

⁸⁰ Cotton, F. A. *Inorganic Synthesis* Vol. 13, Mc Graw Hill Book Company, 1971, P162.

⁸¹ Cotton, F. A. *Inorganic Synthesis* Vol. 13, Mc Graw Hill Book Company, 1971, P47.

⁸² Boéré, R. T.; Klassen, V.; Wolmershäuser, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4147.

⁸³ Cámpora, J.; Conejo, MM.; Mereiter, K.; Palma, P.; Pérez, C.; Reyes, M. L.; Ruiz, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 220.

⁸⁴ Cámpora, J.; López, J. A.; Palma, P.; del Río, D.; Carmona, E.; Valerga, P.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4116.

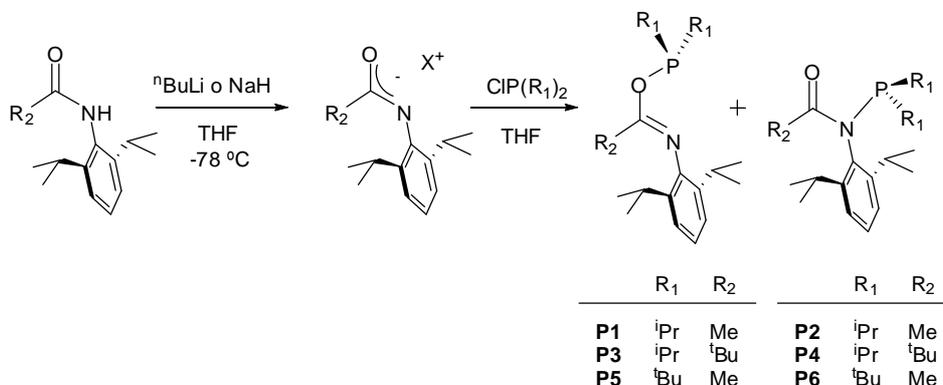
reacciones de oligomerización de etileno, así como el procedimiento para la caracterización de los oligómeros obtenidos.

Las resonancias características del anión BAr'_4 no se incluyen en los datos de RMN de los complejos que lo contienen como contraanión. En todos los casos los datos de δ , en ppm, y J , en Hz, que son los siguientes:

RMN de ^1H : 7.48 (s, 4H, $p\text{CH}_{\text{ar}}$), 7.64 (s, 8H, $o\text{CH}_{\text{ar}}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 117.4 (s, $p\text{CH}_{\text{ar}}$), 125.0 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$, CF_3), 129.3 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$, $\text{CF}_3\text{-C}_{\text{ar}}$), 135.2 (s, $o\text{CH}_{\text{ar}}$), 162.2 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$, $^{11}\text{B-C}_{\text{ar}}$).

3.1.- La síntesis de los ligandos PN.



La síntesis de P1 $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OP}^i\text{Pr}_2$

Sobre una disolución de 219 mg (1 mmol) de $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 0.63 mL (1 mmol) de una disolución 1.6 M en hexano de $^n\text{BuLi}$ y seguidamente 0.167 mL (1 mmol) de una disolución de ClP^iPr_2 al 96%. Se agita durante 30 min a esa temperatura y se emplea de esta manera para la síntesis de los complejos.

La síntesis de P3 $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)=\text{C}((\text{CH}_3)_3)\text{OP}^i\text{Pr}_2$

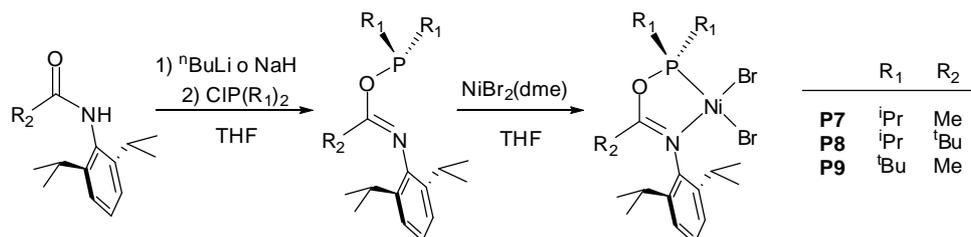
Una disolución de 150 mg de $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{O})^i\text{Bu}$ (0.57 mmol) en 10 mL de THF se añade sobre 14 mg de NaH (0.6 mmol). La mezcla se agita a 40 °C durante una hora. Se elimina el exceso de NaH por centrifugación y se enfría a -78 °C, añadiéndose a continuación 0.5 mL de una disolución de ClP^iPr_2 1 M en THF (0.5 mmol). Se agita la mezcla durante 30 min a esa temperatura y la disolución resultante se puede emplear directamente para la síntesis de compuestos estabilizados por **P3**. La evaporación de esta disolución, seguida de la extracción con éter dietílico y nueva evaporación a sequedad, permite obtener una muestra de **P3** espectroscópicamente puro. Las disoluciones de **P3** se deterioran rápidamente a la temperatura ambiente, por lo que no es posible almacenarlo.

La síntesis de P5 $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OP}^i\text{Bu}_2$

Sobre una disolución de 1.2 g (5.86 mmol) de $N(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ en 20 mL de THF a -78 °C, se añaden 3.66 mL (5.86 mmol) de una disolución 1.6 M en hexano de $^n\text{BuLi}$ y tras cinco minutos se adicionan 1.017 g (5.86 mmol) de una disolución de ClP^iBu_2 al 96%. Se agita durante 3 días a 100 °C. Se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrae con 50 mL de CH_2Cl_2 . Se disuelve en Et_2O y, a -30 °C, precipita **P6** como un sólido blanco. Se elimina el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un aceite amarillo correspondiente a **P5**. (Rdto: 2.02 g, 95%).

IR (disolución de THF, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1679$.

3.2.-La síntesis de los derivados halogenados de níquel.



La síntesis de **P7** NiBr₂[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C(CH₃)OPⁱPr₂]

Una disolución ligando **P1** (1 mmol) en 20 mL de THF a -78 °C preparado *in situ* se añade sobre 280 mg (1 mmol) de NiBr₂(dme) suspendidos en 10 mL de THF a -40 °C. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente. Pasados unos 30 minutos aproximadamente desaparece el producto de partida en suspensión. Se evapora entonces el disolvente bajo presión reducida y el residuo de color rojo que se obtiene se extrae con 60 mL de CH₂Cl₂. Se filtra, se lleva a sequedad, se lava con 2x20 mL de hexano y se recristaliza desde una mezcla CH₂Cl₂: tolueno (2:1) a -10 °C. El compuesto **P7** se obtiene como un sólido cristalino de color rojo. (Rdto: 0.39 g, 71%).

Análisis elemental para C₂₀H₃₄Br₂NNiOP:

calculado	% C 43.36	% H 6.19	% N 2.53
obtenido	% C 43.09	% H 6.28	% N 2.51

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1596.

La síntesis de **P8** NiBr₂[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C((CH₃)₃)OPⁱPr₂]

Sobre 154 mg de NiBr₂(dme) (0.5 mmol) se añade una disolución del ligando **P3** (0.5 mmol) disuelto en 10 mL de THF a -78 °C tras su síntesis *in situ* y la mezcla se agita durante 30 minutos dejando que alcance la temperatura ambiente. El disolvente se elimina bajo presión reducida, obteniendo un residuo

sólido de color rojo que se extrae con 40 mL de CH₂Cl₂. La disolución se lleva a sequedad y el residuo se lava con 2x10 mL de hexano y se seca a vacío. El sólido se cristaliza desde una mezcla CH₂Cl₂:tolueno (2:1) obteniéndose el compuesto **P8** como un sólido cristalino de color rojo. (Rdto: 265 mg, 89%).

Análisis elemental para C₂₃H₄₀Br₂NNiOP:

calculado % C 46.35 % H 6.76 % N 2.35

obtenido % C 46.85 % H 6.98 % N 2.27

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1646.

La síntesis de P9 NiBr₂[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C(CH₃)OP^tBu₂)]

Sobre una disolución de 280 mg (1 mmol) de NiBr₂(dme) en 10 mL de THF a -60 °C se añaden 2 mL (1 mmol) de una disolución 0.5M en THF del ligando **P5**. Se agita durante 30 min permitiendo que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color rojo que se obtiene se extrae con 60 mL de CH₂Cl₂. Tras filtrar la disolución, se evapora el disolvente y el residuo se lava con 2x20 mL de hexano. Se recristaliza el producto desde una mezcla tolueno:CH₂Cl₂ (2:1) obteniéndose el compuesto **P9** como un sólido cristalino de color rojo. (Rdto: 419 mg, 72%).

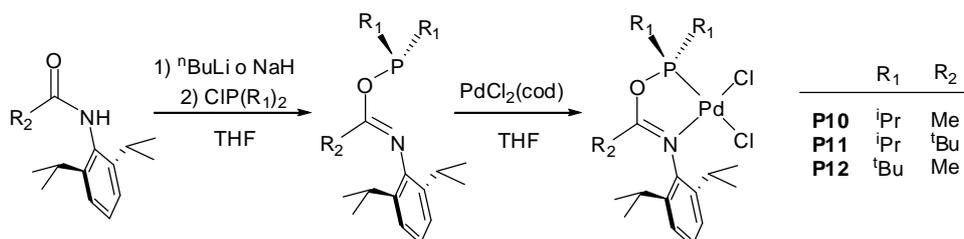
Análisis elemental para C₂₂H₃₈Br₂NNiOP:

calculado % C 45.40 % H 6.58 % N 2.41

obtenido % C 45.62 % H 6.44 % N 2.36

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1606.

3.3.- La síntesis de los derivados halogenados de paladio.



La síntesis de **P10** PdCl₂[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C(CH₃)OPⁱPr₂]

Una disolución ligando **P1** (1 mmol) disuelto en 20 mL de THF a -78 °C preparado *in situ* se adiciona sobre 285 mg (1 mmol) de PdCl₂(cod) suspendidos en 10 mL de THF. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante una hora. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae con 50 mL de CH₂Cl₂. Se elimina el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un residuo sólido de color amarillo. El producto **P10** se recristaliza desde THF. (Rdto: 2.47 g, 96%).

Análisis elemental para C₂₀H₃₄Cl₂NO₂Pd:

calculado	% C 46.48	% H 6.68	% N 2.73
obtenido	% C 46.36	% H 6.57	% N 2.86

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1604.

La síntesis de **P11** PdCl₂[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C((CH₃)₃)OPⁱPr₂]

Sobre 285 mg de PdCl₂(cod) (0.5 mmol) se añade una disolución del ligando **P3** (0.5 mmol) en 15 mL de THF a -78 °C preparado previamente y la mezcla se agita durante 30 minutos, dejando que alcance la temperatura ambiente. El disolvente se elimina bajo presión reducida, obteniendo un residuo sólido de color amarillo que se extrae con 30 mL de CH₂Cl₂. El producto se recristaliza

desde THF obteniéndose como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 270 mg, 97%).

Análisis elemental para C₂₃H₄₀Cl₂NOPPd:

calculado	% C 49.79	% H 7.27	% N 2.52
obtenido	% C 49.63	% H 7.31	% N 2,58

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1647.

La síntesis de P12 Pd[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C(CH₃)OP^tBu₂)]Cl₂

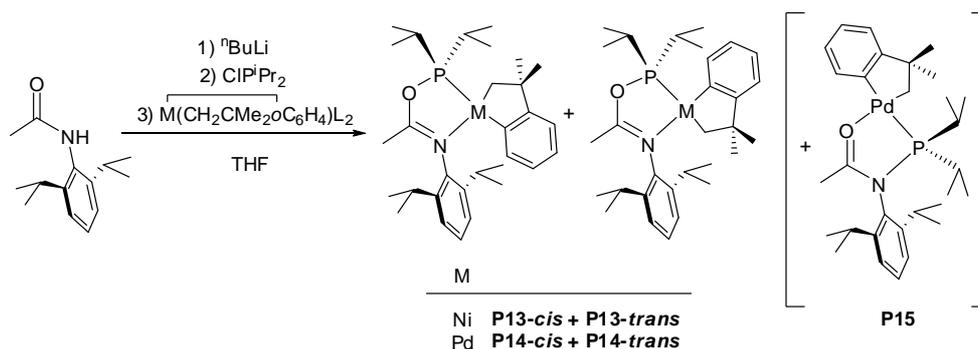
Sobre una disolución de 143 mg (0.5 mmol) de PdCl₂(cod) en 20 mL de THF se añade 0.9 mL (0.5 mmol) de una disolución 0.55 M en THF del ligando P5. Se agita durante 30 min. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido amarillo que se obtiene se lava con 2x10 mL de hexano. El producto se recrystaliza desde THF obteniéndose como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 247 mg, 91%).

Análisis elemental para C₂₂H₃₈Cl₂NOPPd:

calculado	% C 48.86	% H 7.08	% N 2.59
obtenido	% C 48.81	% H 6.74	% N 2.67

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1611.

3.4.- La síntesis de los derivados metalacíclicos.



La síntesis de P13 $\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4)[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OP}^i\text{Pr}_2]}$

Se prepara una disolución ligando **P1** (1.2 mmol) en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y se añade sobre 420 mg (1.2 mmol) de $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4)(\text{py})_2$ disueltos en 10 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante 30 minutos. Se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo de color anaranjado se extrae con 40 mL de hexano y se filtra por celita. Se recrystaliza desde hexano a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ obteniéndose **P13-trans** como un sólido de color anaranjado. (Rdto: 0.43 g, 68%).

Análisis elemental para $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{NNiOP}$:

calculado % C 68.46 % H 8.81 % N 2.66

obtenido % C 67.79 % H 8.68 % N 2.77

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1606$.

La síntesis de P14 $\overline{\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4)[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OP}^i\text{Pr}_2]}$

Se adiciona una disolución ligando **P1** (2 mmol) en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ generado *in situ* sobre 692 mg (2 mmol) de $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4)(\text{cod})$. La mezcla se agita a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Transcurridas 5 horas, se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo de color amarillo se extrae con 60 mL de hexano y se filtra por celita. Se elimina el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un residuo sólido de amarillo. Se recrystaliza desde hexano a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y se obtiene **P14** como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 730 mg, 64%).

Análisis elemental para $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{NOPPd}$:

calculado % C 62.76 % H 8.08 % N 2.44

obtenido % C 62.42 % H 7.86 % N 2.37

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1623$.

La síntesis de P15 $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_4)[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{P}^i\text{Pr}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})]$

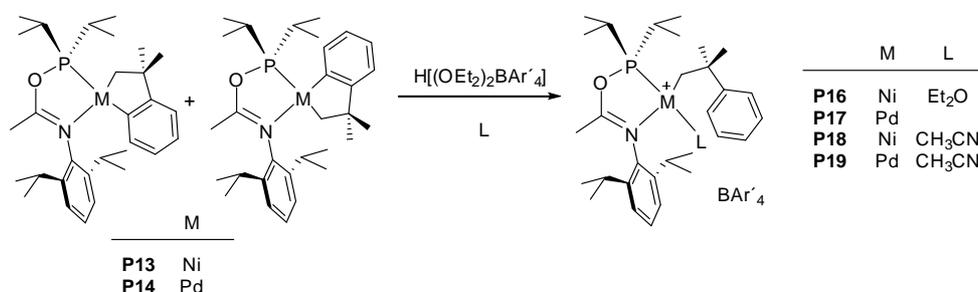
Este complejo cristaliza junto a **P14** desde hexano a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ como un sólido cristalino de color transparente cuando la reacción anterior no se calienta a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas.

Análisis elemental para $(\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{NOPPd}) \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{14}$:

calculado	% C 64.22	% H 8.66	% N 2.27
obtenido	% C 63.96	% H 8.34	% N 2.36

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}} = 1601$.

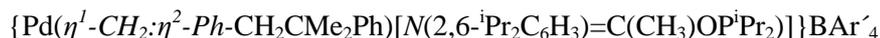
3.5.- La síntesis de los complejos alquílicos catiónicos.



La síntesis de P16



Sobre una suspensión de 524 mg (0.52 mmol) de $\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BAR}'_4$ en 10 mL de hexano que se agita a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade una disolución de 274 mg (0.52 mmol) del complejo **P13** en 20 mL de hexano a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, precipitando un sólido de color amarillo. Se agita a esa temperatura durante 30 minutos. Se filtra la disolución a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y el precipitado se lava con 3×10 mL de hexano a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Se seca a vacío cuidando que la temperatura no supere los $-40\text{ }^\circ\text{C}$. (Rdto: 640 mg, 84%).

La síntesis de P17

Sobre una disolución de 201 mg (0.35 mmol) del complejo **P14** en 10 mL de CH_2Cl_2 a -78°C , se añade otra de 354 mg (0.35 mmol) de $\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BAR}'_4$ en 5 mL de CH_2Cl_2 . Se agita la mezcla permitiendo que alcance la temperatura ambiente durante 30 minutos. Se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo se lava con 10 mL de hexano y se extrae con 20 mL de Et_2O . Tras filtrar se lleva a sequedad y el residuo se recristaliza desde una mezcla Et_2O :hexano (2:1) obteniendo **P17** como agujas incoloras. (Rdto: 0.34 g, 64%).

Análisis elemental para $\text{C}_{62}\text{H}_{59}\text{BF}_{24}\text{NOPPd}$:

calculado % C 51.73 % H 4.10 % N 0.97

obtenido % C 51.73 % H 4.05 % N 1.11

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1626$.

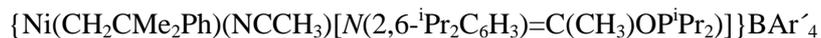
Espectro de masas (IES) desde Et_2O para $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NOPPd}^+$:

$m/z = 574.2$ M^+

Fragmentaciones del ión $m/z = 574.2$

$m/z = 518.1$ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CMe}_2$

$m/z = 440.1$ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$

La síntesis de P18

Método A: Sobre una disolución de 564 mg (1.07 mmol) del complejo **P13** en 30 mL de CH_3CN a -60°C , se añade gota a gota una disolución de 1.08 g (1.07 mmol) de $\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BAR}'_4$ en 30 mL de CH_3CN . Se retira el baño refrigerante y se agita la mezcla durante 30 minutos dejando que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida obteniendo un residuo sólido de color anaranjado que se lava con 2x30 mL de hexano. El residuo se recristaliza

desde una mezcla Et₂O: hexano (2:1) a -10 °C obteniéndose así **P18** como un sólido cristalino de color anaranjado. (Rdto: 1.06 g, 69%).

Método B: 261 mg (0.496 mmol) del complejo **P16** se disuelven en 20 mL de CH₃CN a -40 °C. Se agita magnéticamente durante 30 min mientras alcanza la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo de color anaranjado que se obtiene se lava con 20 mL de hexano y se recristaliza desde una mezcla Et₂O: hexano (2:1) a -10 °C. (Rdto: 0.45 g, 63%).

Análisis elemental para C₆₄H₆₂BF₂₄N₂NiOP:

calculado	% C 53.69	% H 4.37	% N 1.96
obtenido	% C 53.58	% H 4.16	% N 1.88

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C} = 1617, ν_{N≡C} = 2322.

Espectro de masas (IES) desde CH₃CN para C₃₂H₅₀N₂NiOP⁺:

m/z = 526.1 M⁺ - CH₃CN

Fragmentaciones del ión m/z = 526.1

m/z = 470.1 M⁺ - CH₃CN - CH₂CMe₂

m/z = 392.0 M⁺ - CH₃CN - CH₂CMe₂Ph

La síntesis de P19

{Pd(CH₂CMe₂Ph)(NCCH₃)[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C(CH₃)OPⁱPr₂]} BAR⁺₄

Método A: Sobre una disolución de 244 mg (0.45 mmol) del complejo **P14** en 10 mL de CH₃CN a -60 °C, se añade gota a gota una disolución de 451 mg (0.45 mmol) de H(Et₂O)₂BAR⁺₄ en 5 mL de CH₃CN. Se retira el baño refrigerante y se agita la mezcla durante 2 horas dejando que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se obtiene un residuo sólido de color blanco que se lava con 2x10 mL de hexano. **P19** se recristaliza desde una mezcla Et₂O:hexano (2:1) a -10 °C obteniéndolo como un sólido cristalino incoloro. (Rdto: 0.48 g, 72%).

Método B: 96 mg (0.06 mmol) del complejo **P17** se disuelven en 6 mL de CH₃CN. Se agita la mezcla durante 30 minutos. Se evapora el disolvente bajo

presión reducida y se lava el residuo con 2x5 mL de hexano. Se disuelve en Et₂O y se filtra. El filtrado se lleva a sequedad. (2:1). (Rdto: cuantitativo).

Análisis elemental para C₆₄H₆₂BF₂₄N₂OPPd:

calculado	% C 51.96	% H 4.22	% N 1.89
obtenido	% C 51.99	% H 4.05	% N 1.81

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C}= 1635, ν_{N≡C}= 2322.

Espectro de masas (IES) desde CH₃CN para C₃₂H₅₀N₂OPPd⁺:

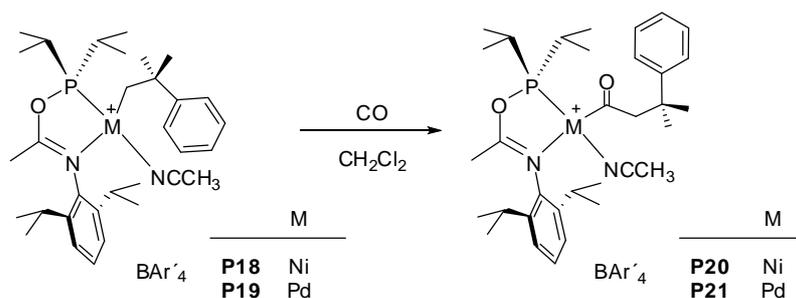
m/z= 574.1 M⁺ - CH₃CN

Fragmentaciones del ión m/z= 574.1

m/z= 518.0 M⁺ - CH₃CN - CH₂CMe₂

m/z= 442.0 M⁺ - CH₃CN - CH₂CMe₂Ph

3.6.- La síntesis de los derivados de acilo.



La síntesis de P20

{Ni[C(O)CH₂CMe₂Ph](NCCH₃)[N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)=C(CH₃)OP^{*i*}Pr₂)]}BAr'₄

Se burbujea CO a través de una disolución de 478 mg (0.33 mmol) del complejo **P18** en 10 mL de CH₂Cl₂ durante 5 minutos. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo que se obtiene se lava con 10 mL de hexano, obteniendo un sólido de color amarillo. (Rdto: 43 mg, 89%).

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1625$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1709$, $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}} = 2321$.

Espectro de masas (IES) desde CH_3CN para $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}^+$:

$m/z = 554.1$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$

$m/z = 526.1$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CO}$

Fragmentaciones del ión $m/z = 554.1$

$m/z = 526.1$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CO}$

$m/z = 470.0$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{CMe}_2$

$m/z = 392.0$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$

Fragmentaciones del ión $m/z = 526.1$

$m/z = 470.0$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{CMe}_2$

$m/z = 392.0$ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$

La síntesis de **P21**

$\{\text{Pd}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}](\text{NCCH}_3)[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OP}^i\text{Pr}_2)]\}\text{BAr}'_4$

Método A: Se disuelven 399 mg (0.27 mmol) del complejo **P19** en 10 mL de CH_2Cl_2 . Se transfiere la disolución a una ampolla de vidrio provista de una llave de teflón Young y se le burbujea CO durante 5 minutos. Se cierra la llave y se agita la mezcla a 40 °C durante 3 horas. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo que se obtiene se lava con 10 mL de hexano. Cuando el residuo se recrystaliza desde una mezcla Et_2O : hexano (2:1) a temperatura ambiente, el producto cocrystaliza con **P19** formando cristales incoloros de composición 70:30 (**P21:P19**). (Rdto: 0.1 g, 26%).

Método B: En un reactor de paredes de vidrio se introduce una disolución de 0.2 mmol (295 mg) de **P19** en 10 mL de CH_2Cl_2 y se presuriza hasta 4 bares de presión de CO. El sistema se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo se despresuriza el reactor y la disolución se lleva a sequedad. El residuo amarillo que se obtiene se recrystaliza desde una mezcla Et_2O :hexano (2:1) a -10 °C, obteniendo **P21** como un sólido cristalino incoloro. (Rdto: 170 mg, 56%).

Análisis elemental para $C_{65}H_{62}BF_{24}N_2O_2PPd$:

calculado	% C 51.79	% H 4.15	% N 1.86
obtenido	% C 51.75	% H 4.24	% N 1.88

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{N=C}$ = 1638, $\nu_{C=O}$ = 1728, $\nu_{N\equiv C}$ = 2320.

Espectro de masas (IES) desde CH_3CN para $C_{33}H_{50}N_2O_2PPd^+$:

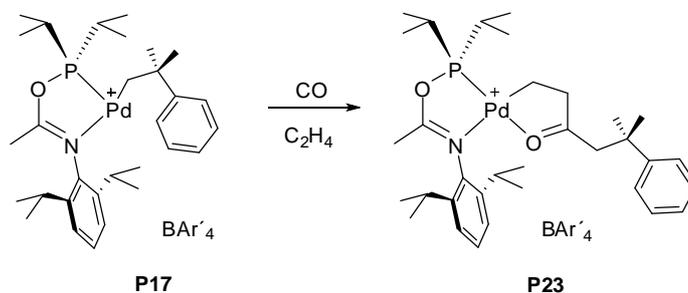
m/z = 574.2 M^+ - CH_3CN - CO

Fragmentaciones del ión m/z = 574.2

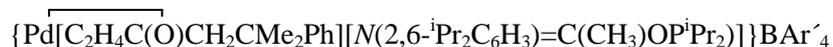
m/z = 518.0 M^+ - CH_3CN - CO - CH_2CMe_2

m/z = 440.0 M^+ - CH_3CN - CO - CH_2CMe_2Ph

3.7.- La síntesis del metalacido de etileno y CO.



La síntesis de P23



En un reactor de paredes de vidrio se introducen 20 mL de tolueno y se presuriza hasta 6 bares de presión con una mezcla de etileno:CO 1:1. El sistema se calienta a 60 °C. Una vez estabilizada la temperatura, se introduce una disolución de 200 mg (0.14 mmol) del complejo **P17** en 2 mL de CH_2Cl_2 con una jeringa hermética a los gases y se agita durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo se despresuriza el reactor y se filtra la disolución para eliminar pequeñas cantidades de Pd(0) formado. Se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se obtiene un residuo sólido que se lava con 5 mL de hexano y se recristaliza desde una mezcla

Et₂O:hexano (2:1) a -10 °C generando **P23** como un sólido cristalino incoloro.
(Rdto: 277 mg, 62%).

Análisis elemental para C₆₅H₆₃BF₂₄NO₂PPd:

calculado % C 52.24 % H 4.25 % N 0.94

obtenido % C 52.58 % H 4.48 % N 1.13

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N=C}= 1609, ν_{C=O}= 1734.

Espectro de masas (IES) desde tolueno para C₃₀H₄₇NO₂PPd⁺:

m/z= 630.1 M⁺

Fragmentaciones del ión m/z= 630.1

m/z= 573.1 M⁺ - C₂H₄ - CO

m/z= 517.0 M⁺ - C₂H₄ - CO - CH₂CMe₂

m/z= 440.0 M⁺ - C₂H₄ - CO - CH₂CMe₂Ph

3.8.- Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

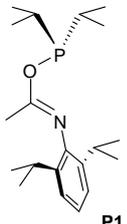
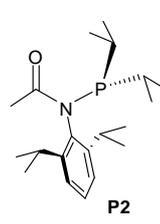
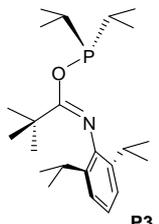
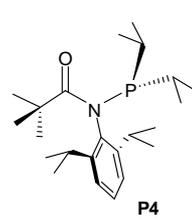
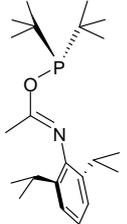
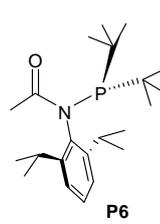
Ligandos	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Ligandos	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
 P1	139.0 (s)	 P2	90.0 (s)
 P3	140.2 (s)	 P4	65.0 (s)
 P5	142.3 (s)	 P6	65.4 (s)

Tabla 4. Los datos de RMN de **P1-P6**, registrados en THF con una referencia interna de C_6D_6 . δ en ppm.

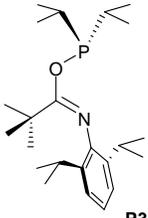
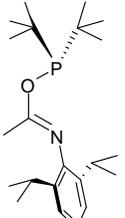
Ligandos	^1H		
	$R_2\text{—C(O)N=Ar}$	$\text{P}(R_1)_2$	$\text{N}(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$
 <p>P3</p>	1.24 (s, 9H)	1.07 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 14$, MeMeCH) 1.16 (dd, 6H, $^1J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 11$, MeMeCH) 1.83 (m, 2H, MeMeCH)	1.33* (d, Me) 1.35* (d, Me) 3.09 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH) 7.08 (t, 1H, $p\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.14 (d, 2H, $m\text{CH}_{\text{ar}}$)
 <p>P5</p>	1.76 (s, 3H)	1.21 (d, 18H, $^3J_{\text{HP}} = 12$)	1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 2.87 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH) 7.02 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $p\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.1 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$)

Tabla 5. Los datos de RMN de **P3** y **P4**, registrados en CD_2Cl_2 , y **P5**, registrado en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

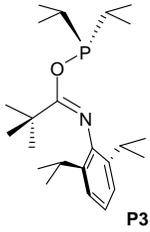
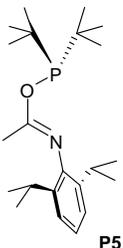
Ligandos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
	$R_2\text{—C(O)N=Ar}$	$\text{P}(R_i)_2$	$\text{N}(^i\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	O—C=N
 <p>P3</p>	28.8 ((CH_3) ₃ C) 30.4 ((CH_3) ₃ C)	17.8 (d, 6H, $^2J_{\text{CP}} = 3$, Me) 17.9 (Me) 27.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 23$, CH)	22.6 (s, Me) 23.9 (s, Me) 29.1 (s, CH) 122.6 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 123.2 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 136.4 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$) 143.2 ($o\text{C}_{\text{ar}}$)	159.8
 <p>P5</p>	17.7	27.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17$, Me_3C) 35.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28$, Me_3C)	23.1 (Me) 23.5 (Me) 28.3 (CH) 123.1 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 123.3 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 138.1 ($o\text{C}_{\text{ar}}$) 144.3 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$)	160.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$)

Tabla 6. Los datos de RMN de **P3** y **P4**, registrados en CD_2Cl_2 , y **P5**, registrado en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

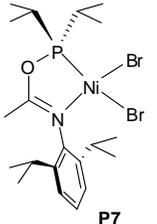
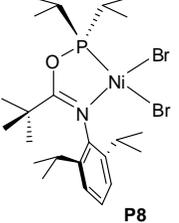
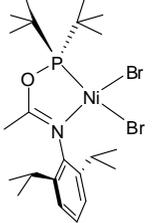
Compuestos	^1H			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$R_2\text{—C(O)N=Ar}$	$\text{P}(R_1)_2$	$\text{N}(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P7</p>	1.79 (s, 3H)	1.62 (sa, 6H, <i>Me</i>) 1.75 (sa, 6H, <i>Me</i>) 2.70 (m, 2H, <i>CH</i>)	1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.51 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 3.27 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>CH</i>) 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>mCH</i> _{ar}) 7.24 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>pCH</i> _{ar})	178.0 (sa)
 <p>P8</p>	1.09 (s, 3H)	1.63 (sa, 6H, <i>Me</i>) 1.75 (sa, 6H, <i>Me</i>) 2.68 (m, 2H, <i>CH</i>)	1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.73 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 3.23 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>CH</i>) 7.04 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>mCH</i> _{ar}) 7.19 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>pCH</i> _{ar})	166.6 (sa)
 <p>P9</p>	1.80 (s, 9H)	1.78 (sa, 18H)	1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.51 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 3.23 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>CH</i>) 7.12 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>mCH</i> _{ar}) 7.23 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>pCH</i> _{ar})	198.0 (sa)

Tabla 7. Los datos de RMN de **P7**, **P8** y **P9**, registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

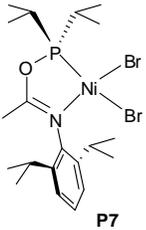
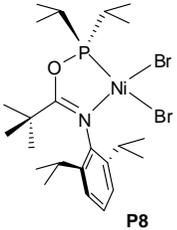
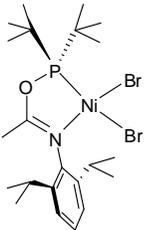
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
	$R_2\text{—C(O)N=Ar}$	$\text{P}(R_1)_2$	$\text{N}(^i\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	O—C=N
 <p>P7</p>	17.7	16.6 (<i>Me</i>) 18.5 (<i>Me</i>) 29.8 (<i>CH</i>)	23.5 (<i>Me</i>) 23.8 (<i>Me</i>) 29.4 (<i>CH</i>) 123.9 (<i>mCH_{ar}</i>) 128.1 (<i>pCH_{ar}</i>) 140.6 (<i>ipsoC_{ar}</i>) 141.6 (<i>oC_{ar}</i>)	173.7
 <p>P8</p>	29.2 ((CH_3) ₃ <i>C</i>) 41.6 ((CH_3) ₃ <i>C</i>)	16.8 (<i>Me</i>) 18.7 (<i>Me</i>) 30.1 (<i>CH</i>)	23.4 (<i>Me</i>) 24.5 (<i>Me</i>) 29.3 (<i>CH</i>) 123.3 (<i>mCH_{ar}</i>) 128.4 (<i>pCH_{ar}</i>) 140.5 (<i>ipsoC_{ar}</i>) 141.5 (<i>oC_{ar}</i>)	177.5
 <p>P9</p>	18.1	28.9 (<i>Me₃C</i>) 42.7 (<i>Me₃C</i>)	23.6 (<i>Me</i>) 23.9 (<i>Me</i>) 29.4 (<i>CH</i>) 123.9 (<i>mCH_{ar}</i>) 128.1 (<i>pCH_{ar}</i>) 140.9 (<i>ipsoC_{ar}</i>) 141.8 (<i>oC_{ar}</i>)	173.6

Tabla 8. Los datos de RMN de **P7**, **P8** y **P9**, registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

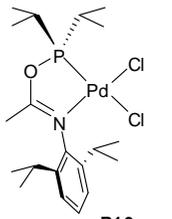
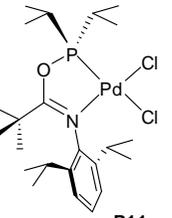
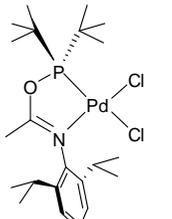
Compuestos	^1H			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$R_2\text{—C(O)N=Ar}$	$\text{P}(R_1)_2$	$\text{N}(i\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P10</p>	1.97 (s, 3H)	1.43 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 20$, <i>Me</i>) 1.60 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 20$, <i>Me</i>) 2.71 (dh, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^2J_{\text{HP}} = 14$, <i>CH</i>)	1.15 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.40 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 2.99 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>CH</i>) 7.20 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>mCH_{ar}</i>) 7.32 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>pCH_{ar}</i>)	201.5 (s)
 <p>P11</p>	1.11 (s, 9H)	1.51 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 20$, <i>Me</i>) 1.61 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 20$, <i>Me</i>) 2.71 (dh, 2H, <i>CH</i>)	1.31 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.52 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 2.97 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>CH</i>) 7.10 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>mCH_{ar}</i>) 7.24 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>pCH_{ar}</i>)	194.5 (s)
 <p>P12</p>	1.99 (s, 3H)	1.64 (d, 18H, $^3J_{\text{HP}} = 16$)	1.15 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.38 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 2.99 (h, 2H, <i>CH</i>) 7.19 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>mCH_{ar}</i>) 7.31 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>pCH_{ar}</i>)	206.8 (s)

Tabla 9. Los datos de RMN de **P10**, **P11** y **P12**, registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

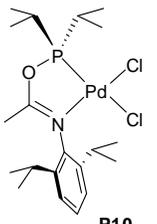
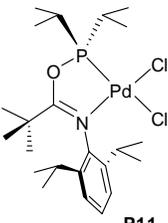
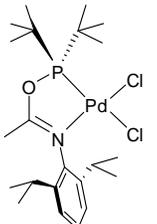
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
	$R_2\text{—C(O)N=Ar}$	$\text{P}(\text{R})_2$	$\text{N}(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	O—C=N
 <p>P10</p>	17.2	16.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3$, Me) 17.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1$, Me) 30.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24$, CH)	23.4 (Me) 23.6 (Me) 29.2 (CH) 124.0 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 128.6 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 139.3 (ipsoC_{ar}) 141.7 ($o\text{C}_{\text{ar}}$)	174.2
 <p>P11</p>	29.3 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) 41.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 4$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$)	16.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2$, Me) 17.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2$, Me) 30.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 26$, CH)	23.3 (Me) 24.1 (Me) 29.1 (CH) 123.4 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 128.2 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 139.6 (ipsoC_{ar}) 141.2 ($o\text{C}_{\text{ar}}$)	177.8
 <p>P12</p>	17.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4$)	27.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4$, Me_3C) 42.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12$, Me_3C)	23.4 (Me) 23.6 (Me) 29.1 (CH) 124.0 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 128.5 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 139.6 (ipsoC_{ar}) 141.8 ($o\text{C}_{\text{ar}}$)	174.2

Tabla 10. Los datos de RMN de **P10**, **P11** y **P12**, registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

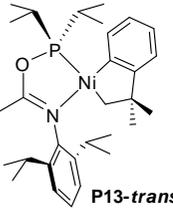
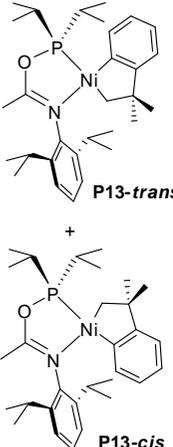
Compuestos	^1H				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}^i(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P13-trans</p>	1.57 (s, 6H, CMe_2) 1.61 (d, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 5$, CH_2) 6-98-7.09 (m, 4H, CH_{ar})	1.22 (s, 3H)	1.15 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 2$, <i>Me</i>) 1.19 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 3$, <i>Me</i>) 2.02 (m, 2H, <i>CH</i>)	0.96 (d, 6H, <i>Me</i>) 1.40 (d, 6H, <i>Me</i>) 3.26 (h, 2H, <i>CH</i>) 7.13-7.18 (m, 3H, CH_{ar})	185.9 (s)
 <p>P13-trans + P13-cis</p>	0.96 (s, CMe_2 , <i>cis</i>) 1.00* (m, CH_2 , <i>cis</i>) 1.10* (m, CH_2 , <i>trans</i>) 1.28 (s, CMe_2 , <i>trans</i>) 5.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6$, <i>cis</i>) 6.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>cis</i>) 6.50-6.70 (m, <i>cis</i> y <i>trans</i>) 6.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>trans</i>) 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>trans</i>)	1.81 (s, <i>trans</i>) 1.85 (s, <i>cis</i>)	1.43* (m, <i>Me</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 1.83* (m, <i>Me</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 2.43* (m, <i>CH</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>)	0.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2$, <i>Me</i> , <i>cis</i>) 1.12* (m, <i>Me</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i> , <i>trans</i>) 3.18* (m, <i>CH</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 7.10-7.30* (m, CH_{ar} , <i>cis</i> y <i>trans</i>)	185.9 (s, <i>trans</i>) 188.2 (s, <i>cis</i>)

Tabla 11. Los datos de RMN de **P13**. Los espectros del isómero *trans* están registrados en C_6D_6 , mientras que la mezcla de isómeros se encuentra en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

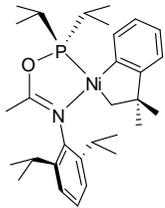
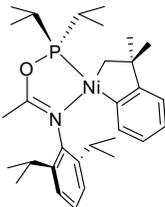
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}^i(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{O}-\text{C}=\text{N}$
 <p>P13-trans</p>	34.2 (d, $^2J_{\text{CP}}=5$, CMe_2) 47.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=4$, CMe_2) 56.8 (d, $^2J_{\text{CP}}=76$, CH_2) 121.8 (CH_{ar}) 122.8 (CH_{ar}) 122.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=3$, CH_{ar}) 143.6 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, CH_{ar}) 155.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=8$, C_{ar}) 171.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=8$, Ni- C_{ar})	18.4	16.7 (d, $^2J_{\text{CP}}=8$, Me) 17.8 (d, $^2J_{\text{CP}}=9$, Me) 28.1 (d, $^1J_{\text{CP}}=7$, CH)	23.7 (Me) 24.1 (Me) 28.6 (CH) 123.8 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 126.4 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 140.7 ($o\text{C}_{\text{ar}}$) 142.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=4$, $ipso\text{C}_{\text{ar}}$)	170.6 (d, $^2J_{\text{CP}}=8$)
 <p>P13-cis</p>	31.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=57$, CH_2) 34.5 (CMe_2) 50.5 (d, $^2J_{\text{CP}}=10$, CMe_2) 120.2 (CH_{ar}) 121.9 (CH_{ar}) 122.7 (CH_{ar}) 135.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=6$, CH_{ar}) 166.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=3$, C_{ar}) 168.0 (d, $^2J_{\text{CP}}=98$, Ni- C_{ar})	17.4	16.7 (Me) 17.2 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, Me) 27.2 (d, $^1J_{\text{CP}}=13$, CH)	22.8 (Me) 23.4 (Me) 28.9 (CH) 123.9 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 126.5 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 140.7 ($o\text{C}_{\text{ar}}$) 143.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=3$, $ipso\text{C}_{\text{ar}}$)	170.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$)

Tabla 12. Los datos de RMN de los isómeros de **P13** registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz..

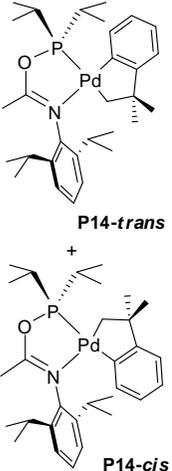
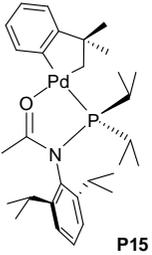
Compuestos	^1H				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(^i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P14-trans +</p> <p>P14-cis</p>	1.12* (m, CMe_2 , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 1.39* (m, CH_2 , <i>trans</i>) 2.11 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10$, CH_2 , <i>cis</i>) 5.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>cis</i>) 6.31 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>cis</i>) 6.60-6.80 (m, <i>cis</i> y <i>trans</i>) 6.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>trans</i>) 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>trans</i>)	1.91 (s, <i>trans</i>) 1.94 (s, <i>cis</i>)	1.10-1.20* (m, <i>Me</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 2.30-2.50 (m, CH , <i>cis</i> y <i>trans</i>)	1.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i> , <i>cis</i>) 1.10-1.20* (m, <i>Me</i> , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$, <i>Me</i> , <i>trans</i>) 3.07* (m, CH , <i>cis</i> y <i>trans</i>) 7.10-7.30* (m, CH_{ar} , <i>cis</i> y <i>trans</i>)	175.6 (s, <i>trans</i>) 180.6 (s, <i>cis</i>)
 <p>P15</p>	1.77 (s, 6H, CMe_2) 2.94 (d, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 5$, CH_2) 7.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, CH_{ar}) 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH_{ar}) 7.37 (m, 1H, CH_{ar}) 8.48 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH_{ar})	1.40 (s, 3H)	0.62 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 14$, <i>Me</i>) 1.36 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 19$, <i>Me</i>) 1.94 (m, 2H, CH)	0.77 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.03 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 2.81 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH) 6.84 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.01 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, $p\text{CH}_{\text{ar}}$)	110.8 (s)

Tabla 13. Los datos de RMN de la mezcla de isómeros de **P14** y **P15**, registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

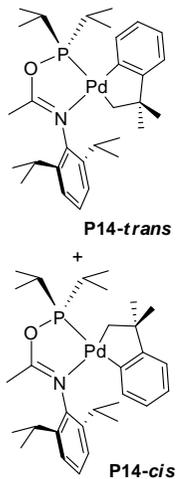
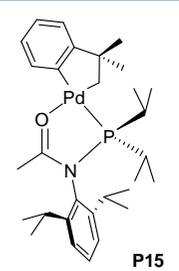
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(^i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{O}=\text{C}=\text{N}$
 <p>P14-trans +</p> <p>P14-cis</p>	34.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=3$, CMe_2 , <i>trans</i>) 34.5 (CMe_2 , <i>cis</i>) 35.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=5$, CH_2 , <i>cis</i>) 48.2 (d, $^2J_{\text{CP}}=6$, CMe_2 , <i>trans</i>) 50.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, CMe_2 , <i>cis</i>) 57.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=100$, CH_2 , <i>trans</i>) 120.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=3$, CH_{ar} , <i>cis</i>) 122.6 (CH_{ar} , <i>cis</i>) 122.7 (CH_{ar} , <i>trans</i>) 123.0 (CH_{ar} , <i>trans</i>) 123.1 (CH_{ar} , <i>cis</i>) 123.7 (CH_{ar} , <i>trans</i>) 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, CH_{ar} , <i>cis</i>) 142.6 (d, $^2J_{\text{CP}}=14$, CH_{ar} , <i>trans</i>) 158.0 (d, $^2J_{\text{CP}}=8$, C_{ar} , <i>trans</i>) 165.0 (d, $^2J_{\text{CP}}=2$, C_{ar} , <i>cis</i>) 171.0 (d, $^2J_{\text{CP}}=5$, Ni- C_{ar} , <i>trans</i>) 171.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=143$, Pd- C_{ar} , <i>cis</i>)	17.1 (<i>cis</i>) 17.6 (<i>trans</i>)	16.5 (<i>Me</i> , <i>trans</i>) 16.6 (<i>Me</i> , <i>cis</i>) 17.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=11$, <i>Me</i> , <i>cis</i>) 17.5 (d, $^2J_{\text{CP}}=17$, <i>Me</i> , <i>trans</i>) 28.2 (d, $^1J_{\text{CP}}=10$, CH , <i>cis</i>) 28.3 (d, $^1J_{\text{CP}}=4$, CH , <i>trans</i>)	22.9 (<i>Me</i> , <i>cis</i>) 23.4 (<i>Me</i> , <i>cis</i>) 23.5 (<i>Me</i> , <i>trans</i>) 23.8 (<i>Me</i> , <i>trans</i>) 28.5 (CH , <i>trans</i>) 28.6 (CH , <i>cis</i>) 123.9 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$, <i>trans</i>) 124.0 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$, <i>cis</i>) 126.2 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$, <i>cis</i>) 126.4 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$, <i>trans</i>) 140.1 ($o\text{C}_{\text{ar}}$, <i>trans</i>) 140.2 ($o\text{C}_{\text{ar}}$, <i>cis</i>) 141.8 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$, <i>trans</i>) 142.6 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$, <i>cis</i>)	169.8 (<i>cis</i>) 170.1 (<i>trans</i>)
 <p>P15</p>	34.2 (CMe_2) 38.6 (d, $^2J_{\text{CP}}=4$, CH_2) 51 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, CMe_2) 121.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=4$, CH_{ar}) 123.9 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, CH_{ar}) 124.2 (CH_{ar}) 164.6 (C_{ar}) 170.2 (d, $^2J_{\text{CP}}=123$, Pd- C_{ar})	22.9	16.2 (d, $^2J_{\text{CP}}=4$, <i>Me</i>) 20.8 (d, $^2J_{\text{CP}}=16$, <i>Me</i>) 26.4 (d, $^1J_{\text{CP}}=4$, CH)	23.5 (<i>Me</i>) 24.9 (<i>Me</i>) 28.3 (CH) 125.3 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 129.6 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 135.2 (d, $^2J_{\text{CP}}=6$, $ipso\text{C}_{\text{ar}}$) 146.4 ($o\text{C}_{\text{ar}}$)	181.7 (d, $^2J_{\text{CP}}=16$)

Tabla 14. Los datos de RMN de la mezcla de isómeros de **P14** y **P15**, registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz

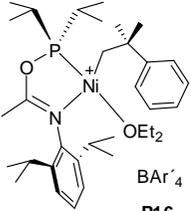
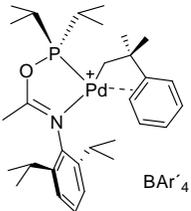
Compuestos	^1H					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(^i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P16</p>	1.10 (sa, 6H, CH_3) 3.43 (sa, 8H, CH_2)	1.41* (CMe_2) 7.40 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $o\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.18-7.38* (m, CH_{ar})	1.78 (s, 3H)	1.10* (m, Me) 1.47* (ma, Me) 2.37 (ma, 2H, CH)	0.82 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 1.04 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 2.88 (ma, 2H, CH) 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $o\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.18-7.38* (m, CH_{ar})	193.4 (sa)
 <p>P17</p>	—	1.33 (s, 6H, CMe_2) 1.40 (d, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 5$, CH_2) 6.45 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, $p\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.03 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.52 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $o\text{CH}_{\text{ar}}$)	1.81 (s, 3H)	1.26* (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^2J_{\text{HP}} = 5$, Me) 1.33* (ma, Me) 2.48 (m, 2H, CH)	0.95 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 1.22* (da, Me) 2.32 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH) 7.14-7.24 (m, 3H, CH_{ar})	185.7 (s)

Tabla 15. Los datos de RMN de **P16**, registrados en CD_2Cl_2 a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ y **P17**, registrados en CD_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. δ en ppm y J en Hz.

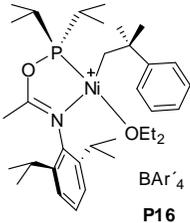
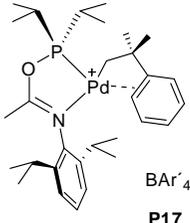
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}^i(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{O}=\text{C}=\text{N}$
 <p>P16</p>	15.5 (s, CH_3) 66.4 (s, CH_2)	20.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=25$, CH_2) 34.0 (CMe_2) 39.9 (CMe_2) 126.0 ($o\text{CH}_{\text{ar}}$) 128.9 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 150.5 (sa, $ipso\text{C}_{\text{ar}}$)	17.0	16.5 (<i>Me</i>) 17.5 (<i>Me</i>) 28.0 (d, $^1J_{\text{CP}}=25$, <i>CH</i>)	17.5 (<i>Me</i>) 23.4 (<i>Me</i>) 29.1 (<i>CH</i>) 125.2 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 127.7 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 133.2 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$) 141.1 ($o\text{C}_{\text{ar}}$)	171.2
 <p>P17</p>	—	16.6 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$, CH_2) 32.5 (CMe_2) 40.3 (CMe_2) 119.4 ($o\text{CH}_{\text{ar}}$) 130.1 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 130.3 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$) 134.4 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$)	17.7 (d, $^3J_{\text{CP}}=2$)	16.4 (<i>Me</i>) 16.9 (d, $^3J_{\text{CP}}=5$, <i>Me</i>) 29.3 (d, $^1J_{\text{CP}}=25$, <i>CH</i>)	23.3 (<i>Me</i>) 23.8 (<i>Me</i>) 28.9 (<i>CH</i>) 124.6 ($m\text{CH}_{\text{ar}}$) 127.8 ($p\text{CH}_{\text{ar}}$) 139.1 ($o\text{C}_{\text{ar}}$) 139.4 ($ipso\text{C}_{\text{ar}}$)	169.7

Tabla 16. Los datos de RMN de **P16**, registrados en CD_2Cl_2 a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ y **P17**, registrados en CD_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. δ en ppm y J en Hz.

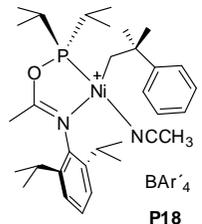
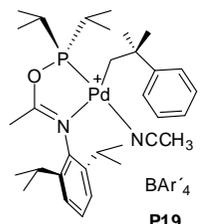
Compuestos	^1H					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	NCCH_3	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(^i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_5$	
 <p>P18</p>	0.94 (sa, 3H)	1.23 (d, 2H, $^2J_{\text{HP}}=11$, CH_2) 1.42 (s, 6H, CMe_2) 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, $p\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.25 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.38 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=9$, $o\text{CH}_{\text{ar}}$)	1.89 (s, 3H)	1.48 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, $^3J_{\text{HP}}=11$, Me) 1.55 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, $^3J_{\text{HP}}=13$, Me) 2.47 (m, 2H, CH)	1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 1.28 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 2.89 (h, 2H, CH) 7.13-7.20 (m, 3H, CH_{ar})	188.7 (s)
 <p>P19</p>	1.32* (sa)	1.41 (s, 6H, CMe_2) 2.05 (d, 2H, $^2J_{\text{HP}}=5$, CH_2) 7.04 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, $p\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.28 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.41 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, $o\text{CH}_{\text{ar}}$)	1.93 (s, 3H)	1.31 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, $^3J_{\text{HP}}=2$, Me) 1.36 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 2.26 (m, 2H, CH)	1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 1.22 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 2.70 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, CH) 7.16-7.22 (m, 3H, CH_{ar})	190.2 (sa)

Tabla 17. Los datos de RMN de **P18** y **P19** registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

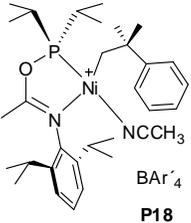
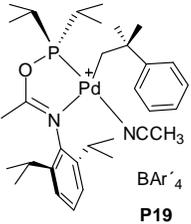
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	NCCH ₃	CH ₂ CMe ₂ oC ₆ H ₅	CH ₃	P ⁱ Pr ₂	N(ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃	O—C=N
 <p>P18</p>	1.3 (sa, CH ₃)	17.8 (d, ³ J _{CP} = 28, CH ₂) 34.2 (CMe ₂) 40.6 (CMe ₂) 124.3 (pCH _{ar}) 126.1 (oCH _{ar}) 128.4 (mCH _{ar}) 151.9 (ipsoC _{ar})	17.1 (d, ³ J _{CP} = 2)	16.4 (Me) 17.6 (Me) 27.8 (d, ¹ J _{CP} = 24, CH)	23.4 (Me) 23.4 (Me) 29.1 (CH) 124.5 (mCH _{ar}) 128.4 (pCH _{ar}) 138.4 (ipsoC _{ar}) 140.6 (oC _{ar})	171.8
 <p>P19</p>	1.4 (CH ₃) 119.8 (NC)	27.5 (sa, CH ₂) 33.3 (CMe ₂) 41.0 (CMe ₂) 125.4 (sa, oCH _{ar}) 126.7 (pCH _{ar}) 129.0* (sa, mCH _{ar})	16.7 (d, ³ J _{CP} = 2)	16.4 (Me) 17.2 (d, ³ J _{CP} = 4, Me) 29.1 (d, ¹ J _{CP} = 25, CH)	23.3 (Me) 23.3 (Me) 28.9 (CH) 124.5 (mCH _{ar}) 128.0 (pCH _{ar}) 138.6 (ipsoC _{ar}) 140.2 (oC _{ar})	169.3

Tabla 18. Los datos de RMN de **P18** y **P19** registrados en CD₂Cl₂. δ en ppm y *J* en Hz.

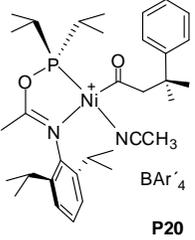
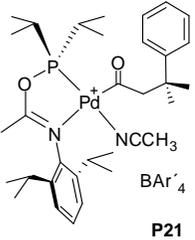
Compuestos	^1H					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	NCCH_3	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P20</p>	1.18* (s)	1.30 (s, 6H, CMe_2) 3.32 (s, 2H, CH_2) 7.10-7.30* (m, CH_{ar})	1.91 (s, 3H)	1.32 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8$, $^3J_{\text{HP}} = 19$, <i>Me</i>) 1.42* (dd, <i>Me</i>) 2.26 (ma, 2H, <i>CH</i>)	1.18 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.41 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 2.89 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>CH</i>) 7.10-7.20* (m, CH_{ar})	181.4 (s)
 <p>P21</p>	1.59 (sa, 3H)	1.36 (s, 6H, CMe_2) 3.12 (s, 2H, CH_2) 7.04-7.30* (m, CH_{ar})	1.96 (s, 3H)	1.24 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 4$, <i>Me</i>) 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 4$, <i>Me</i>) 2.25 (m, 2H, <i>CH</i>)	1.17 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 1.31 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>Me</i>) 2.75 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, <i>CH</i>) 7.15-7.30* (m, CH_{ar})	176.3 (s)

Tabla 19. Los datos de RMN de **P20** y **P21** registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

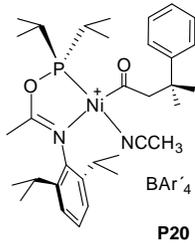
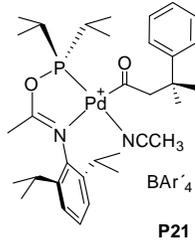
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$						
	NCCH ₃	CH ₂ CMe ₂ oC ₆ H ₅	C=O	CH ₃	P ⁱ Pr ₂	N(ⁱ Pr ₂) ₂ C ₆ H ₃	O—C=N
 <p>P20</p>		29.2 (CMe ₂) 38.5 (CMe ₂) 68.1 (d, ³ J _{CP} = 6, CH ₂) 125.7 (oCH _{ar}) 126.3 (pCH _{ar}) 128.4 (mCH _{ar}) 147.8 (ipsoC _{ar})	241.5 (d, ² J _{CP} =20)	17.1	15.9 (Me) 16.8 (Me) 27.8 (d, ¹ J _{CP} = 23, CH)	23.3 (Me) 23.6 (Me) 28.8 (CH) 124.5 (mCH _{ar}) 128.3 (pCH _{ar}) 138.1 (ipsoC _{ar}) 140.3 (oC _{ar})	171.8
 <p>P21</p>	1.5 (CH ₃)	29.0 (CMe ₂) 38.9 (CMe ₂) 69.7 (d, ³ J _{CP} = 21, CH ₂) 125.8 (oCH _{ar}) 126.4 (pCH _{ar}) 128.5 (mCH _{ar}) 147.8 (ipsoC _{ar})	219.9 (d, ² J _{CP} =10)	16.8	16.1 (Me) 16.6 (d, ² J _{CP} = 6, Me) 28.2 (d, ¹ J _{CP} = 22, CH)	23.2 (Me) 23.7 (Me) 28.8 (CH) 124.5 (mCH _{ar}) 128.0 (pCH _{ar}) 138.3 (ipsoC _{ar}) 140.0 (oC _{ar})	169.5

Tabla 20. Los datos de RMN de **P20** y **P21** registrados en CD₂Cl₂. δ en ppm y *J* en Hz.

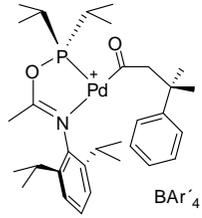
Compuesto	^1H					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$		
 <p>P22</p>	1.38 (s, 6H, CMe_2) 3.16 (s, 2H, CH_2) 7.15-7.35 (m, 5H, CH_{ar})	1.99 (s, 3H)	1.18 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 11$, Me) 1.31 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, $^3J_{\text{HP}} = 14$, Me) 2.23 (m, 2H, CH)	1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, Me) 2.71 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7$, CH) 7.15-7.30 (m, 3H, CH_{ar})	169.9 (s)	
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_5$	CO	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}(\text{Pr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	C=N
29.6 (CMe_2) 39.2 (CMe_2) 73.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20$, CH_2) 125.8 (oCH_{ar}) 127.1 (pCH_{ar}) 128.9 (mCH_{ar}) 146.7 (ipsoC_{ar})	215.6	15.9	16.4 (Me) 16.5 (Me) 28.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20$, CH)	23.3 (Me) 23.7 (Me) 29.0 (CH) 124.7 (mCH_{ar}) 128.8 (pCH_{ar}) 138.9 (ipsoC_{ar}) 138.0 (oC_{ar})	171.7	

Tabla 21. Los datos de RMN de **P22** registrados en CD_2Cl_2 a -20°C . δ en ppm y J en Hz.

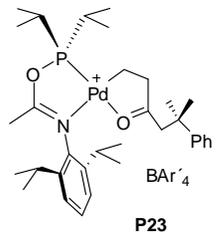
Compuesto	^1H					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}^i(\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$	
 <p>P23</p>	1.56 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6$, $^3J_{\text{HP}}=2$, PdCH_2CH_2) 2.67 (t, 2H, PdCH_2CH_2)	1.09 (s, 6H, CMe_2) 2.86 (s, 2H, CH_2) 7.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, oCH_{ar}) 7.19 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, mCH_{ar}) 7.33 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}=9$, $^3J_{\text{HH}}=7$, pCH_{ar})	1.99 (s, 3H)	1.28 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}}=20$, Me) 1.37 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}}=17$, Me) 2.41 (m, 2H, CH)	1.28 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 1.37 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, Me) 2.82 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, CH) 7.22-7.29 (m, 3H, CH_{ar})	194.6 (s)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	$\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_5$	CH_3	P^iPr_2	$\text{N}^i(\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{C}=\text{N}$
12.4 (PdCH_2CH_2) 52.3 (PdCH_2CH_2) 235.6 (CO)	28.8 (CMe_2) 37.9 (CMe_2) 53.7 (CH_2) 125.3 (oCH_{ar}) 126.8 (pCH_{ar}) 128.9 (mCH_{ar}) 147.0 (ipsoC_{ar})	16.0 (d, $^3J_{\text{CP}}=3$)	16.4 (Me) 16.7 (d, $^2J_{\text{CP}}=5$, Me) 29.4 (d, $^1J_{\text{CP}}=27$, CH)	22.9 (Me) 23.9 (Me) 29.0 (CH) 124.5 (mCH_{ar}) 128.6 (pCH_{ar}) 138.5 (ipsoC_{ar}) 140.0 (oC_{ar})	169.4	

Tabla 22. Los datos de RMN de **P23** registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

3.9.- Las reacciones de oligomerización de etileno.

Estas reacciones se han llevado a cabo en un reactor de paredes de vidrio, con agitación magnética, empleando tolueno como disolvente, bajo una presión entre 4 y 8 bares de etileno y temperaturas entre 70 y 0 °C. Se ha empleado el dispositivo que se muestra en la figura 33, que permite mantener la presión constante y, al mismo tiempo, determinar de manera continua el consumo de monómero. Además del reactor, este dispositivo consta de un baño termostatzado (1), una botella de acero inoxidable o pulmón (2), dos manorreductores (3 y 4) una válvula (5) y un transductor electrónico (6) que mide la presión en el pulmón y envía el dato a un ordenador.

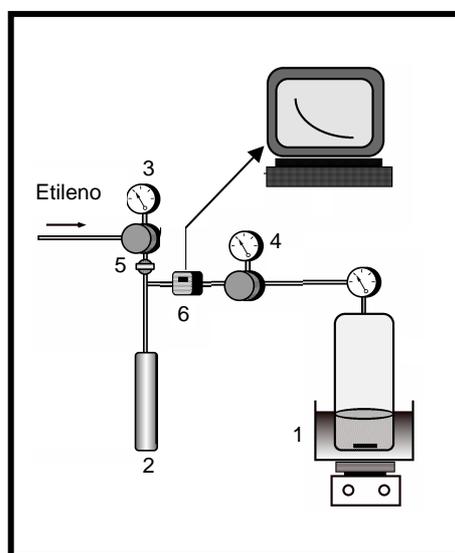


Figura 33. La representación del dispositivo experimental empleado para realizar las reacciones de oligomerización de etileno.

Antes de comenzar la reacción, se carga el pulmón con etileno, y se selecciona la presión de trabajo por medio del manorreductor 3. Por otro lado, se carga el reactor con el disolvente y se añade el cocatalizador. A continuación, se introduce en el baño termostatzado 1, se activa la agitación magnética y se conecta al sistema. Tras purgar toda la línea de conexión con etileno, se carga el reactor a la

presión de trabajo. La atmósfera inicial de nitrógeno se elimina mediante varios ciclos de presurización-despresurización con etileno. Hecho esto, se cierra el sistema por medio de la válvula **5**, y se introduce el catalizador (disuelto en 1 mL de CH₂Cl₂) en el reactor a través de un septum. A partir de este momento, comienza el consumo de etileno, pero el manorreductor **4** mantiene la presión constante en el reactor, compensándola con el gas que deja pasar desde el pulmón (**2**). La caída de presión del pulmón (registrada en el ordenador) permite conocer el consumo de etileno, el cual se calcula por medio de la ecuación de estado de Van der Waals teniendo en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal características del etileno. Una vez acabada la reacción, se despresuriza el sistema. La disolución se destila trampa-trampa y el destilado se recoge en un colector a 0 °C, para evitar que se volatilicen los oligómeros de bajo peso molecular. Al destilado, se le añade una referencia interna y se analiza la mezcla por cromatografía de gases.

4. Las Conclusiones

- 1.- La reacción de las sales de litio de la acetamida o de la pivalamida con las clorofosfinas ClPR_2 ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$) permite preparar una nueva familia de ligandos PN, los fosfinito-imina.
- 2.- Los ligandos fosfinito-imina se obtienen formando mezclas con sus respectivos isómeros amidil-fosfina. Estas sustancias son térmicamente inestables y se descomponen lentamente a la temperatura ambiente, excepto cuando sustituyente del átomo de fósforo es $\text{}^t\text{Bu}$.
- 3.- Las mezclas anteriores, generadas “*in situ*”, reaccionan fácilmente con los complejos precursores $\text{NiBr}_2(\text{dme})$ o $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, rindiendo exclusivamente complejos que contienen el ligando en su forma de fosfinito-imina (**P7-P12**). A diferencia de los ligandos de los que proceden, estos complejos son térmicamente estables en estado sólido y en disolución.
- 4.- En combinación con MMAO o AlEt_2Cl , los halocomplejos de níquel **P7-P9** catalizan la oligomerización del etileno, generando butenos como producto principal.
- 5.- La actividad de los catalizadores aumenta en el sentido **P9 < P8 << P7**, siendo este último el que mejor mantiene su actividad catalítica bajo las condiciones de reacción, incluso a temperaturas relativamente elevadas (70 °C).

- 6.- La actividad de los catalizadores es independiente de la presión de etileno.
- 7.- El cocatalizador AlEt_2Cl permite obtener actividades catalíticas más elevadas que el MMAO.
- 8.- La mezcla compuesta por el ligando fosfinito-imina **P1** y su isómero **P2** reacciona con el metalacilo de níquel $\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4})(\text{py})_2$ dando lugar a una mezcla de productos isómeros *cis* y *trans* que contienen al ligando **P1**. En cambio, la reacción análoga con el complejo de paladio $\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{oC}_6\text{H}_4})(\text{cod})$, origina tres productos. Dos de ellos corresponden a los isómeros *cis* y *trans* que contienen el ligando fosfinito-imina (PN), y el tercero presenta al ligando bidentado en su forma tautómera amidilfosfina (PO). Este último se isomeriza a la forma PN al calentar la mezcla a 60 °C.
- 9.- El ácido $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4$ rompe de manera selectiva el enlace M-arilo de los metalacilos anteriores, y conduce a complejos alquílicos catiónicos, en los que la vacante de coordinación generada por la reacción es ocupada por una molécula de disolvente. Esta reacción permite también obtener el complejo de paladio **P17**, que presenta una interacción π areno-metal. Esta interacción puede ser desplazada por la adición de moléculas donadoras, como el acetonitrilo.
- 10.- Aunque la carbonilación del complejo **P17** no conduce a un producto de inserción estable, cuando este complejo se trata con una mezcla de CO y etileno, tienen lugar la inserción sucesiva de ambas moléculas, con formación de un complejo metalacíclico estable. Este compuesto no cataliza la copolimerización alternante de CO y etileno bajo las condiciones de reacción ensayadas en este trabajo.

Capítulo II

**Los complejos alílicos de níquel y
paladio estabilizados por ligandos
carbeno N-heterocíclico**

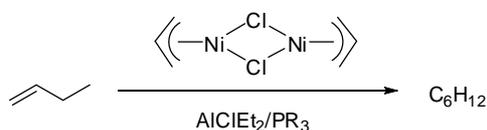
5. La Introducción

5.1.- Los ligandos monodentados en la polimerización y oligomerización de olefinas.

Los complejos de Ni han desempeñado un papel muy importante en el desarrollo de los procesos catalíticos para la oligomerización de olefinas. Como ya se expuso en la introducción del Capítulo I de la presente Tesis Doctoral, cuando las sales inorgánicas de níquel se exponen a la acción de los compuestos organoaluminicos, tiene lugar la formación de especies químicas que catalizan con gran eficacia la conversión del etileno en una mezcla de butenos, conociéndose esto como **efecto níquel**.⁸⁵ Los estudios desarrollados a partir de este descubrimiento pusieron de manifiesto que la selectividad de la reacción de oligomerización puede ser alterada mediante la adición de ligandos monodentados de tipo fosfina o fosfito. Así, la adición de ligandos fosforados a los catalizadores de níquel/aluminio conduce a sistemas sumamente activos para la dimerización del etileno y otras α -olefinas (hasta 60.000 s^{-1} para la dimerización del etileno). Para el propeno, la selectividad de la reacción de dimerización selectiva catalizada por complejos de Ni puede ser controlada de manera muy eficiente a través del ligando

⁸⁵ a) Jolly, P. W. *The Organic Chemistry of Nickel* Vol. II. Academic Press, New York, 1975. b) Jolly, P. W. Nickel Catalyzed Oligomerization of Alkenes and Related Reactions en *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol 8. Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Pergamon, Oxford, 1982, P649.

fosfina, y constituye la base del proceso Dimersol⁸⁶, utilizado en la producción industrial de olefinas C₆. Los complejos alílicos de níquel como el dímero [Ni(η³-C₃H₅)(μ-Cl)]₂ constituyen uno de los precursores catalíticos más utilizados en este tipo de reacciones (figura 1).



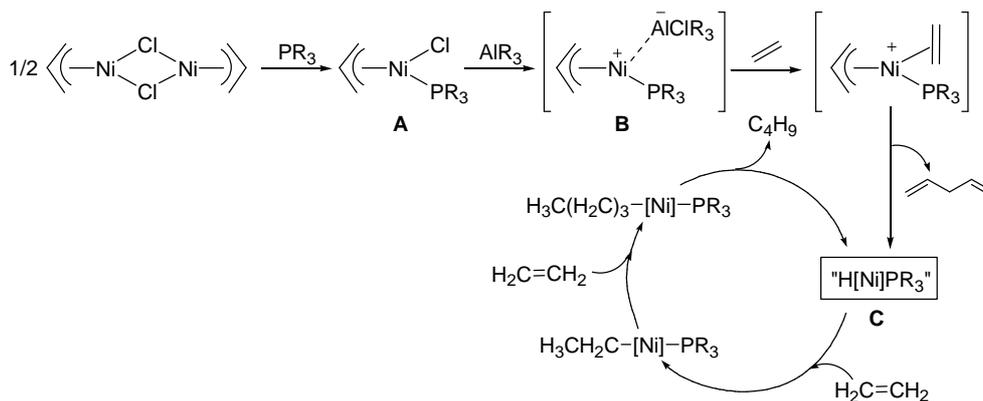
PR ₃	Hexenos %	2-metilpentenos %	2,3-dimetilbutenos %
PPh ₃	21.6	73.9	4.5
PMe ₃	9.9	80.3	9.8
P ⁱ Pr ₂ ^t Bu	0.1	19.0	80.9
P ⁱ Pr ^t Bu ₂	1.0	81.5	17.5

Figura 1. La influencia de los ligandos fosfina monodentados en la dimerización del propeno catalizada por complejos de níquel.

A diferencia del efecto níquel, que involucra especies de Ni(0), se admite que el mecanismo asociado a la oligomerización de α-olefinas en presencia de ligandos fosfina transcurre a través de especies de Ni(II). Esta propuesta se basa en los estudios realizados sobre complejos de tipo alílico, **A**, que contienen un solo ligando PR₃⁸⁷ (esquema 1). La reacción de estos complejos con alquilo de aluminio conduce a la formación de la especie **B**, que contiene un anión haloaluminato débilmente coordinado al centro metálico. El mecanismo de este proceso implica la transformación del alilo inicial **A** en un complejo hidruro **C**, que es el responsable de la oligomerización de la olefina.

⁸⁶ Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235.

⁸⁷ Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. *Ziegler Catalysis* Springer, 1995.

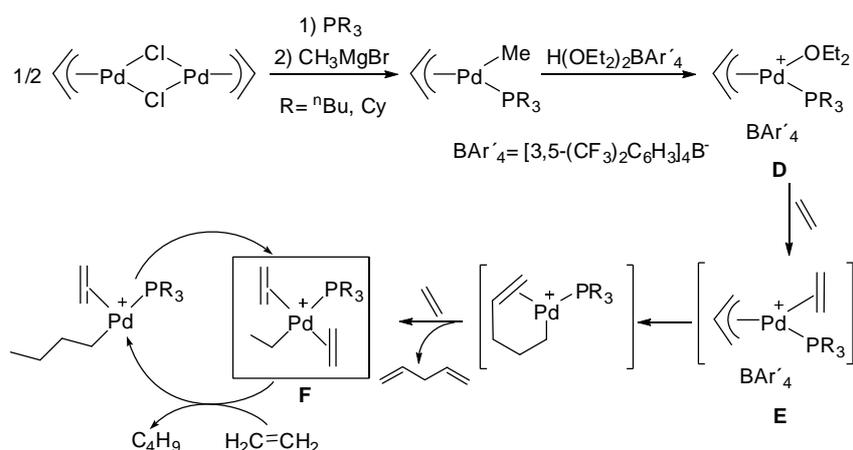


Esquema 1. El mecanismo de iniciación y las etapas principales de la dimerización de etileno catalizada por complejos de Ni(II).

Brookhart y colaboradores han estudiado el mecanismo de la dimerización de olefinas (etileno y acrilato de metilo) catalizada por precursores alílicos de Pd⁸⁸ que presentan características similares a los de níquel anteriormente discutidos. Las investigaciones realizadas vienen a confirmar las propuestas realizadas con anterioridad para los catalizadores de níquel (esquema 2). Los precursores catalíticos utilizados por Brookhart son complejos alílicos catiónicos en los que una de las posiciones de coordinación se encuentra ocupada por una molécula de éter dietílico (**D**), la cual es desplazada por etileno con facilidad. Mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y utilizando temperaturas muy bajas (-90 °C), se ha podido observar la formación cuantitativa del correspondiente complejo alilo-olefina (**E**). A -20 °C se observa la conversión del etileno en buteno aunque, bajo estas condiciones, la mayor parte del complejo **E** se mantiene inalterado. Esta observación indica que la etapa de activación es un proceso lento en comparación con el ciclo catalítico. No obstante, se ha detectado que el comienzo de la actividad catalítica viene marcado por la aparición de pequeñas cantidades de 2,4-pentadieno y de un nuevo complejo de paladio, **F**, que contiene etileno coordinado. Aunque no se dispone de evidencias que lo confirmen de manera definitiva, se ha sugerido que este complejo **F** es un derivado de etilo, que contiene dos moléculas de etileno coordinadas en posiciones mutuamente

⁸⁸ DiRenzo, G. M.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225.

trans. Es de resaltar que, cualquiera que sea la estructura precisa de los intermedios implicados en este proceso, éstos son especies electrónicamente insaturadas, que virtualmente presentan dos posiciones de coordinación libres (las que ocupa el etileno en **F**). Esta insaturación electrónica contribuye a incrementar en gran medida la reactividad y actividad catalítica de los intermedios, pero a costa de disminuir su estabilidad, propiciando su rápida descomposición por eliminación de H en β , y esto limita el crecimiento de la cadena alquílica a dos unidades del monómero.

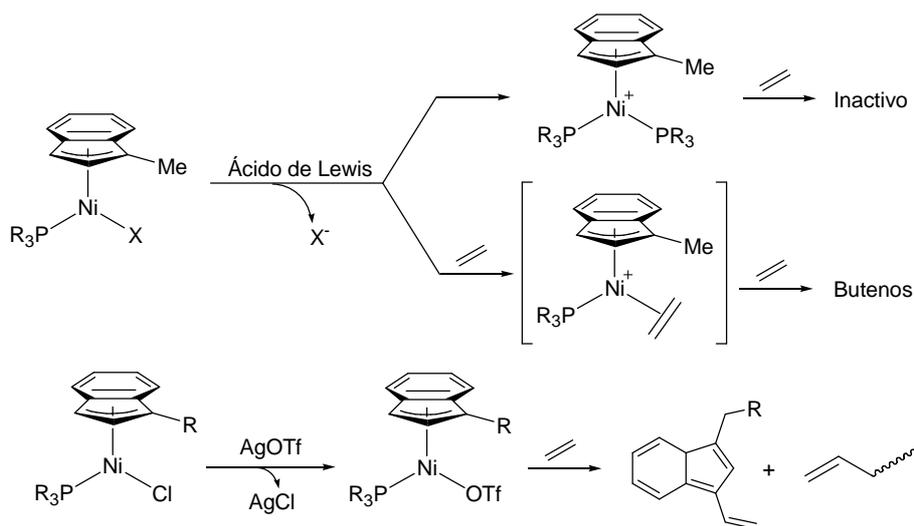


Esquema 2. El mecanismo de la dimerización de etileno catalizada por complejos catiónicos de Pd(II).

La síntesis de especies alílicas de níquel análogas a **D** que puedan servir como modelos en el estudio de las reacciones catalíticas de dimerización de olefinas, presenta mayores dificultades, ya que éstas presentan una marcada tendencia a desproporcionarse, originando complejos de tipo $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PR}_3)_2]^+$, mucho más estables. Zargarian ha tratado de resolver este problema mediante la sustitución del ligando alilo por indenilo.⁸⁹ Dicho ligando posee capacidad para coordinar de manera η^3 , η^5 o intermedia entre ambas, lo que puede disminuir la insaturación electrónica del centro metálico. Estos derivados de indenilo muestran un comportamiento similar al de los alilos. Así, el tratamiento de los precursores

⁸⁹ Zargarian, D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233, 157.

$\text{Ni}(\eta^3\text{-indenil})(\text{PR}_3)\text{X}$ con diferentes ácidos de Lewis (como $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ o AgBF_4) conduce a la formación de los correspondientes complejos $[\text{Ni}(\eta^3\text{-indenil})(\text{PR}_3)_2]^+$, los cuales son catalíticamente inactivos (esquema 3). No obstante, si la reacción se lleva a cabo en presencia de etileno, tiene lugar la formación de especies catalíticamente activas, que transforman el etileno en una mezcla de butenos con gran eficacia.⁹⁰



Esquema 3. La dimerización de etileno catalizada por complejos indenilo de Ni(II).

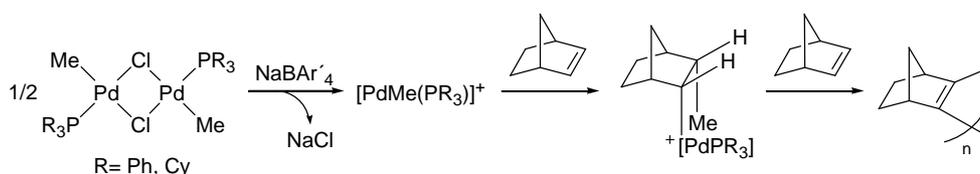
Los complejos del tipo $\text{Ni}(\eta^3\text{-indenil})(\text{PR}_3)(\text{OTf})$ que contienen un ligando débilmente coordinado, catalizan la dimerización del etileno en ausencia de cocatalizadores con actividades moderadas (esquema 3). Esta circunstancia ha permitido comprobar que el proceso catalítico se inicia con la liberación de 1-vinilindeno, como resultado de la inserción del etileno en la agrupación Ni-indenilo, seguido de la correspondiente etapa de eliminación de H en β .⁹¹ Es interesante mencionar que la activación de los complejos $\text{Ni}(\eta^3\text{-indenil})(\text{PR}_3)\text{X}$ con MAO conduce a un resultado diferente, ya que en este caso se obtienen cantidades significativas de polietileno lineal, con distribuciones de pesos moleculares muy

⁹⁰ Dubois, M. A.; Wang, R. P.; Zargarian, D.; Tian, J.; Vollmerhaus, R.; Li, Z. M.; Collins, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 663.

⁹¹ Wang, R.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5531.

estrechas ($M_w/M_n < 2$). Se ha propuesto que este efecto es debido a la formación de catalizadores bimetálicos Ni—Al.

La introducción de ligandos quelatantes bidentados ha representado un salto cualitativo en el desarrollo de nuevos catalizadores de níquel capaces de convertir el etileno en productos de peso molecular elevado, como ya se indicó en la introducción del Capítulo I de la presente Tesis Doctoral. Éstos se han convertido en una característica casi constante en el diseño de nuevos complejos de Ni y Pd empleados en reacciones de polimerización u oligomerización del etileno, en tanto que el empleo ligandos monodentados constituye en la actualidad una opción poco frecuente. No obstante, en los últimos años se han realizado algunas contribuciones de interés en este sentido. Un ejemplo es la polimerización de olefinas catalizada por complejos de paladio que contienen fosfinas monodentadas. Así, tratamiento de los dímeros $[\text{Pd}(\text{Me})(\mu\text{-Cl})(\text{PR}_3)_2]_2$ con NaBAR'_4 conduce a la formación de especies coordinativamente insaturadas $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{PR}_3)]^+$, las cuales polimerizan el norborneno y sus derivados.⁹² La polimerización del norborneno constituye un caso especial en comparación con otras olefinas, ya que la inserción de este monómero en los enlace M—C da lugar a productos estereoquímicamente rígidos en los que la eliminación β de hidrógeno se encuentra bloqueada (esquema 4). Esta característica excluye la vía más eficaz para la terminación de la cadena, por lo que se obtienen polímeros de alto peso molecular sin que se produzca la generación de oligómeros.



Esquema 4. La polimerización de norborneno con complejos catiónicos de Pd(II).

Espinet, Albéniz y Sen han observado que la reacción del complejo $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Br})(\text{NCMe})_2$ con un equivalente de PPh_3 o piridina en presencia de

⁹² Hennis, A. D.; Polley, J. D.; Long, G. S.; Sen, A.; Yandulov, D.; Lipian, J.; Benedikt, G. M.; Rhodes, L. F.; Huffman, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2802.

acrilato de metilo, origina un sistema catalítico que transforma esta olefina en polímeros de alto peso molecular.⁹³ Este hecho resulta sorprendente ya que, en este caso, no existen barreras que impidan la terminación de la cadena por un proceso de eliminación β . Para explicarlo, se ha sugerido que esta reacción aparece un mecanismo peculiar, intermedio entre la polimerización por coordinación y el mecanismo radicalario clásico.

Los complejos de níquel que contienen un único ligando monodentado se muestran particularmente adecuados para la polimerización de las olefinas conjugadas, como los 1,3-dienos o el estireno. La naturaleza poliinsaturada de estos monómeros permite que la cadena polímera se coordine al centro metálico en modo η^3 , es decir, ocupando dos de las posiciones de coordinación del centro metálico. En una primera aproximación (figura 2), la presencia simultánea en la especie catalítica del ligando η^3 y de una unidad de monómero (η^2) permite alcanzar una configuración estable 16 de electrones, por lo que en estos intermedios se da una situación favorable a la propagación de la cadena polímera.

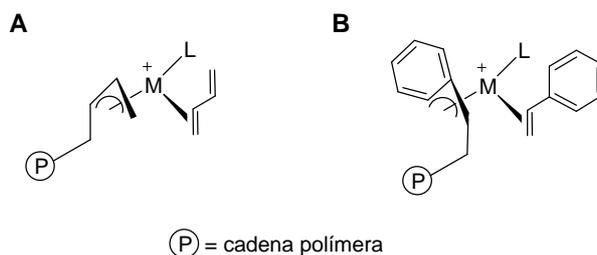


Figura 2. Una representación simplificada de las especies catalíticas correspondientes a la polimerización de 1,3-butadieno (A) o estireno (B).

5.1.1.- La polimerización de estireno.

Numerosos complejos alílicos de níquel catalizan la polimerización del estireno. Por ejemplo, algunos complejos que portan el ligando alilo en ausencia de

⁹³ Elia, C.; Elyashiv-Barad, S.; Sen, A.; López-Fernández, R.; Albéniz, A. C.; Espinet, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 4249.

otros ligandos donadores fuertes, como el $[\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)(\text{cod})]\text{PF}_6$ ⁹⁴ son activos en este proceso. No obstante, la adición de un equivalente de fosfina monodentada al complejo modifica drásticamente el curso de la reacción catalítica, aumentando considerablemente su actividad.⁹⁵ Como cabría esperar, las características electrónicas y estéricas de los ligandos PR_3 presentan una clara influencia sobre la actividad del catalizador.⁹⁶ Para las fosfinas alquílicas, que presentan basicidades similares, se observa que la actividad catalítica decrece según aumenta el ángulo cónico de la fosfina, es decir, $\text{PMe}_3 \gg \text{P}^n\text{Bu}_3 > \text{PCy}_3 > \text{P}^t\text{Bu}_3$. Las fosfinas arílicas como la PPh_3 o la $\text{P}(o\text{-Tol})_3$, menos básicas, resultan más eficaces que las alquílicas.

El poliestireno producido por estos catalizadores de níquel presenta un encadenamiento regioregular 1,2 cuya estereoquímica es predominantemente atáctica.⁹⁷ Con los catalizadores que poseen ligandos voluminosos, como la PPh_3 , el polímero pasa a ser predominantemente isotáctico. La adición de grandes cantidades del ligando aumentan el carácter isotáctico de estos polímeros, en detrimento de la actividad catalítica. Por otra parte, se observa que la distribución de pesos moleculares presenta casi siempre carácter bimodal, e incluye una fracción constituida por oligómeros ligeros, y otra correspondiente a un polímero de peso molecular bajo ($M_n \approx 1000\text{-}2000$). Los ligandos que presentan menor ángulo cónico producen una mayor proporción de la fracción oligómera. Se ha sugerido que el comportamiento complejo de estos catalizadores depende de la existencia de varias especies catalíticas en equilibrio, las cuales difieren en el número de ligandos fosfina (0, 1 o 2) coordinados al centro metálico, siendo los complejos difosfina los que presentan una mayor estereoselectividad (esquema 5).

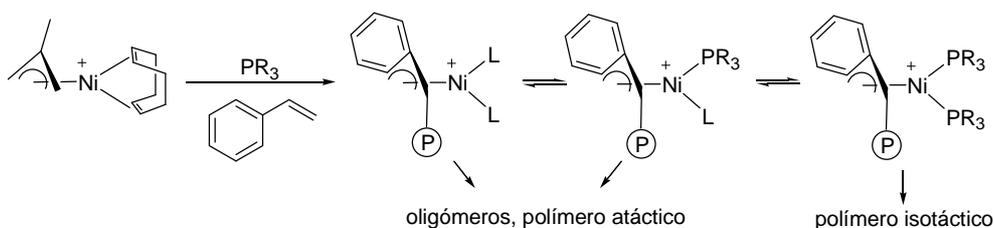
⁹⁴ Pardy, R. B. A.; Tkatchenko, I. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 49.

⁹⁵ Ascenso, J.; Dias, A. R.; Gomes, P. T.; Romão, C. C.; Neibecker, D.; Tkatchenko, I.; Reveillon, A. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2773.

⁹⁶ Ascenso, J. R.; Dias, A. R.; Gomes, P. T.; Romão, C. C.; Tkatchenko, I.; Reveillon, A.; Pham, Q. T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4172.

⁹⁷ En los polímeros cristalinos, se considera que los sustituyentes de los átomos de carbono de la cadena polímera se encuentran en el mismo plano, y pueden orientarse de la misma manera (generando lo que se conoce como polímero **isotáctico**) o con orientaciones alternadas (polímero **sindiotáctico**). Sino existe una estereoespecificidad en la orientación de los sustituyentes, se dice que el polímero es **atáctico**.

Pero existen algunas dudas sobre este esquema mecanicista, ya que los complejos del tipo $[\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C(R)CH}_2)(\text{P})_2]\text{BPh}_4$ (siendo P_2 fosfinas mono o bidentadas), presentan una actividad catalítica moderada o baja, y su activación requiere temperaturas de trabajo relativamente elevadas, dando origen en estas condiciones a un poliestireno esencialmente atáctico,⁹⁸ lo que no concuerda con las especulaciones anteriores.



Esquema 5. La polimerización de estireno con complejos alílicos de Ni y ligandos fosforados.

5.1.2.- La polimerización de 1,3-butadieno.

El 1,3-butadieno puede conducir a diferentes tipos de polímeros según el modo de polimerización, cuyas estructuras se representan en la figura 3. Mediante la polimerización 1,4 se pueden obtener los isómeros *cis* y *trans*. Si el butadieno sufre una polimerización 1,2 se forma un centro estereogénico unido a un grupo vinilo y, dependiendo de la configuración de dichos centros, el polímero podrá presentar secuencias isotácticas, sindiotácticas o atácticas.

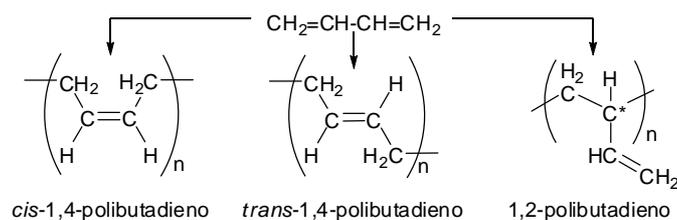


Figura 3. Los modos de polimerización del 1,3-butadieno.

⁹⁸ Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Salcedo, I.; Valerga, P.; Costa, S. I.; Silva, L. C.; Gomes, P. T. *Organometallics* **2004**, *23*, 3139.

Existen dos productos naturales muy importantes, el caucho y la gutapercha o baleta natural, que son polímeros derivados del 2-metil-1,3-butadieno o isopreno. El caucho corresponde al *cis*-1,4-poliisopreno mientras que la gutapercha corresponde al isómero *trans*. Los usos de los cauchos son muy numerosos, pero debido al coste en la síntesis y purificación del isopreno, la producción industrial no puede competir económicamente con la natural, por lo el producto se sigue obteniendo del látex natural de algunos árboles tropicales. En la actualidad, los polímeros derivados del 1,3-butadieno han desplazado al caucho y la gutapercha de la mayor parte de sus aplicaciones, y constituyen la base de numerosos materiales elastoméricos. Por ejemplo, los copolímeros de butadieno y estireno constituyen la materia prima para la fabricación de neumáticos.

En la industria, el butadieno se polimeriza empleando catalizadores de tipo Ziegler-Natta, preparados a partir de compuestos sencillos de Nd, Co, Ti o Ni y alquilos de aluminio o MAO como cocatalizador.⁹⁹ Los catalizadores basados en compuestos de níquel proporcionan un polímero estereoregular compuesto en más del 90% por poli-*cis*-1,4-butadieno, con un contenido pequeño (< 10 %) de unidades *trans*-1,4 y 1,2.

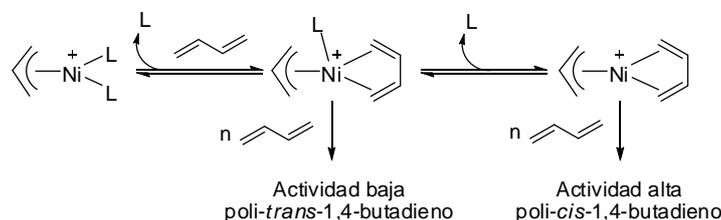
Como en el caso del estireno, son numerosos complejos alílicos de Ni que polimerizan el butadieno sin que sea necesario el empleo de cocatalizadores. Entre estos se encuentran los complejos dímeros de tipo $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CCl}_3\text{CO}_2, \text{CF}_3\text{CO}_2$),^{99a} o los complejos iónicos $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}_2]\text{X}$,¹⁰⁰ donde L es un ligando donador neutro y X es un anión de baja capacidad de coordinación, generalmente BF_4 y PF_6 . Tanto la estereoselectividad como la actividad catalítica de estos complejos está influida en gran medida por la naturaleza de los coligandos neutros o aniónicos enlazados al átomo central. Recientemente se han sintetizado varios complejos libres de ligandos, de composición $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^3, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$

⁹⁹ a) Porri, L.; Giarrusso, A. Conjugated diene polymerization en *Comprehensive Polymer Science* Part II, Pergamon, Oxford, 1989, 4, P53. b) La Flair, R.T.; Wolf, U.U. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 5th Ed. 1993, A23, P273.

¹⁰⁰ a) Taube, R.; Gehrke, J. P.; Schmidt, U. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 287. b) Taube, R.; Gehrke, J. P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 393.

(X= PF₆, SbF₆, BF₄, B(O₂C₆H₄)₂, CF₃SO₃, AlBr₄, BAr'₄, B(C₆F₅)₃F)¹⁰¹ o [Ni(η³-C₃H₅)(η⁶-1-OH-2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂)]BAr'₄,¹⁰² los cuales se caracterizan por mostrar actividades catalíticas elevadas, y producir mayoritariamente poli-*cis*-1,4-butadieno, que se asemeja al que se obtiene con los catalizadores de Ni de tipo Ziegler-Natta antes mencionados.

Los estudios realizados por Taube sobre los complejos [Ni(η³-C₃H₅)L₂]PF₆ proporcionaron la base sobre la que se apoya buena parte del conocimiento actual sobre el origen de la estereoregulación en la polimerización de butadieno.^{100,103} Este autor observó que los ligandos que se enlazan fuertemente al átomo de níquel (como las fosfinas o los fosfitos) disminuyen de manera marcada la actividad catalítica, e incrementan el contenido de unidades *trans*-1,4 en el polímero, en tanto que los complejos que contienen ligandos más lábiles (como el cod o el MeCN) dan origen a sistemas muy activos, con elevada estereoselectividad *cis*, asemejándose a los sistemas catalíticos que no incluyen coligandos donadores. Este resultado sugiere que la presencia de un grupo donador bloquea el modo normal del crecimiento de la cadena, y fuerza un mecanismo alternativo, más lento, que conduce a una estereoquímica *trans* (esquema 6).



Esquema 6. Los polibutadienos que generan las distintas especies activas.

¹⁰¹ a) Taube, R.; Böhme, P.; Gehrke, J. P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 327. b) Taube, R.; Gehrke, J. P.; Böhme, P.; Scherzer, K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 403. c) Taube, R.; Wache, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 431. d) Taube, R.; Wache, S.; Sieler, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 335. e) Taube, R.; Langlotz, J. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 705.

¹⁰² Cámpora, J.; Conejo, M. M.; Reyes, M. L.; Mereiter, K.; Passaglia, E. *Chem. Comm.* **2003**, 78.

¹⁰³ Taube, R.; Sylvester, G. Stereospecific polymerization of butadiene or isoprene en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2nd Vol. 1* Cornils, B.; Herrmann, W. A. Wiley-VCH, 2002, P280.

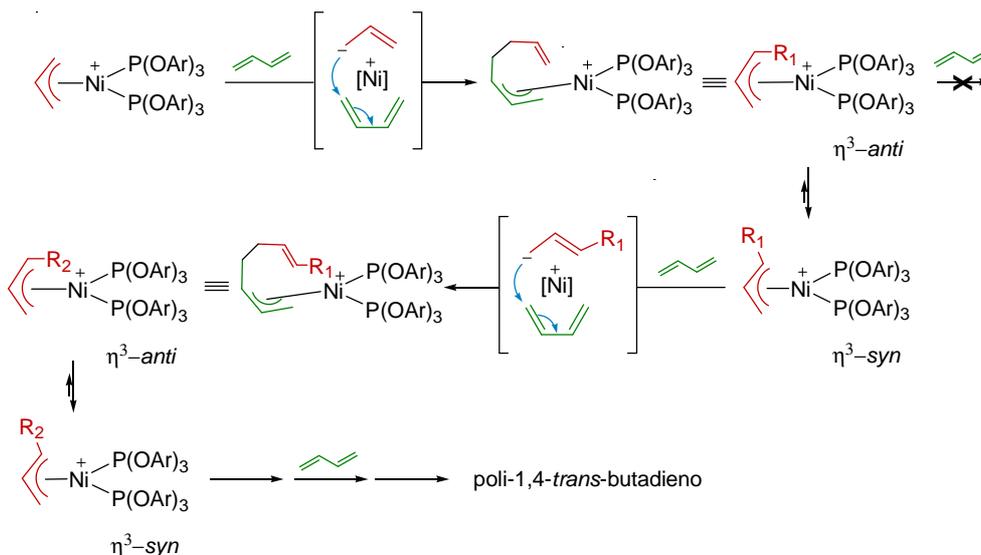
En el caso del complejo $\{\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[(\text{P}(\text{OAr})_3)_2]\text{PF}_6$, el polímero producido consiste esencialmente en poli-*trans*-1,4-butadieno.¹⁰⁴ En el estudio espectroscópico de las especies implicadas en el curso de esta reacción, se observa la existencia de compuestos η^3 -alílicos en los que este grupo porta la cadena polímera en crecimiento. Como se muestra en el esquema 7, la reacción del precursor catalítico con butadieno da lugar a un derivado de η^3 -heptadienilo (o crotilo). El nuevo ligando se coordina de manera η^3 , y puede ser considerado un grupo alilo sustituido. Este producto existe como una mezcla en equilibrio de dos isómeros, que difieren en la configuración *anti* o *syn* del ligando crotilo, siendo el último el más estable. Una vez formado, el complejo de crotilo reacciona con una segunda molécula de butadieno, formándose así un nuevo producto, que contiene dos unidades de butadieno, y así sucesivamente. Una de las características clave de esta reacción es que sólo el isómero *syn*, y no el *anti*, reacciona con butadieno. Como ambos isómeros se interconvierten mutuamente, todas las moléculas terminan por reaccionar a través del isómero *syn*. Como consecuencia, el doble enlace que se genera queda fijado en configuración *trans*, que es la que presenta el polímero producido por este catalizador. Además, en este proceso la inserción del butadieno conduce de manera estereoespecífica al isómero *anti*, que debe isomerizarse a la forma *syn* antes de incorporar la siguiente unidad de butadieno.

Esta estereoespecificidad tiene su origen en la coordinación η^4 -*cis* del butadieno, y que se ha observado también en otros sistemas relacionados.¹⁰⁵

Si L no es un ligando fuertemente enlazado al átomo de níquel, la reactividad del isómero *anti* no se encuentra bloqueada, por lo que el polímero que se forma contiene también unidades 1,4-*cis*. En ausencia de coligandos L, la reacción del isómero *anti* con butadieno es más rápida que su isomerización a *syn*, por lo que el polímero que se forma presenta una configuración casi exclusivamente *cis*.

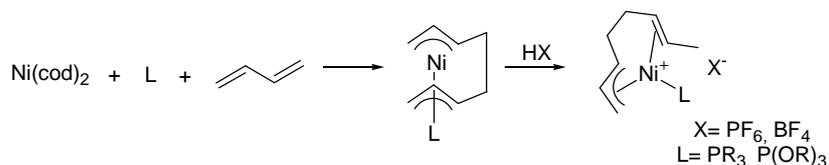
¹⁰⁴ Taube, R.; Gehrke, J. P.; Radeglia, R. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 101.

¹⁰⁵ a) Lehmkuhl, H.; Keil, T.; Benn, R.; Rufinska, A.; Krüger, C.; Poplawska, J.; Bellenbaum, M. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1931. b) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6777.



Esquema 7. La esteoquímica de la inserción del butadieno en el complejo cationico $\{\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{OAr})_3)_2\}\text{PF}_6$.

Conviene tener en cuenta que, aunque el mencionado estudio se ha verificado sobre especies que contienen dos ligandos PR_3 enlazados al centro metálico, un análisis más preciso del mecanismo de la reacción indica que la inserción del dieno precisa la disociación de uno de ellos, y por tanto los intermedios reales portan un sólo ligando fosfina. Estos intermedios propuestos no son estables por lo general, y resultan difícilmente observables. Sin embargo, Taube ha logrado preparar y caracterizar estructuralmente un grupo de complejos monosustituidos, en los que la posición de coordinación vacante es ocupada por una insaturación del ligando orgánico (esquema 8).¹⁰⁶

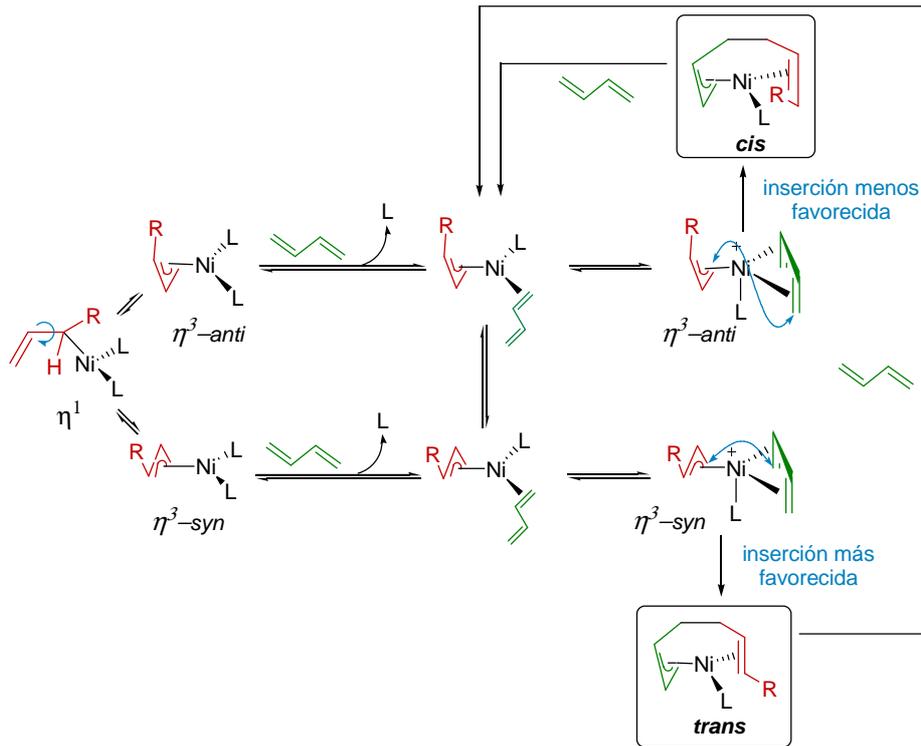


Esquema 8. Los complejos monosustituidos sintetizados por Taube y colaboradores.

¹⁰⁶ Taube, R.; Gehrke, J. P.; Böhme, P.; Köttnitz, J. J. *Organomet. Chem.* **1990**, 395, 341.

La observación de que la estereoselectividad neta de la reacción de polimerización proviene de la configuración del fragmento alílico tiene importantes consecuencias mecanicistas. Antes de que Taube llevase a cabo sus estudios, se admitía que la inserción del dieno exigía un cambio previo en el modo de coordinación del grupo alílico, de η^3 a η^1 . Esta propuesta no resulta consistente con los datos que se han expuesto, ya que la configuración (*syn* o *anti*) del grupo alilo se pierde al pasar al modo η^1 , y por tanto ambos isómeros, *syn* y *anti*, reaccionarían a velocidades comparables con el butadieno. En su lugar, se acepta ahora que la formación del enlace C—C ocurre de manera directa al interaccionar los fragmentos η^3 -alilo y η^4 -butadieno, siendo la barrera de inserción mayor para el isómero *anti* que para el *syn*.¹⁰⁷ Parece evidente que la presencia del coligando PR_3 bloquea de algún modo el proceso de inserción en el alilo de configuración *trans*, que predomina en ausencia del ligando secundario, pero el origen de este efecto no se ha determinado con claridad. El esquema 9 muestra el mecanismo de la reacción en su conjunto. En este diagrama se representa la estructura real de las especies implicadas en el proceso, las cuales portan un único ligando L coordinado al centro metálico. Como se puede observar, el modo de coordinación η^1 del alilo es importante en este mecanismo, no en relación con el proceso de inserción propiamente dicho, sino por ser el que permite intercambiar las conformaciones *syn* y *anti* del ligando.

¹⁰⁷ Varios estudios teóricos apoyan esta propuesta: a) Tobisch, S.; Bögel, H; Taube, R. *Organometallics* **1998**, *17*, 1177. b) Tobisch, S. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4756.



Esquema 9. El mecanismo de la polimerización 1,4 del butadieno inducida por catalizadores $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}_2]^+$.

En conclusión, uno de los efectos de la presencia del coligando L es el bloqueo de la ruta de inserción en la configuración *anti* del alilo, haciendo la isomerización *syn-anti* la etapa limitante de la velocidad de reacción. Cuando el catalizador no contiene ligandos adicionales unidos al centro metálico, la inserción de butadieno al isómero *anti* es más rápida que la isomerización *syn-anti*. Como la inserción de una nueva unidad de butadieno conduce de nuevo al intermedio *anti*, casi todas las inserciones transcurren con estereoquímica *cis*. Sólo una pequeña fracción de moléculas encuentran la ocasión de isomerizarse a la forma *syn*, y por ello el polímero formado en estos casos es de manera predominante *cis*-1,4 y contiene sólo una pequeña fracción de las unidades *trans*-1,4.

5.2.- Los carbenos N-heterocíclicos.

Los carbenos son moléculas que contienen un átomo de carbono formalmente divalente, como el metileno ($:\text{CH}_2$), el cual constituye el ejemplo más sencillo. Al combinarse con un elemento metálico, se originan compuestos que, por extensión, reciben el nombre de complejos de carbeno.¹⁰⁸ En estos complejos existe, al menos de manera formal, un enlace doble metal-carbono ($\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2$). En estado libre, los carbenos son casi siempre moléculas inestables, ya que el átomo de carbono posee dos electrones desapareados. Por esta razón, los carbenos se comportan como ligandos fuertes, que no se disocian con facilidad del centro metálico. La naturaleza del enlace $\text{M}=\text{C}$ en los complejos de carbeno depende de las características del fragmento metálico y de los grupos que se enlazan al átomo de carbono. Así se pueden describir dos situaciones extremas: los alquilidenos o carbenos de Schrock y los carbenos de Fischer.

Los **alquilidenos** o **carbenos de Schrock** engloban a aquellos complejos en los que el ligando carbeno no contiene heteroátomos u otros grupos con capacidad para actuar como donadores π . En estado libre, el átomo de carbono carbénico presenta estado fundamental triplete, es decir, los dos electrones se encuentran alojados en los orbitales sp^2 y p_z y presentan espines paralelos. La interacción de estos carbenos con el centro metálico se produce a través dos enlaces, de simetría σ y π respectivamente, a los que ambos fragmentos contribuyen con un electrón cada uno (figura 4A), con lo que se puede considerar que existe un enlace doble $\text{M}=\text{C}$, análogo al enlace $\text{C}=\text{C}$ que se encuentra en las olefinas. Como el átomo de carbono es más electronegativo que el metal, el doble enlace se encuentra polarizado, con la carga negativa centrada en el fragmento carbénico, que presenta carácter nucleófilo.

¹⁰⁸ a) Collman, J. P.; Hegelus, L. S.; Norton, L. S.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organometallic Chemistry* University Science Books, Mill Valley CA, 1987. b) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals 3rd Ed.* John Wiley and Sons Inc., New York, 2001, P292.

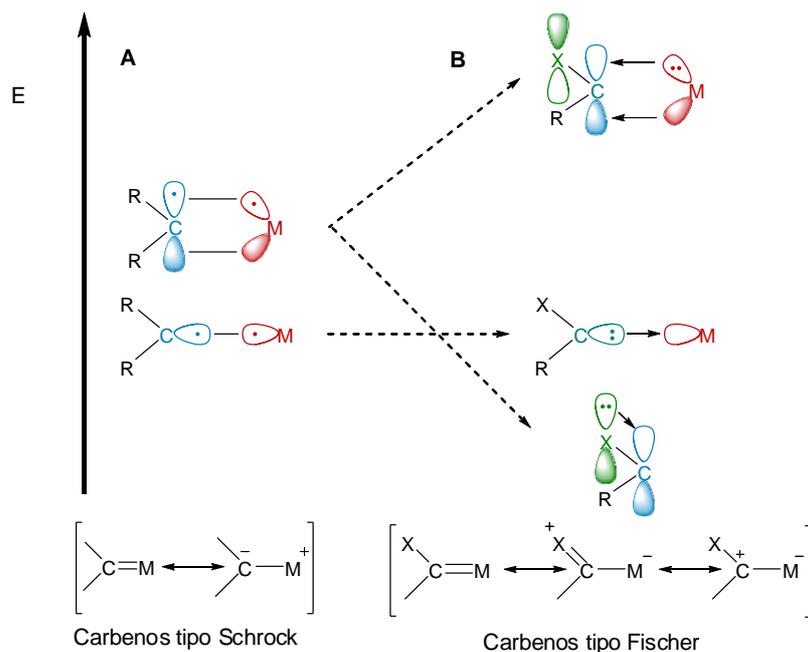
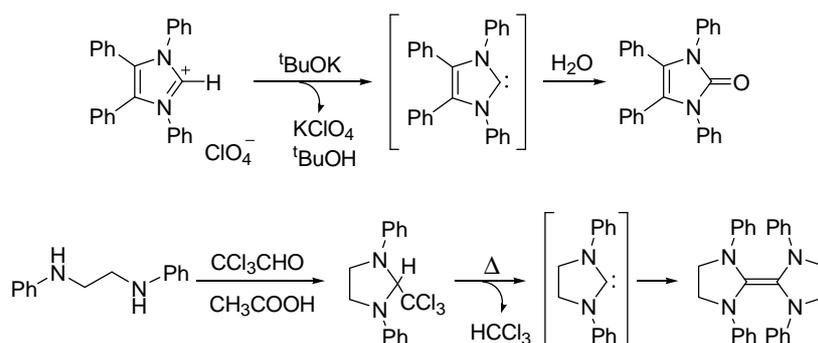


Figura 4. El enlace en los carbenos de Schrock y Fischer.

En el caso de los **carbenos de Fischer**, la presencia de heteroátomos enlazados al átomo de carbono modifica la situación anterior. El orbital p_z del átomo de carbono carbénico interactúa con el orbital de simetría adecuada que posee el heteroátomo, donde se aloja un par de electrones de no enlace. Esta interacción aumenta la separación energética de los orbitales HOMO y LUMO, favoreciendo así el estado fundamental singlete del átomo de carbono carbénico, con el par de electrones en el orbital de simetría sp^2 (figura 4B). El enlace en los carbenos de Fischer se puede describir como una combinación de dos componentes, una donadora σ y otra aceptora de tipo π . Esta interacción es dominada por la componente σ , lo que conduce a una polarización inversa a la que se da en los de tipo Schrock, con la carga positiva centrada en el átomo de carbono. Este átomo de carbono carbénico presenta carácter electrófilo y sus propiedades químicas son comparables con las de un carboxilo de éster.

En general, tanto los carbenos de Fischer como los de Schrock presentan una considerable reactividad química, y participan en la mayor parte de reacciones químicas que implican ambas clases de complejos.

Como se indicó con anterioridad, los carbenos no son aislables en general debido a su inestabilidad. En la década de 1960, Wanzlick propuso que la estabilidad de los carbenos con estado fundamental singlete es susceptible de incrementarse mediante un diseño adecuado de la sustitución sobre el átomo de carbono carbénico. Los sustituyentes en las posiciones vecinales con carácter aceptor σ y donador π estabilizan al par electrónico libre localizado en el átomo de carbono cediendo densidad electrónica al orbital p_z vacío. De este modo el carácter nucleófilo del carbono carbénico disminuye aumentando así su estabilidad.¹⁰⁹ Este diseño especial se ajusta a los imidazol-2-ilidenos. Aunque no logró aislar estos carbenos, obtuvo productos que apoyan la formación de aquellos como especies transitorias (esquema 10). En concreto, observó la formación de cetonas, como producto de la hidrólisis del carbeno, así como de olefinas resultantes de su dimerización. Esta última reacción constituye en algunos casos un proceso reversible, que recibe el nombre de **equilibrio Wanzlick** en honor a este autor.¹¹⁰



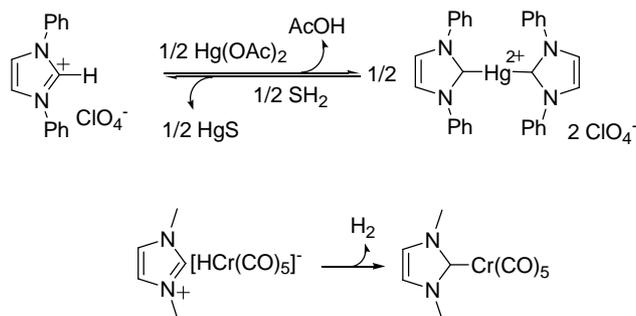
Esquema 10. Algunos de los intentos de síntesis de carbenos estables por Wanzlick.

Asimismo se obtuvieron evidencias al preparar complejos de Hg^{111} y Cr^{112} estabilizados por imidazol-2-ilidenos que se muestran en el esquema 11.

¹⁰⁹ a) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493. b) Wanzlick, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75. c) Wanzlick, H. W.; Esser, F.; Kleiner, H. J. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1208. d) Schönherr, H. J.; Wanzlick, H. M. *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176. e) Schönherr, H. J.; Wanzlick, H. M. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037.

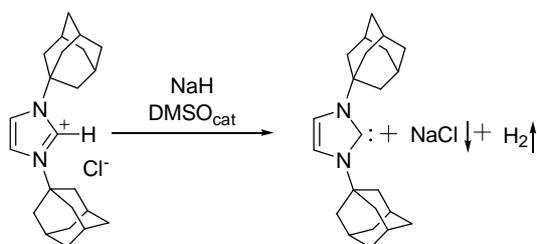
¹¹⁰ a) Böhn, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4036. b) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Van, D. L.; Fröhlich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541.

¹¹¹ Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.



Esquema 11. Los primeros complejos estabilizados por carbenos N-heterocíclicos.

No fue hasta 1991 cuando Arduengo aisló el primer carbeno nucleófilo estable,¹¹³ por desprotonación del cloruro de bis(1-adamantil)imidazol-2-ilideno con hidruro sódico (esquema 12). La estabilidad de este carbeno frente a los que Wanzlick trató de aislar radica en la presencia de sustituyentes muy voluminosos que previenen la formación del dímero, y a su carácter aromático, que los estabiliza por resonancia.



Esquema 12. La síntesis del primer carbeno N-heterocíclico estable.

Desde entonces se han preparado numerosos carbenos estables derivados del imidazol-1-ilideno, también conocidos como carbenos N-heterocíclicos o NHC. En la figura 5 se muestran diversos ejemplos. Como se puede observar, muchos de ellos derivan del imidazol-1-ilideno (**A'**, **B'**)¹¹⁴ y de otros heterociclos aromáticos

¹¹² Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.

¹¹³ Arduengo, J. A.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

¹¹⁴ a) Hermann, W. A.; Köcher, C.; Gooßen, L. J.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627. b) Hermann, W. A.; Gooßen, L. J.; Köcher, C.; Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.

como el triazol-5-ilideno (**C'**),¹¹⁵ sistemas basados en heterociclos saturados (**D'**, **E'**),¹¹⁶ o sistemas acíclicos (**F'**, **G'**).¹¹⁷ Asimismo, se han descrito ejemplos de carbenos en los que uno de los átomos de N se ha sustituido por otro heteroátomo como el S (**H'**, **I'**) y el O (**J'**),¹¹⁸ incluso con un solo átomo estabilizador (**K'**).¹¹⁹ Cabe resaltar los carbenos aislados basados en heterociclos condensados (**L'**)¹²⁰ o que presentan sustituyentes quirales (**M'**, **N'**).¹²¹

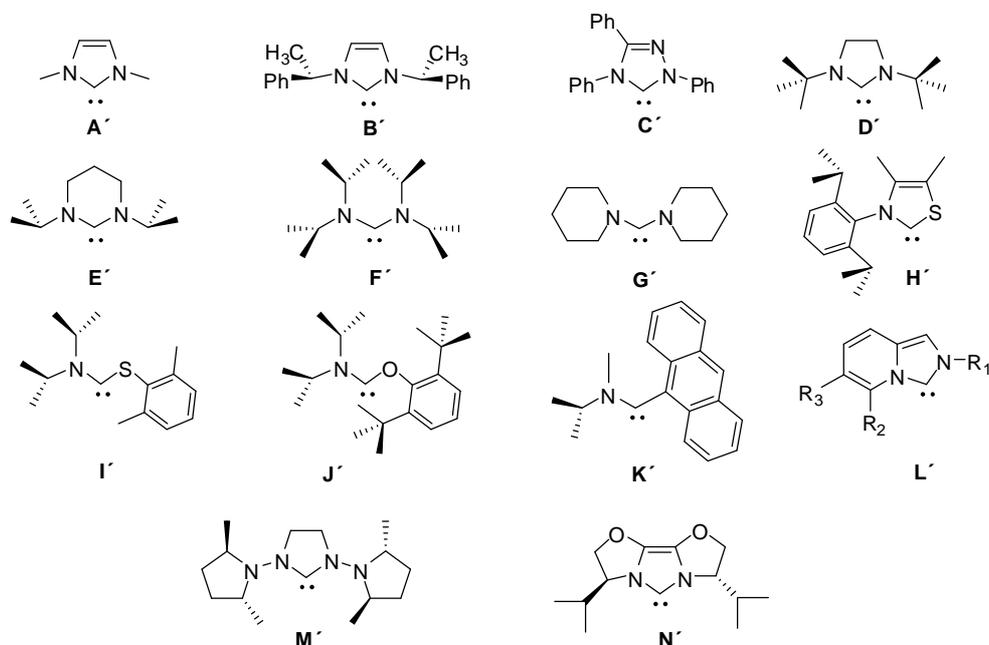


Figura 5. Algunos ejemplos de carbenos N-heterocíclicos aislados.

¹¹⁵ Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.

¹¹⁶ a) Denk, M. K.; Thadani, A.; Hatano, K.; Lough, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607. b) Alder, R. W.; Blake, M. E.; Bortolotti, C.; Bufali, S.; Butts, C. P.; Linehan, E.; Oliva, J. M.; Orpen, A. G.; Quayle, M. J. *Chem. Comm.* **1999**, 241.

¹¹⁷ a) Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121. b) Alder, R. W.; Blake, M. E. *Chem. Comm.* **1997**, 1513.

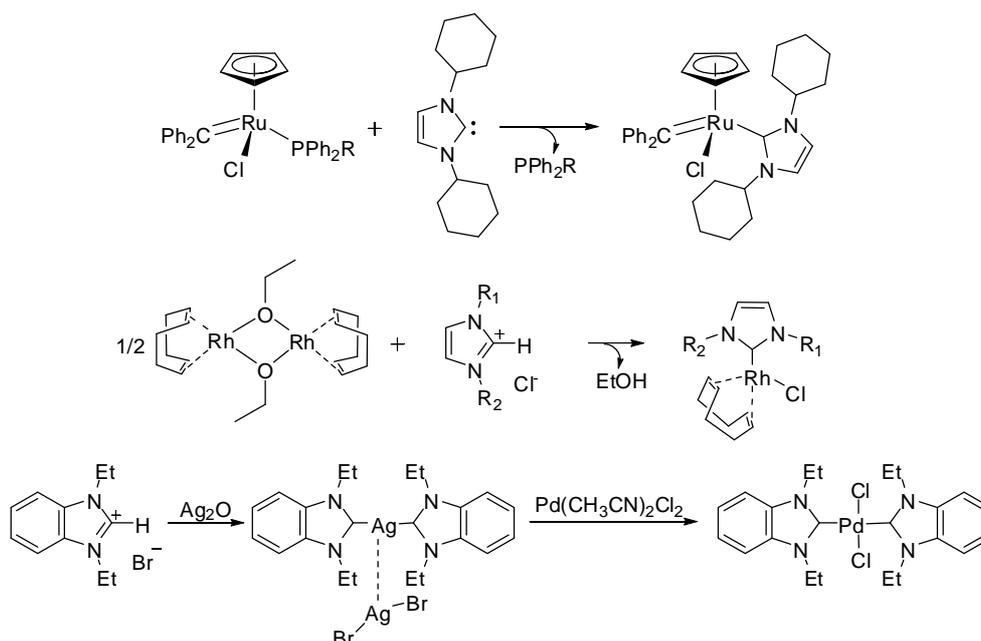
¹¹⁸ a) Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *Liebigs Ann.* **1997**, 365. b) Alder, R. W.; Butts, C. P.; Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526.

¹¹⁹ Cattoën, X.; Gornitzka, H.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342.

¹²⁰ Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Cowley, A. R.; Fernández, R.; Brown, J. M.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290.

¹²¹ a) Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Alonso, E.; Fernández, R.; Álvarez, E.; Lahoz, F. J.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13242. b) Glorius, J.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. *Chem. Comm.* **2002**, 2704.

La disponibilidad de los ligandos carbeno en forma libre facilita la preparación de complejos, por lo que se ha logrado preparar compuestos estabilizados por NHC de la mayoría de los elementos metálicos. Éstos se pueden preparar mediante reacciones sencillas de adición al centro metálico o de intercambio de ligandos¹²² (esquema 13), aunque también se puede evitar la generación del carbeno libre partiendo de diversos precursores.¹²³ Existen otros métodos de síntesis alternativos, como puede ser la transmetalación desde complejos de plata.¹²⁴



Esquema 13. Algunos ejemplos de síntesis de complejos estabilizados por NHC.

Como se indicó con anterioridad, el enlace en los carbenos de tipo Fischer implica una importante componente de enlace aceptora π . Aunque los ligandos NHC podrían, a primera vista, considerarse un grupo especial de carbenos de Fischer, se suele considerar que estos ligandos se comportan como donadores σ

¹²² Baratta, W.; Haerdtschek, E.; Herrmann, W. A.; Rigo, P.; Schwarz, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 2101.

¹²³ Herrmann, W. A.; Gooßen, L. J.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.

¹²⁴ Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972.

puros, sin que exista una retrodonación apreciable desde el metal,¹²⁵ ya que la fuerte conjugación de ambos heteroátomos con el orbital p_z del átomo de carbono eleva de manera considerable la energía del orbital vacante π^* del ligando (OM4 de la figura 6). A pesar de ello, en los últimos años se han encontrado indicios que apuntan a que los carbenos N-heterocíclicos podrían actuar en algunos casos como donadores σ y aceptores π , usando para ello los orbitales OM1 y OM4.¹²⁶

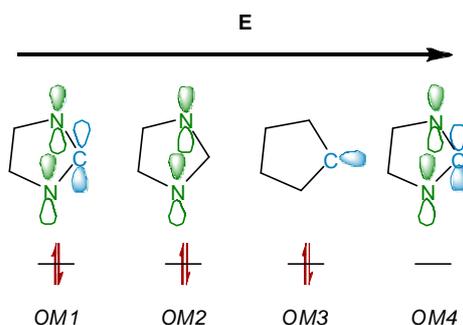


Figura 6. Una representación esquemática de los orbitales moleculares de los carbenos N-heterocíclicos que intervienen en el enlace con el centro metálico.

La diversidad estructural de los NHC proporciona una gran capacidad de modulación en las propiedades y la reactividad de los complejos estabilizados por estos carbenos, por lo que, en los últimos años, está aumentando la investigación científica de este tipo de sistemas.¹²⁷ En este sentido, los carbenos N-heterocíclicos

¹²⁵ Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

¹²⁶ Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.

¹²⁷ Algunas revisiones y libros que tratan de este tipo de carbenos NHC y de los complejos que forman: 41, a) Hermann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162. b) Weskamp, T.; Böhn, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12. c) Hermann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *41*, 1290. d) Carmalt, C. J.; Cowley, A. H. The Reactions of Stable Nucleophilic Carbenes with Main Group Metals en *Advances in Inorganic Chemistry* Academic Press, 2000, *50*, P1. e) Jafarpour, L.; Nolan, S.P. Transition Metal Systems Bearing a Nucleophilic Carbene Ancillary Ligand: from Thermochemistry to Catalysis en *Advances in Organometallic Chemistry* Academic Press, 2001, *46*, P181. f) Herrmann, W. A.; Weskamp, T.; Böhn, V. P. W. Metal Complexes of Stable Carbenes en *Advances in Organometallic Chemistry* Academic Press, 2001, *48*, P1. g) Bertrand, G. *Carbene Chemistry: from fleeting intermediates to powerful reagents* Fontis Media and

son claramente comparables con las fosfinas. Por esta razón, varios autores han tratado de comparar las propiedades electrónicas y estéricas de ambos tipos de ligandos sobre una base cuantitativa, utilizando para ello los criterios desarrollados por Tolman¹²⁸ para cuantificar las propiedades de los ligandos fosfina PR_3 .

De acuerdo con su carácter fuertemente básico y donador,¹²⁹ los ligandos carbeno se comportan como ligandos donadores σ muy fuertes. El estudio de la frecuencia de la banda de absorción asociada a la vibración de tensión del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ en el espectro de infrarrojo de complejos de carbonilo del tipo Ni(L)(CO)_3 ,¹³⁰ ha permitido comparar la capacidad donadora de varios ligandos carbeno NHC de tipo imidazol-1-ilideno e imidazolidin-1-ilideno con los ligandos fosfina. Se ha observado que ambos ligandos carbeno superan la capacidad donadora de las fosfinas más básicas, como la P^tBu_3 . Aún así se observó que las diferencias entre las capacidades donadoras de los distintos ligandos carbeno son menos pronunciadas que las que se dan entre las fosfinas. En particular, y en contra de lo que se ha venido admitiendo, la capacidad donadora de los ligandos “insaturados” (los que derivan del imidazol-1-ilideno) no es inferior a la de los “saturados” (los que proceden del imidazolin-1-ilideno). No obstante, otros estudios revelan que la incorporación de átomos electronegativos adicionales o de anillos aromáticos permite reducir de manera significativa la capacidad donadora de los carbenos heterocíclicos.¹³¹

Otro de los aspectos importantes, en relación con las características de los ligandos, es el grado de apantallamiento espacial o impedimento estérico que ejercen sobre el metal. Para las fosfinas, este parámetro se mide por medio del ángulo cónico, definido por Tolman¹²⁸ usando como referencia el ángulo sólido que

Marcel Dekker, The Netherlands, 2002. h) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

¹²⁸ Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

¹²⁹ Magill, A. M.; Cavell, K. G.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717.

¹³⁰ Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.

¹³¹ Herrmann, W. A.; Schütz, J.; Frey, G. D.; Herdtweck, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 2437.

estos ligandos ocupan en sus correspondientes complejos con la unidad $\text{Ni}(\text{CO})_3$. Para los ligandos carbeno N-heterocíclicos, la situación es algo más complicada, dado que su geometría no permite definir un ángulo cónico sencillo. En un estudio sobre los complejos de tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NHC})(\text{Cl})$, Nolan ha sugerido que estos ligandos “cercan” al átomo metálico a modo de un muro con una “altura” y “longitud” que definen los parámetros A_H y A_L , respectivamente (figura 5A).¹³² En otro intento de sistematizar los efectos estéricos, Cavallo ha propuesto utilizar el parámetro $\% V_{\text{bur}}$, que se define como el porcentaje de una esfera imaginaria de un diámetro de 3 Å centrada en torno a un átomo de Ni o Ru que es ocupada por el ligando carbeno (figura 5B)¹²⁶. Los valores de los parámetros obtenidos para los carbenos N-heterocíclicos más voluminosos sugieren que los éstos apantallan al átomo metálico de manera muy eficiente, siendo más voluminosos que la P^tBu_3 .

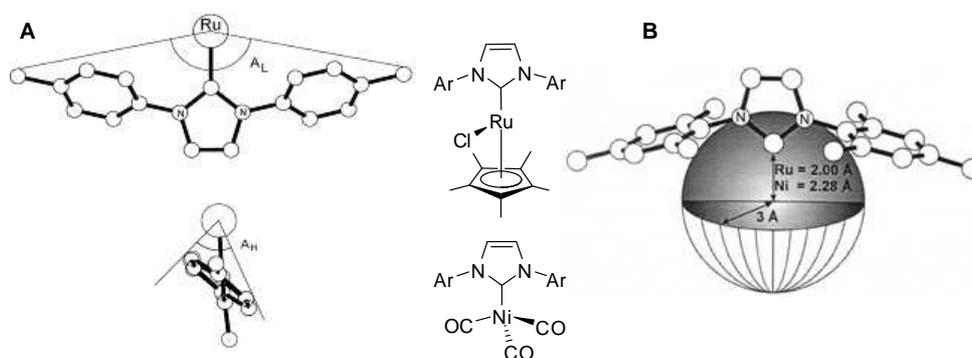


Figura 7. Las definiciones de los parámetros A_L y A_H (A) y $\% V_{\text{bur}}$ (B), empleados para medir el apantallamiento de origen estérico que ejercen los ligandos NHC.

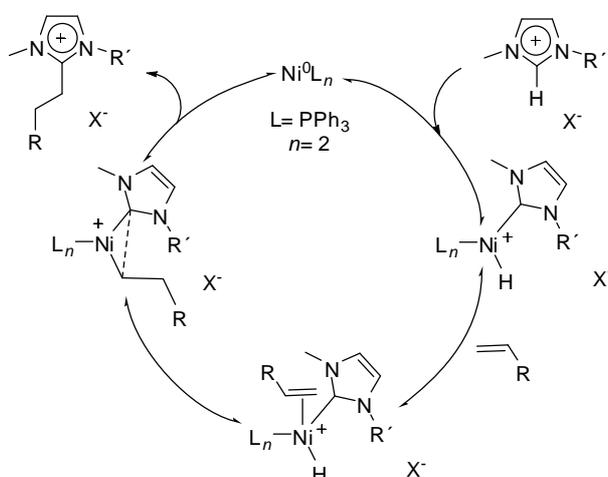
Los ligandos carbeno N-heterocíclicos han sido utilizados con éxito como una alternativa a las fosfinas en numerosas reacciones catalíticas. Entre otros ejemplos, este tipo de ligandos se ha empleado con éxito en reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno,¹³³ hidrosililación¹³⁴ o diversas

¹³² Huang, J.; Schanz, H. J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2370.

¹³³ a) Hillier, A. C.; Lee, H. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2001**, *20*, 4246. b) Lee, H. M.; Jiang, T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2001**, *20*, 1255. c) Vázquez-Serrano, L. D.; Owens, B. T.; Buriak, J. M. *Chem. Commun.* **2002**, 2518.

¹³⁴ Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J.-P.

reacciones de acoplamiento C—C.¹³⁵ Es destacable la aplicación de complejos de Ru estabilizados por estos ligandos en las reacciones de metátesis de olefinas.¹³⁶ Sin embargo, y aunque estos últimos catalizadores se emplean en reacciones de polimerización de apertura de anillo y metátesis (ROMP),¹³⁷ apenas se conocen ejemplos de reacciones de polimerización de olefinas catalizadas por complejos que incorporan estos ligandos carbeno. Entre las posibles causas de esta escasez podría encontrarse la facilidad con la que algunos complejos experimentan procesos de eliminación reductora que conducen al acoplamiento del ligando carbeno con la cadena hidrocarbonada. Cavell ha descrito este proceso como una de las etapas implícitas en la alquilación de las sales de imidazolio (esquema 14).¹³⁸



Esquema 14. El mecanismo del proceso de alquilación propuesto por Cavell.

Science **2002**, 298, 204.

¹³⁵ a) Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Huang, J.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7729. b) Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Huang, J.; Zhang, C.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, 21, 2866. c) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, 4, 4053. d) Navarro, O.; Kelly, R. A.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16194.

¹³⁶ (a) Nguyen, S. T.; Trnka, T. M. en *Handbook of Metathesis*, Vol. 1. Grubbs, R. H. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003. (b) Straub, B. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5974.

¹³⁷ (a) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1595. (b) Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2903. (c) Baughman, T. W.; Wagener, K. B. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 176, 1.

¹³⁸ (a) Clement, N. D.; Cavell, K. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3845. (b) Cavell, K. J.; McGuinness, D. S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 671.

En los últimos años se han descrito varios compuestos de Ni estabilizados por NHC que catalizan la polimerización de olefinas. Así, complejo **O'** cataliza la polimerización de etileno, produciendo polímeros lineales de bajo peso molecular con actividades comparables a la de los catalizadores SHOP.¹³⁹ Se han publicado complejos de Ni que contienen ligandos quelatantes basados en carbenos N-heterocíclicos, capaces de polimerizar el norborneno (**P'**)¹⁴⁰ o estireno (**Q'**).¹⁴¹ Sin embargo, el complejo bis-carbeno de Ni **R'** tan sólo cataliza la dimerización del etileno y otras α -olefinas en presencia de MAO.¹⁴²

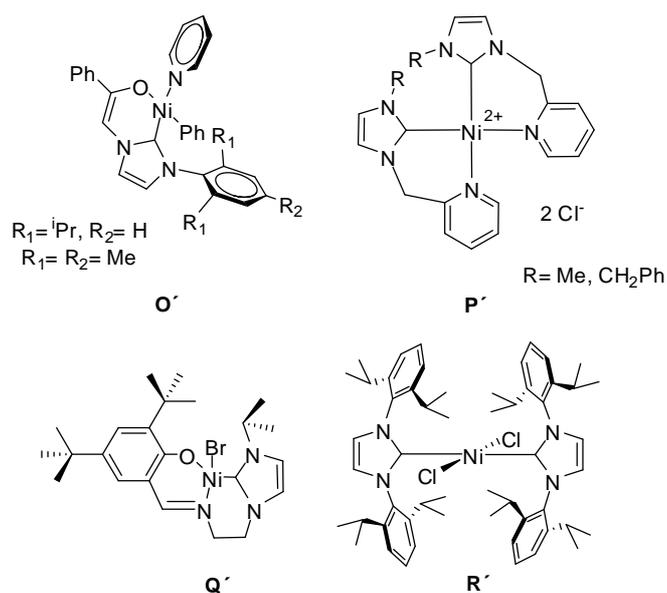


Figura 8. Los catalizadores de Ni estabilizados por NHC para la polimerización y oligomerización de olefinas.

¹³⁹ Ketz, B. E.; Ottenwaelder, X. G.; Waymouth, R. M. *Chem. Comm.* **2004**, 5693.

¹⁴⁰ Shuang Liu, X. W.; Jin G.-X. *Organometallics* **2004**, *23*, 6002.

¹⁴¹ Li, W.; Sun, H.; Chen, M.; Wang, Z.; Hu, D.; Shen, Q.; Zhang, Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 5925.

¹⁴² MacKinnon, A. L.; Baird, M. C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 114.

6. La Discusión de los Resultados

Como se ha discutido en la sección anterior de este capítulo, los complejos de níquel estabilizados por ligandos monodentados han ocupado un lugar muy importante en el desarrollo de los modernos catalizadores de polimerización y oligomerización de olefinas. En especial, los complejos alílicos constituyen catalizadores muy activos para la polimerización de olefinas conjugadas, como el estireno o el 1,3-butadieno, procesos que presentan un gran interés tecnológico y económico. Tanto la actividad catalítica como la estereoselectividad de estos catalizadores pueden ser controladas mediante el uso de ligandos monodentados adecuados, entre los que destacan las fosfinas terciarias.¹⁴³ En general, estos procesos presentan un comportamiento catalítico complejo, ya que suelen implicar varias especies en equilibrio químico, que difieren en el número de ligandos coordinados. El objeto del trabajo que se expone en esta sección es la investigación de la actividad de complejos alílicos de Ni y Pd, análogos a los bien conocidos complejos de fosfinas terciarias, en los que éstas se sustituyen por ligandos carbeno N-heterocíclico (NHC). Este tipo de complejos presentan enlaces metal-carbeno muy estables, los que les confiere un carácter más robusto y disminuye su

¹⁴³ a) Jolly, P. W.; Wilke, G. *The Organic Chemistry of Nickel* Willey, New York, 1975, 2, P213. b) Taube, R.; Sylvester, G. Stereospecific polymerization of butadiene or isoprene en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2nd Vol. 1* Cornils, B.; Herrmann, W. A. Wiley-VCH, 2002, P280.

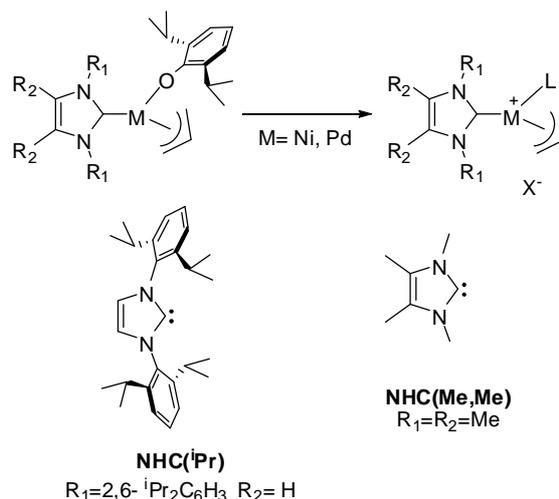
proclividad a experimentar reacciones de transferencia de ligandos en comparación con los derivados análogos que contienen el ligando fosfina. Con este fin, nos planteamos desarrollar una metodología general encaminada a la síntesis de complejos de Ni y Pd coordinativamente insaturados, de composición $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NHC})]^+$, o en su defecto, de derivados de tipo $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NHC})\text{L}]^+$, dónde L es un ligando lábil, fácilmente desplazable por el sustrato. Para ello, hemos optado por utilizar reacciones de protonación de complejos precursores apropiados con ácidos próticos que contienen aniones de baja capacidad de coordinación (esquema 15). Como complejos precursores, hemos empleado complejos de Ni y Pd que contienen ligandos arilóxido voluminosos del tipo $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (M= Ni¹⁴⁴, Pd¹⁴⁵) los cuales han sido estudiados recientemente en nuestro grupo. Estos compuestos suelen poseer una buena estabilidad térmica e hidrolítica, y su síntesis no presenta dificultades. No obstante, reaccionan con facilidad con los ácidos próticos, liberando como único subproducto el correspondiente fenol, que presenta una capacidad de coordinación muy escasa, características muy adecuadas para los fines que nos proponemos. Como se muestra en el esquema 15, hemos centrado el estudio en el empleo de dos ligandos NHC, el N,N'-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno¹⁴⁶ (abreviado como NHC(ⁱPr)) y N,N'-dimetil-3,4-dimetilimidazol-2-ilideno¹⁴⁷ (abreviado como NHC(Me,Me)), cuyas síntesis han sido descritas previamente por Arduengo y Ekkehardth. Ambos ligandos poseen una basicidad similar, pero difieren de manera considerable en su tamaño, por lo que las diferencias de comportamiento tendrán en principio su origen en razones de tipo estereo.

¹⁴⁴ Hampton, P. D.; Wu, S.; Alam, T. M.; Claverie, J. P. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2066.

¹⁴⁵ Cámpora, J.; Reyes, M. L.; Hackl, T.; Monge, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 2950.

¹⁴⁶ Arduengo, A.J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.

¹⁴⁷ Ekkehardth, H. F.; Wittenbecher, L.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.



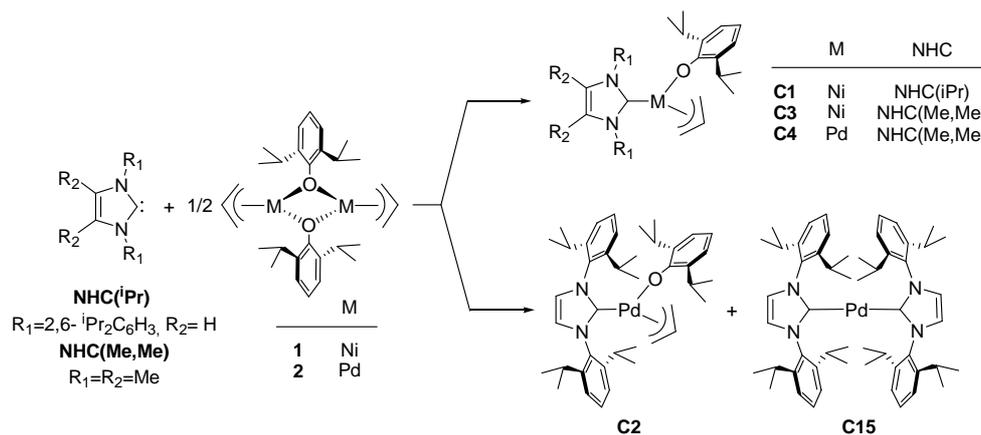
Esquema 15. La ruta de síntesis de los complejos catiónicos que se quieren sintetizar y los ligandos NHC empleados.

6.1.- La síntesis y caracterización de los complejos carbeno-arilóxido.

En la preparación de los complejos de arilóxido de Ni y Pd, se optó inicialmente por la reacción de los derivados dímeros de arilóxido **1**¹⁴⁴ y **2**¹⁴⁵ con los correspondientes ligandos NHC, como se muestra en el esquema 16. Mediante este procedimiento, los complejos de níquel **C1** y **C3** se obtienen con buenos rendimientos como sólidos cristalinos, de color rojo y anaranjado, respectivamente, moderadamente sensibles al aire y a la humedad y solubles en disolventes orgánicos. El complejo de paladio **C4** se obtiene también en forma de sólido de color amarillo, con propiedades similares. Éste complejo presenta una estabilidad limitada en disolución a la temperatura ambiente, lo que ha obligado a realizar su caracterización por RMN en CD₂Cl₂ a -20 °C. La preparación del derivado de paladio **C2** presenta algunas dificultades ya que, junto con el complejo deseado se forma también el complejo Pd[NHC(iPr)]₂ **C15**¹⁴⁸, cuya separación mediante cristalización fraccionada resulta muy difícil debido a la similar solubilidad de ambos compuestos (esquema 16). La formación de **C15** parece sugerir que, durante

¹⁴⁸ Arentsen, K.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Herring, A. P.; Hitchcock, P. B. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 3511.

la síntesis de **C2**, compite una reacción descomposición a través de un proceso de eliminación reductora. Sin embargo, no se ha podido detectar el producto orgánico de acoplamiento alil-arylóxido. Por otra parte, la adición del carbeno NHC(ⁱPr) a una muestra del complejo de **C2** conduce a la formación de una pequeña cantidad de **C15** pero no induce la descomposición de este último, lo cual tampoco está de acuerdo con el acoplamiento C—O como ruta para la formación del producto de Pd(0).



Esquema 16. La síntesis de los complejos **C1-C4**.

Los datos analíticos y espectroscópicos de los complejos **C1-C4** se muestran de acuerdo con las estructuras propuestas, las cuales han sido confirmadas mediante estudios de difracción de rayos X (véase el epígrafe 6.1.1). Sus espectros de RMN de ¹H y ¹³C presentan señales características de los ligandos alilo y fenolato, con las intensidades relativas previstas. Las figuras 9 y 10 muestran los espectros de ¹H correspondientes a los complejos **C1-C4**. Los grupos CH₂ terminales del ligando alilo son inequivalentes y dan lugar a resonancias bien separadas tanto en el espectro de protón como en el de carbono. Las resonancias de ¹³C de los átomos terminales del alilo presentan separaciones ($\Delta\delta=\delta_{\text{C1}}-\delta_{\text{C3}}$) de 30-35 ppm.

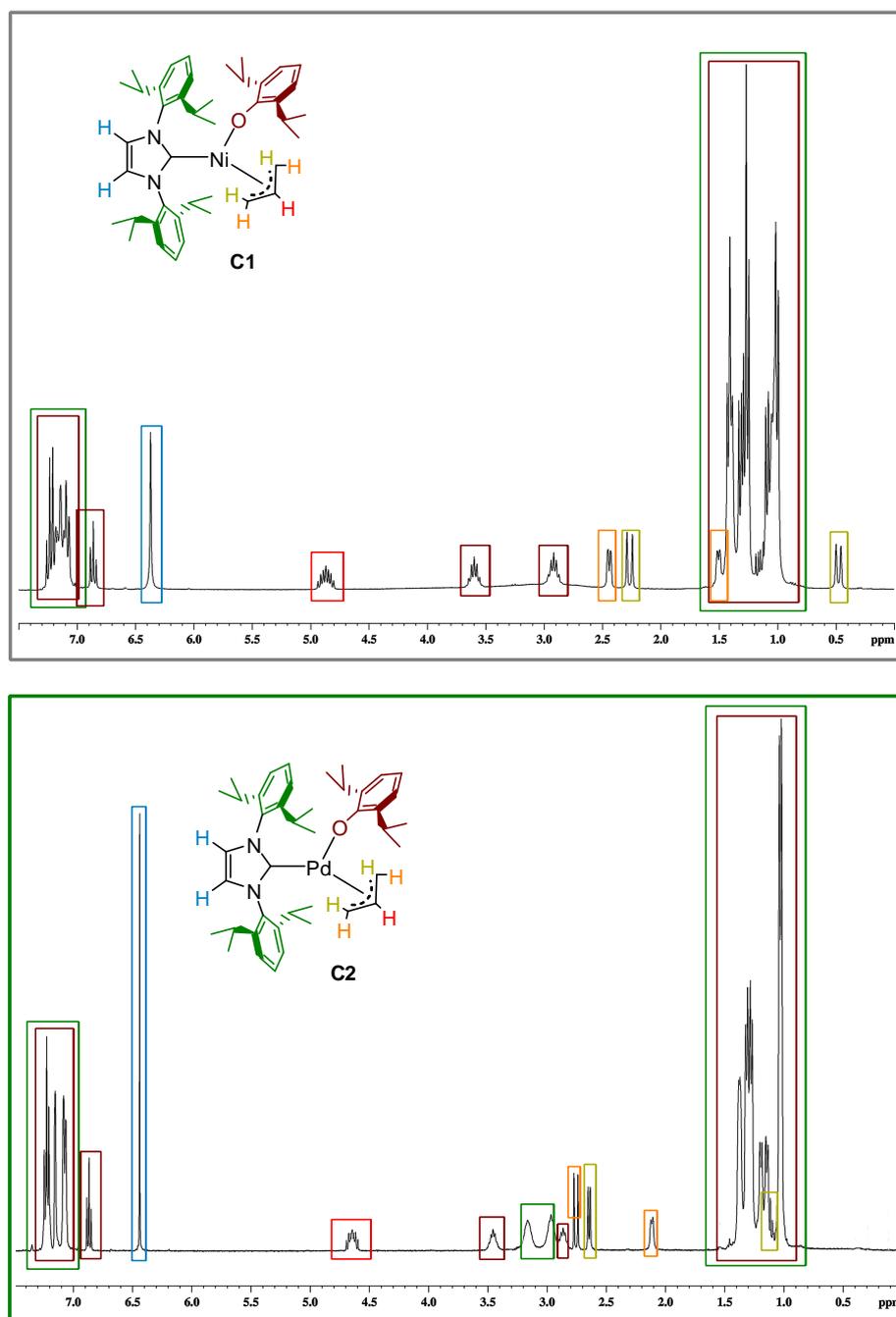


Figura 9. Los espectros de RMN de ^1H de C1 y C2.

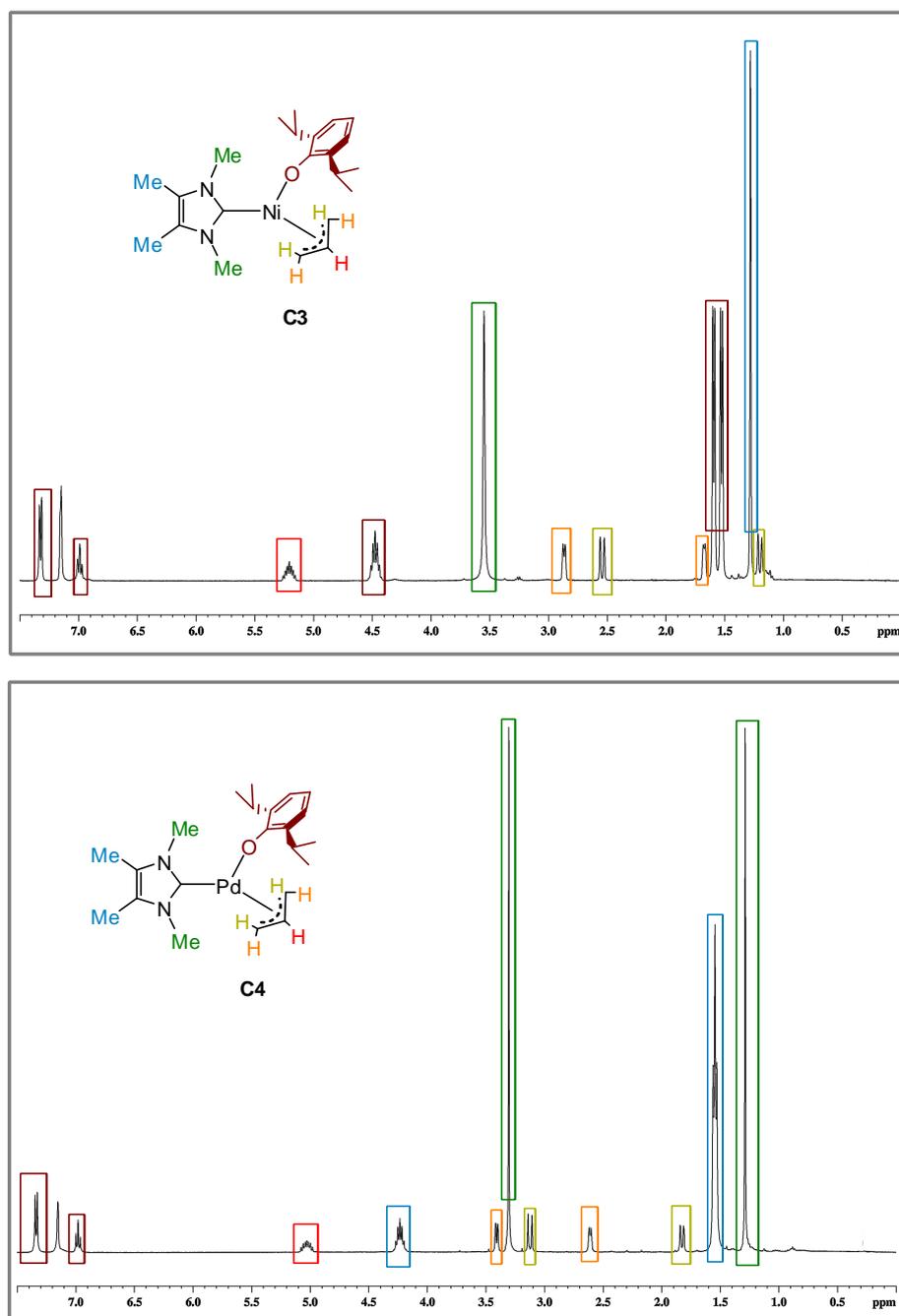


Figura 10. Los espectros de RMN de ^1H de C3 y C4.

Esto indica una asimetría significativa del ligando alilo, que refleja la considerable diferencia en la capacidad donadora de los ligandos situados en

trans.¹⁴⁹ Como se representa en la figura 11, la mayor influencia *trans* del ligando carbeno conduce a la labilización del enlace M—C opuesto, y el aumento del carácter olefínico en el correspondiente grupo CH₂, cuyas señales se ven desplazadas hacia campo bajo. Por el contrario, el grupo CH₂ situado en *trans* al arilóxido experimentará un reforzamiento de su enlace con el centro metálico, con el correspondiente aumento del carácter σ , por lo que se incrementa su apantallamiento, desplazándolos hacia campo alto.

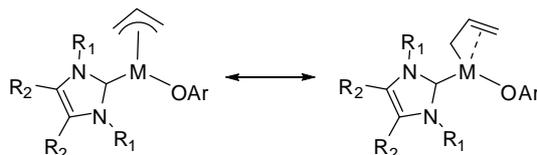


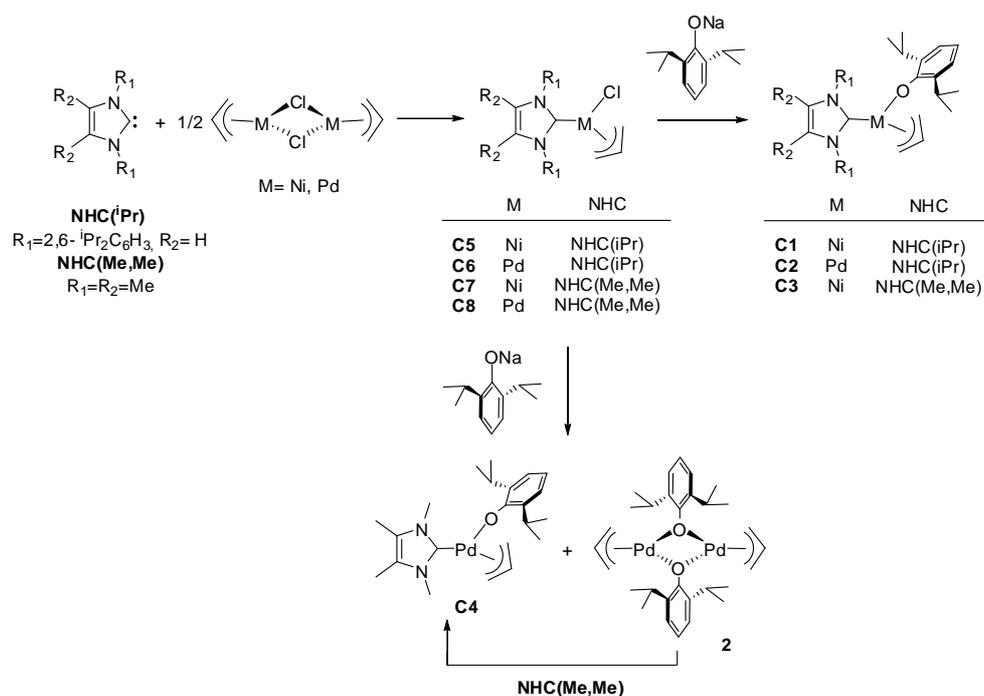
Figura 11. La distinta influencia *trans* de los ligandos.

Una de las características más acusadas de los espectros de RMN de los complejos **C1-C4** es la existencia de procesos fluxionales, que causan el ensanchamiento de algunas señales. Así, por ejemplo, en la región comprendida entre 2.5 y 4 ppm del espectro de protón del complejo **C1** se observan las resonancias metínicas debidas a los sustituyentes ¹Pr del ligando arilóxido, pero no se aprecian las correspondientes a los sustituyentes del carbeno, las cuales se pierden en la línea base del espectro. El comportamiento fluxional de estos complejos se analizará de manera conjunta en el apartado 6.1.2.

El complejo **C2** se puede obtener con mayor rendimiento mediante el método que se indica en el esquema 17. El desplazamiento del ligando cloruro del complejo precursor **C7** con la sal de sodio del 2,6-diisopropilfenóxido, conduce al complejo deseado con buen rendimiento. El mismo método resulta aplicable a los derivados de níquel **C1** y **C3**. Los complejos precursores clorados **C5-C8** se obtienen con rendimientos moderados, como sólidos cristalinos estables al oxígeno y humedad atmosféricos durante periodos de tiempo cortos, por reacción de los

¹⁴⁹ Camus, J. M.; Andrieu, J.; Richard, P.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1081.

dímeros $[M(\eta^3-C_3H_5)\mu-Cl]_2$ ($M= Ni, Pd$) con los ligandos NHC. Durante el desarrollo de este trabajo, se ha descrito en la bibliografía la síntesis de los complejos **C5**¹⁵⁰ y **C6**.¹⁵¹ De manera un tanto sorprendente, la reacción del derivado de paladio del carbeno NHC(Me,Me) con el fenóxido de sodio origina una mezcla del complejo **C4** y del dímero **2**. No obstante, la adición de carbeno libre a esa mezcla conduce a la formación de **C4** como único producto.



Esquema 17. La síntesis de los complejos **C1-C8**.

Los precursores clorados **C5-C8** han sido caracterizados sobre la base de sus datos analíticos y espectroscópicos, y se ha determinado las estructuras cristalinas de los complejos **C7** y **C8** (véase epígrafe 6.1.1). En las figuras 12 y 13 se representan los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos.

¹⁵⁰ Dible, B. R.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 872.

¹⁵¹ a) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernández, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470. b) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernández, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 1629.

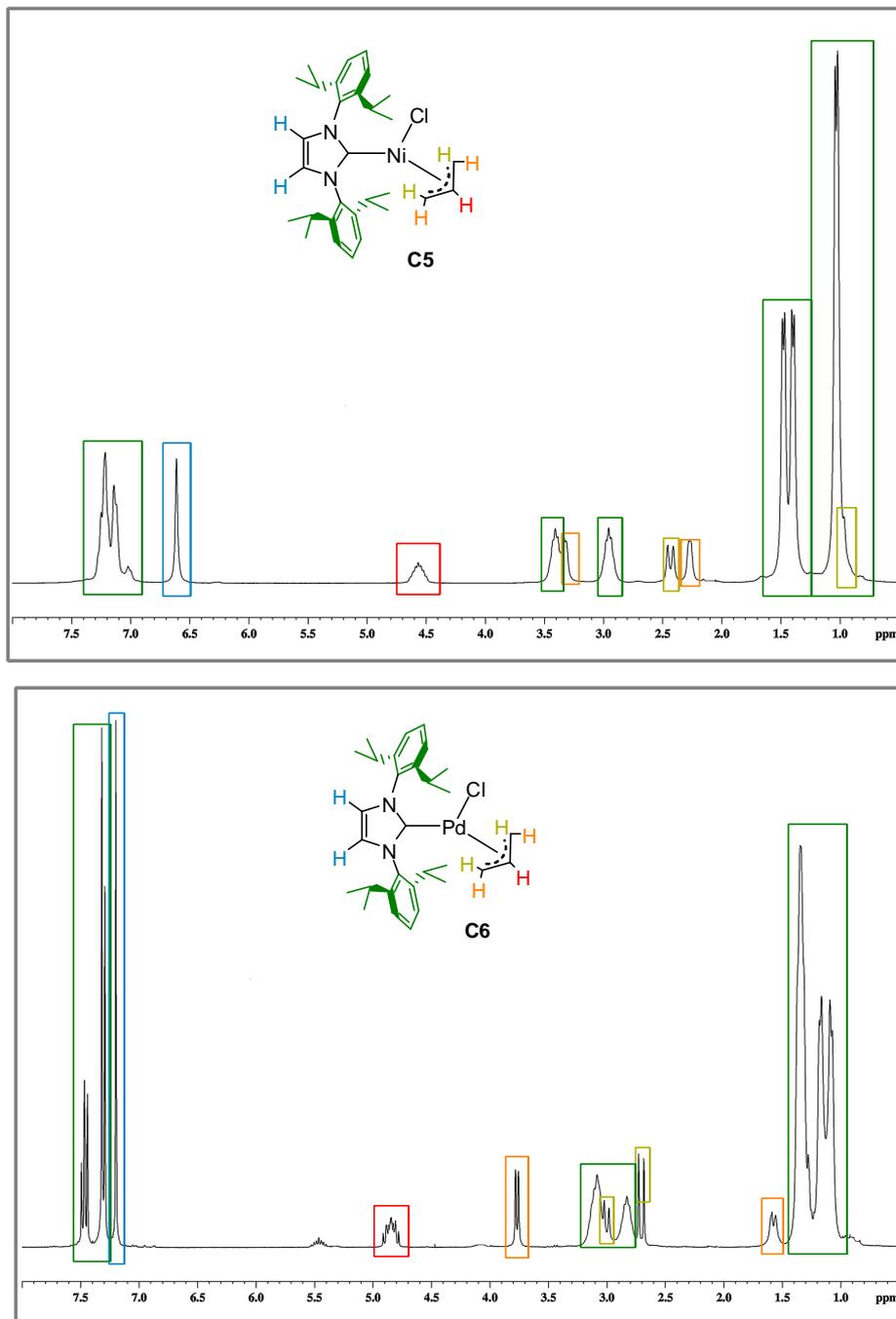


Figura 12. Los espectros de RMN de ^1H de C5 y C6.

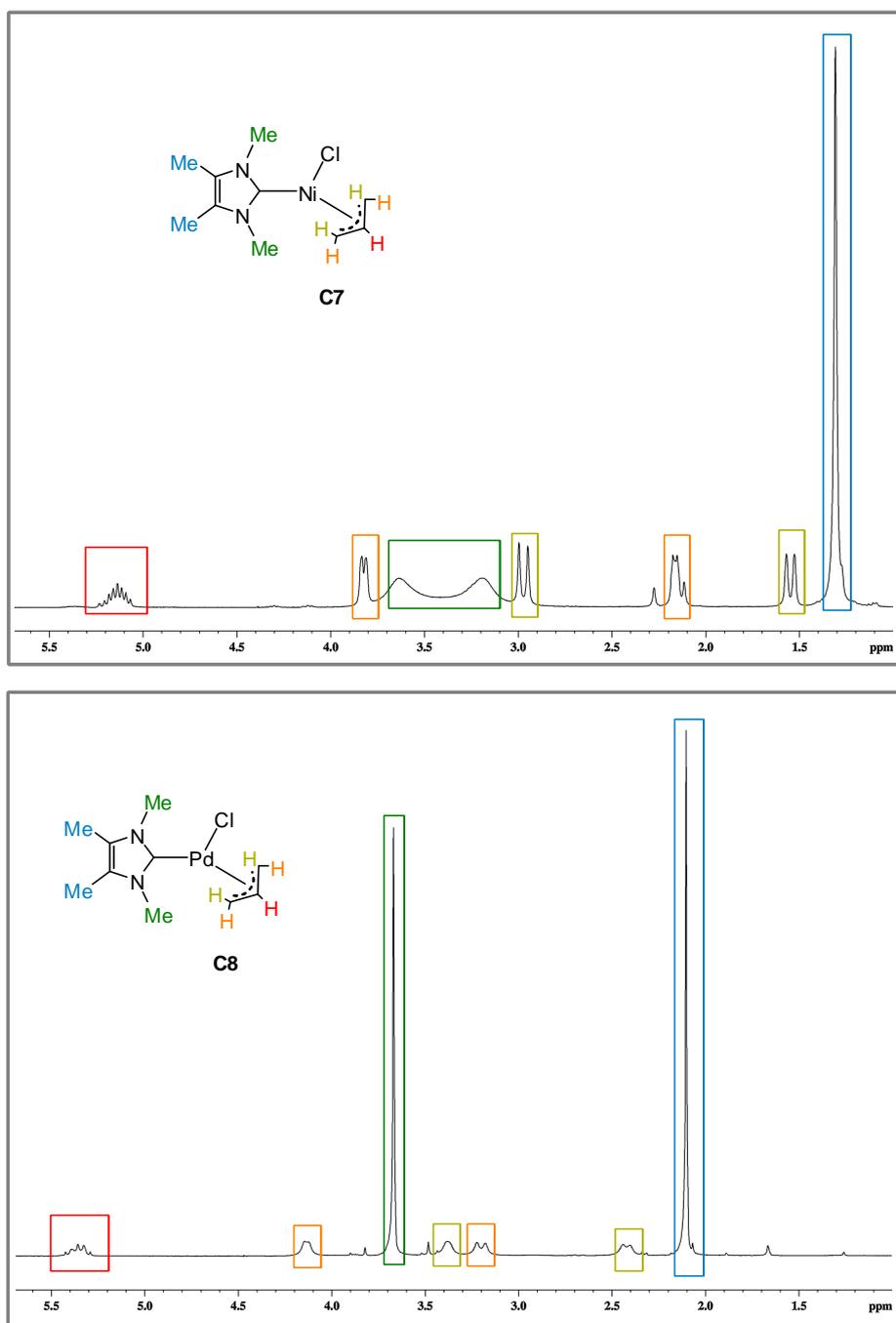


Figura 13. Los espectros de RMN de ^1H de C7 y C8.

También en ellos se detectan indicios de comportamiento fluxional, en particular en las señales debidas a los sustituyentes *N*-Me del complejo C3, que

aparecen muy anchas. En cambio, las resonancias alílicas se presentan bien diferenciadas. La separación de las señales correspondientes a los grupos metileno es algo menor que en los derivados arilóxido. Así, la diferencia de desplazamiento químico ($\Delta\delta$) de las correspondientes resonancias de ^{13}C de dichos grupos es 6-15 ppm, menor en los derivados de cloro (**C5-C8**) que en los arilóxidos (**C1-C4**), lo cual sugiere que el ligando cloruro actúa como un donador electrónico más eficaz que el arilóxido, contribuyendo así a disminuir la asimetría del ligando alilo.

6.1.1.- Las estructuras cristalinas de los complejos **C1-C4**, **C7** y **C8**.

En la figura 14 se representan las estructuras cristalinas de los complejos de arilóxido **C1-C4**, **C7** y **C8**. Como se puede apreciar, todos ellos presentan geometrías plano-cuadradas distorsionadas características de los derivados alílicos de los elementos del grupo 10. Las distancias de enlace $\text{M}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{Cl}$) se encuentran dentro de los valores normales complejos plano-cuadrados de Ni y Pd. Por otra parte, los valores de la distancia $\text{M}-\text{C}(\text{NHC})$ son de aproximadamente 1.91 Å en los complejos de níquel y 2.04 Å en los de paladio, similares a los que se han descrito en otros compuestos análogos de estos elementos.^{150,151,152} En los derivados de arilóxido, el voluminoso grupo 2,6-diisopropilfenilo se sitúa en una posición aproximadamente perpendicular al plano medio de la molécula, desplazándose en dirección contraria al ligando carbeno, de tal modo que las interacciones estéricas se reducen al mínimo. En contraste, el fragmento imidazol-2-ilideno se dispone en un plano inclinado respecto a la perpendicular, como se representa de manera esquemática en la figura 15. El ángulo γ que forma el ligando con el plano de la molécula presenta un valor próximo a 60° en estos compuestos.

¹⁵² Silva, L. C.; Gomes, P. T.; Veiros, L. F.; Pascu, S. I.; Duarte, M. T.; Namorado, S.; Ascenso, J. R.; Dias, A. R. *Organometallics* **2006**, 25, 4391.

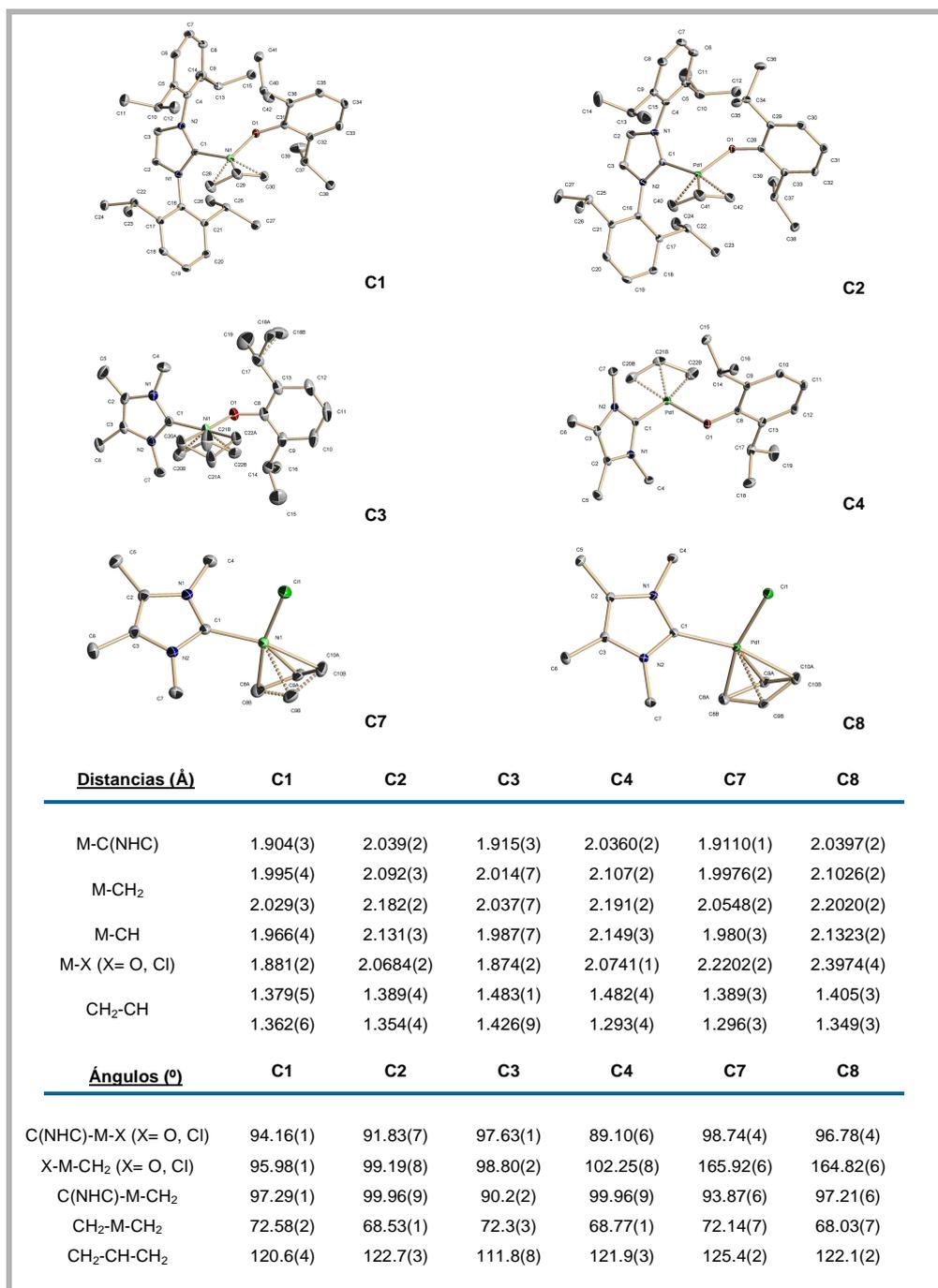


Figura 14. La representación ORTEP de los complejos **C1-C4**, **C7** y **C8** y los valores de las distancias (Å) y ángulos (°) de algunos enlaces seleccionados.

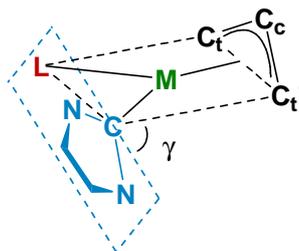


Figura 15. La representación esquemática de la geometría de los complejos alilo-carbeno.

Los complejos **C3**, **C7** y **C8** presentan desorden en el grupo alilo, cuyo átomo de carbono central se distribuye de manera aleatoria a uno u otro lado del plano de coordinación. Este tipo de desorden se observa con frecuencia en las estructuras de los complejos alílicos, y dificulta la comparación precisa de las características del ligando. En los complejos de arilóxido **C1**, **C2** y **C4**, que no presentan desorden del ligando alilo, la comparación de las distancias de enlace asociadas a este ligando permite confirmar la existencia de una asimetría, que es consistente con la representación que se muestra en la figura 15. Así, el enlace $M-C_t$ situado en *trans* al ligando carbeno es significativamente más largo que el que se sitúa en *cis* ($M-C_t'$). La diferencia es algo más acusada en los complejos de Pd **C2** y **C4** (casi 0.1 Å) que en el derivado de níquel **C1** (0.034 Å). De manera similar, se observa que el enlace C_c-C_t es algo más corto que el C_c-C_t' , siendo esta diferencia de nuevo más evidente en los derivados de Pd (≈ 0.04 Å) que en el de níquel (0.017 Å). La coordinación del ligando alilo en las restantes estructuras presentan tendencias análogas, pero debido al desorden de dicho ligando, no es posible establecer comparaciones cuantitativas.

6.1.2.- La fluxionalidad de los complejos C1-C8.

Los espectros de RMN (en particular los de 1H , en los que se centrará la presente discusión) de los complejos alílicos que se han descrito en esta sección presentan indicios de comportamiento fluxional, lo que constituye en algunos casos su característica más destacada. En su mayor parte, el comportamiento dinámico de estos complejos se debe a la rotación de los ligandos carbeno o arilóxido, la cual

puede verse restringida debido a la considerable congestión estérica que caracteriza a algunos de estos complejos, en particular, los derivados del voluminoso ligando NHC(ⁱPr). Por el contrario, los complejos estabilizados por el carbeno NHC(Me,Me) no suelen presentar restricciones al giro de los ligandos, por lo que dan lugar a espectros relativamente sencillos. Ejemplo de ello son los espectros de los derivados **C3**, **C4** y **C8** (figuras 10 y 13). Por el contrario, en el espectro del complejo de níquel **C7** (figura 13), se observa que los sustituyentes *N*-Me del ligando NHC(Me,Me) dan origen a dos señales anchas, a δ 3.19 y 3.64 ppm, que indican que la velocidad de giro del ligando carbeno respecto al enlace M—C es lenta en relación a la escala de tiempo de RMN. En estas condiciones, la ruptura del plano de simetría de la molécula, impuesta por el ligando alilo, es causa de la inequivalencia química de ambos grupos metilo. A la temperatura ambiente, estas señales se encuentran próximas a la coalescencia, por lo que se puede decir que la barrera de giro es relativamente pequeña. Los espectros de los derivados arilóxido **C3** y **C4** (figura 10) muestran a la temperatura ambiente un único grupo de señales, de lo que se deduce que el giro del grupo 2,6-diisopropilfenilo respecto al enlace C—O no encuentra restricciones en estos compuestos.

La situación resulta algo más complicada en el caso de los derivados del carbeno NHC(ⁱPr). Como se representa en la figura 16, este ligando puede experimentar dos clases de movimiento de rotación: uno de conjunto, en torno al enlace M—C, y los de los anillos aromáticos en torno a los enlaces N—Ar. Estos movimientos pueden encontrar diferentes grados de restricción, dependiendo de la congestión estérica que presenta la molécula. Así, en el caso de que todos los movimientos se encuentren detenidos, resultarán químicamente inequivalentes los grupos arílicos enlazados a los átomos de N, así como los sustituyentes hidrógeno H(1) y H(2) del anillo de imidazol. Los grupos isopropilo unidos a cada anillo aromático se verán a su vez diferenciados por la ausencia de simetría axial en la molécula, por que lo observará un total de cuatro series independientes de señales isopropílicas. En la situación opuesta, el giro rápido de todos los enlaces causará la equivalencia de los cuatro grupos isopropilo, y también la de ambos sustituyentes hidrógeno del carbeno, que darán origen a una sola señal. Los espectros de los

derivados clorados **C5** y **C6** registrados a la temperatura ambiente no se ajustan a ninguna de estas dos situaciones, ya que en ellos se observan dos series independientes de señales de isopropilo.

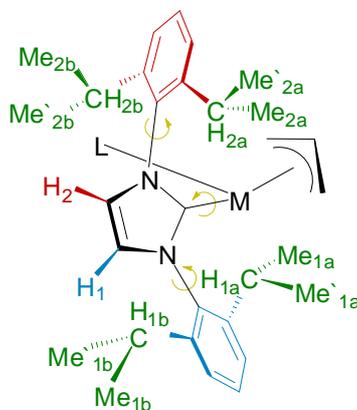


Figura 16. Los modos de giro del ligando NHC(ⁱPr)

Esto indica que sólo uno de los dos tipos de movimiento de rotación del ligando NHC se encuentra restringido. Así, por ejemplo, la rotación simultánea de los dos sustituyentes aromáticos en torno a los enlaces N—C causaría el intercambio del entorno químico de sus grupos isopropilo. También el giro en torno al enlace M—C tendría como efecto interconvertir los sustituyentes isopropilo 2 a 2, pero, de manera simultánea, este giro también apareja la interconversión de los átomos de hidrógeno del anillo imidazol-2-ilideno, H(2) y H(1). Los espectros de los complejos clorados **C5** y **C6** presentan una única resonancia para estos H, por lo que se puede concluir que el giro de los grupos 2,6-diisopropilfenilo se encuentra impedido. Esta conclusión no resulta sorprendente, ya que este movimiento de rotación es también lento también en el ligando NHC(ⁱPr) libre, como demuestra el carácter diastereotópico de los grupos metilo, que se observa en sus espectros de RMN a temperatura ambiente.¹⁵³

¹⁵³ RMN de ¹H (C₆D₆, δ en ppm, J en Hz): 1.18 (d, 12H, ¹J_{HH}= 7, MeMeCH), 1.28 (d, 12H, ¹J_{HH}= 7, MeMeCH), 2.96 (h, 4H, ¹J_{HH}= 7, MeMe₂CH), 6.63 (s, HC=CH), 7.18 (d, 4H, mCH_{ar}), 7.29 (t, 2H, pCH_{ar}).

En el caso del arilóxido de paladio **C2**, la situación es comparable a la que se ha descrito para **C5** y **C6**, ya que a la temperatura ambiente se observan dos multipletes de intensidad 2, algo anchos, para los metinos isopropílicos del ligando carbeno. Asimismo, se observan otros dos multipletes, éstos más agudos y mejor resueltos, debidos a los grupos metino del fragmento 2,6-diisopropilfenilo, cuya rotación es, por tanto, lenta en estas condiciones. La situación difiere algo más para el compuesto análogo de níquel, **C1**. En este caso, sólo se observan las señales metínicas del arilóxido, ya que a temperatura ambiente, las correspondientes al ligando carbeno se encuentran justo en el umbral de la coalescencia, y se pierden en la línea base.

En la figura 17 se presentan los espectros de RMN de ^1H registrados a temperatura variable de los complejos **C1** y **C2**. Como se puede observar, por debajo de la temperatura ambiental se ralentiza el giro del ligando carbeno. En ambos casos se resuelven las cuatro señales correspondientes a los grupos metino isopropílicos, observándose, de manera simultánea, la resolución de las señales correspondientes a los sustituyentes hidrógeno del ligando carbeno en dos singletes bien diferenciados. La simulación espectral de la forma de estas señales permite calcular la barrera de energía para el giro de los dos complejos. A la temperatura de $-20\text{ }^\circ\text{C}$,¹⁵⁴ la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , vale 14(1) Kcal/mol para el complejo de níquel, y 11(2) Kcal/mol para el de paladio. Que la barrera energética que se opone al giro del ligando carbeno en el complejo de paladio sea menor es debido, probablemente, a que el tamaño mayor del átomo central permite una mayor separación de los ligandos, y facilita los movimientos de rotación de los mismos.

¹⁵⁴ No es posible en este caso ignorar la dependencia de la temperatura del valor de ΔG^\ddagger , ya que éste incluye una contribución entrópica sustancial, aunque similar en ambos casos, del orden de 30 u.e. Por esta razón resulta preferible comparar su valor a una temperatura comprendida dentro de los intervalos experimentales estudiados para los dos compuestos.

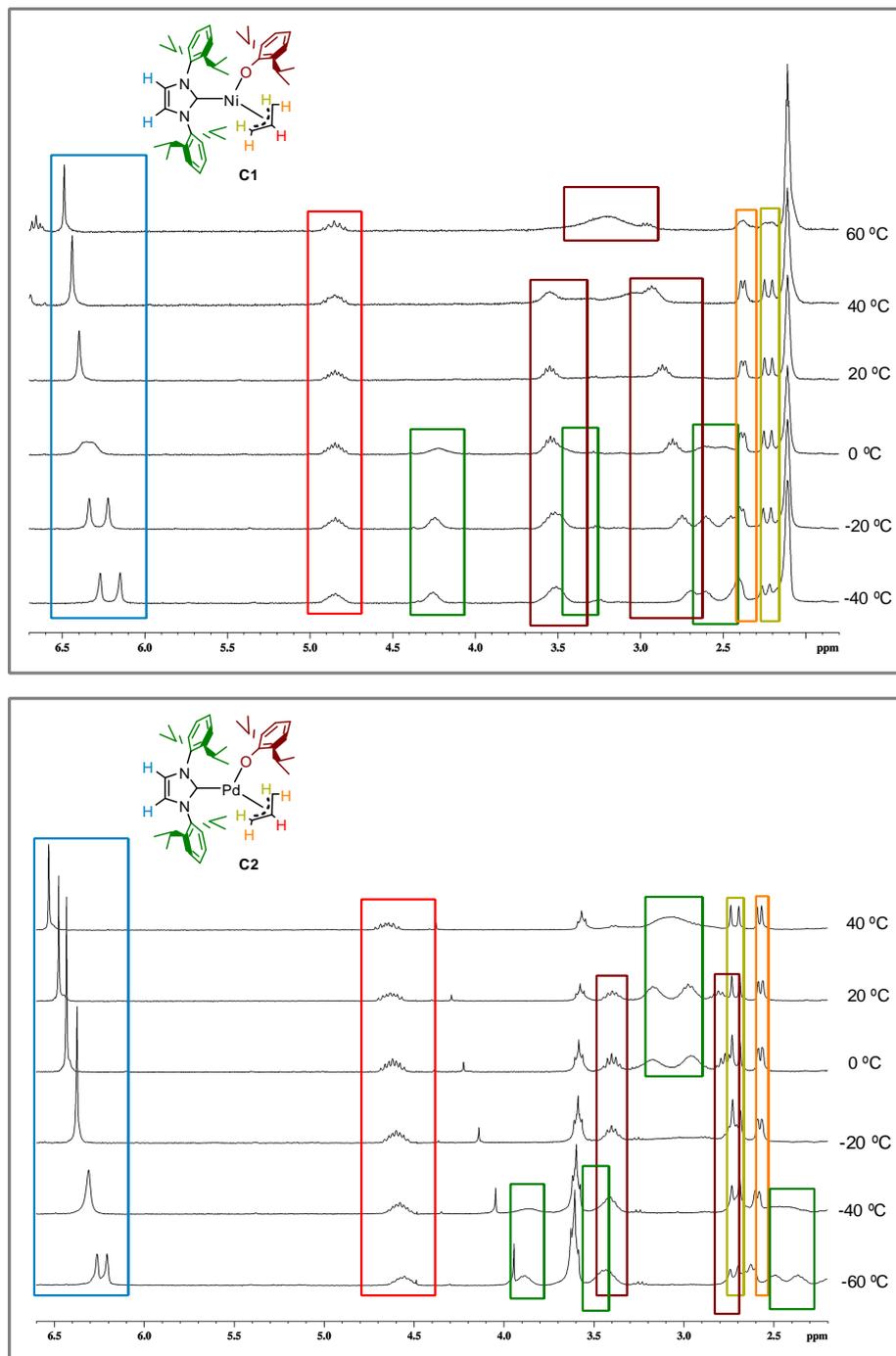


Figura 17. Los espectros RMN de ^1H (región comprendida entre 7 y 2 ppm) a distintas temperaturas de los complejos C1 y C2.

Al incrementar la temperatura por encima de la ambiental, las señales ambos complejos se ensanchan a medida que los grupos 2,6-diisopropilfenilo del arilóxido y del ligando carbeno comienzan a rotar. El ensanchamiento de las señales isopropílicas de estos grupos se produce de manera aproximadamente simultánea. La coalescencia de señales debidas a los grupos CH origina señales que ocupan aproximadamente la misma posición en el espectro, de manera que a la temperatura más elevada se observa una única señal ancha para estos grupos. Esta circunstancia dificulta la determinación precisa de las barreras de energía correspondientes a cada giro. Además, en el caso del complejo de níquel, el proceso de giro de los enlaces N—C comienza a observarse antes de que la rotación de conjunto del ligando carbeno en torno al enlace M—C llegue al límite de intercambio rápido, lo que origina un sistema de señales muy ancho y complejo en las temperaturas intermedias (compárense los espectros de Ni a 40 °C y de Pd a 20 °C). No obstante, considerando que la coalescencia de las señales metínicas se alcanza en torno a 45 °C para el derivado de níquel, y a 40 °C para el de paladio, y teniendo en cuenta los desplazamientos químicos iniciales de las señales correspondientes a los grupos arilóxido, es posible estimar que para los dos compuestos la barrera de energía para la rotación de los anillos de 2,6-diisopropilfenilo se sitúa en torno a 15 Kcal/mol.

Como se puede observar en los espectros de **C1** y **C2**, las señales correspondientes al ligando alilo se mantienen bien resueltas en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Solo a la temperatura más elevada, se evidencia un cierto ensanchamiento de las señales alílicas del complejo de níquel. Esta observación posee gran importancia para la discusión anterior, ya que confirma que los fenómenos observados son debidos a la rotación de los ligandos carbeno o arilóxido, y no a procesos fluxionales debidos al grupo alilo. Sin embargo, los espectros bidimensionales NOESY/EXSY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy/Exchange Spectroscopy) ponen de manifiesto que este último posee asimismo un comportamiento dinámico, aunque sus movimientos son demasiado lentos para reflejarse en la forma de los espectros de manera directa.

La figura 18 muestra la región comprendida entre 0 y 5 ppm correspondiente al espectro NOESY/EXSY del complejo **C1**. Como se puede observar, las señales correspondientes al ligando alilo presentan correlaciones con fase negativa, correspondientes a relaciones NOE, que denotan la proximidad entre núcleos, y otras positivas, que indican la existencia de fenómenos de intercambio (transferencia de magnetización). Entre las correlaciones negativas, se encuentran las que vinculan la señal del átomo de hidrógeno central con las de los vecinos átomos de hidrógeno *syn*, así como las que se observan entre la pareja *syn/anti* situada a campo más bajo ($H'_s-H'_a$), que corresponde al grupo metileno situado en *trans* al arilóxido. Por el contrario, las señales de la pareja H_s-H_a (la que se sitúa en *trans* al carbeno) presentan una correlación positiva, que indica la existencia de intercambio entre ellos. Este proceso, característico de los complejos alílicos, implica el cambio de coordinación de π, η^3 a σ, η^1 .¹⁵⁵ El intercambio afecta solo a uno de los grupos metileno, en tanto que resulta inobservable en el otro, ya que el grupo metileno labilizado por el ligando carbeno presenta mayor tendencia a disociarse (figura 18, ruta B). Este comportamiento se encuentra en buen acuerdo con la perturbación de la simetría del ligando alilo que se manifiesta en sus propiedades espectroscópicas y estructurales. Además se observan otras correlaciones EXSY, de intensidad algo menor, que vinculan a las resonancias de los átomos H_s y H'_s , por un lado, y a las del par H_a y H'_a , por otro. Estas correlaciones ponen de manifiesto la existencia de un proceso menos frecuente, la rotación concertada del ligando alilo (figura 18, ruta A). Este proceso ha sido recientemente detectado en complejos alílicos de níquel estrechamente relacionados con este.¹⁵² La combinación de los dos procesos de intercambio permite explicar la observación de un pico cruzado, de muy pequeña intensidad, entre las señales H'_s y H_a .

La rotación del ligando alilo implica el tránsito a través de un estado intermedio de geometría aproximadamente tetraédrica, cuya accesibilidad depende de la existencia de un estado electrónico de alto espín (triplete) de baja energía.

¹⁵⁵ Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* J. Wiley & Sons, New York, 1994, P114.

Ésta es una característica típica de los elementos de la primera transición, pero no de los de la segunda, por lo que no resulta sorprendente que en el espectro NOESY de **C2** se observe el proceso intercambio selectivo σ - π , pero no el de rotación.

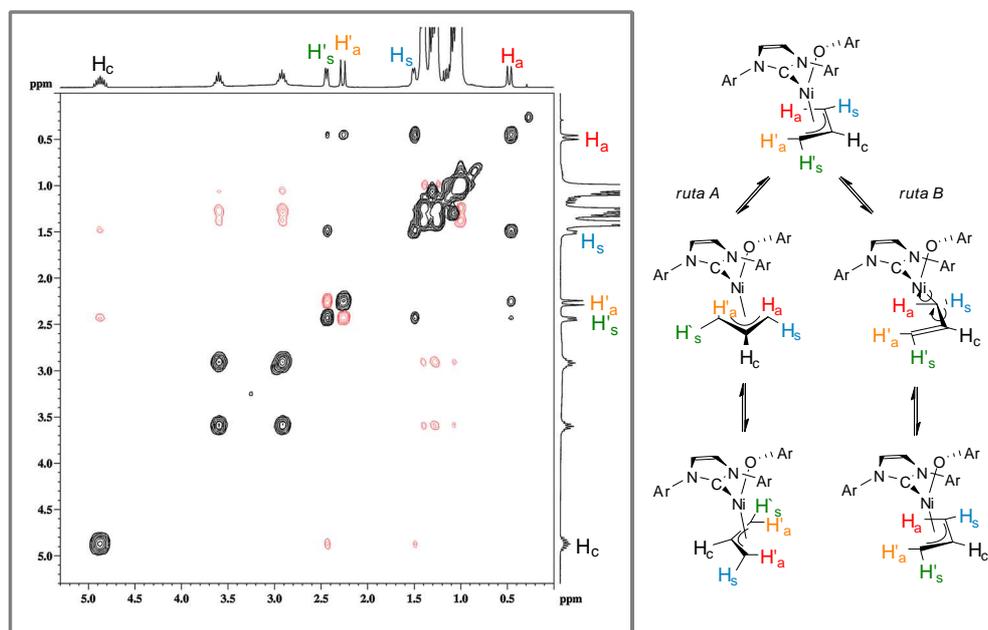


Figura 18. La región correspondiente a las resonancias alílicas del espectro bidimensional NOESY/EXSY del complejo **C1** [picos negativos en rojo (NOE) y positivos en negro (de intercambio)] y los mecanismos propuestos para explicar los procesos de intercambio, donde A muestra una ruta concertada y B la isomerización σ - π .

6.2.- La síntesis y caracterización de los complejos catiónicos alilo-carbeno.

La elevada reactividad que caracteriza los enlaces covalentes, no dativos, M—OR en los complejos de los elementos del grupo 10 permite predecir que los arilóxidos descritos en la sección anterior reaccionarán fácilmente y de manera selectiva con ácidos próticos, HX, eliminando 2,6-diisopropilfenol. Con objeto de favorecer la generación de una vacante de coordinación, en el presente estudio de ha empleado como ácido el $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAr}'_4$ ($\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$), cuyo anión tetraarilborato presenta escasa capacidad de coordinación.

Cuando se hacen reaccionar los derivados de NHC(ⁱPr) de Ni **C1** y Pd **C2** en éter dietílico a -20 °C con el anteriormente mencionado ácido, tiene lugar la formación de los productos iónicos **C9** y **C10**, respectivamente. Ambos compuestos, y en especial el derivado de Pd, se descomponen gradualmente en disolución, por lo que no ha sido posible su purificación mediante cristalización fraccionada. No obstante, el 2,6-diisopropilfenol, único subproducto de la reacción, puede ser eliminado lavando con hexano frío el residuo seco de la mezcla de reacción. De este modo se han obtenido muestras suficientemente puras de ambos complejos, incluso de pureza analítica para el complejo de níquel **C9**. Las reacciones análogas de los derivados de NHC(Me,Me) **C3** y **C4** con dicho ácido bajo similares condiciones originan productos aún menos estables, que se descomponen rápidamente en disolución, originando precipitados de color oscuro.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de **C9** y **C10** presentan señales características de los ligandos alilo y NHC. Aunque no ha sido posible obtener los espectros de los complejos completamente libre impurezas, no se detectan señales correspondientes al éter dietílico de intensidad significativa en los espectros de ¹H de estos compuestos. A la temperatura ambiente, los espectros de RMN de ambos son sencillos. Así, por ejemplo, los espectros de protón de **C9** (figura 19) muestran un solo tipo de grupo isopropilo: dos dobletes debidos a los grupos metilo diastereotópicos, y un único heptete, situado en las proximidades de 2.5 ppm, para el grupo metino. La aparente simplicidad de estos espectros sugiere que las moléculas de los dos compuestos presentan una simetría elevada, que parece apuntar a las especies catiónicas de 14 electrones $[M(\eta^3-C_3H_5)(NHC(^i)Pr)]^+$.

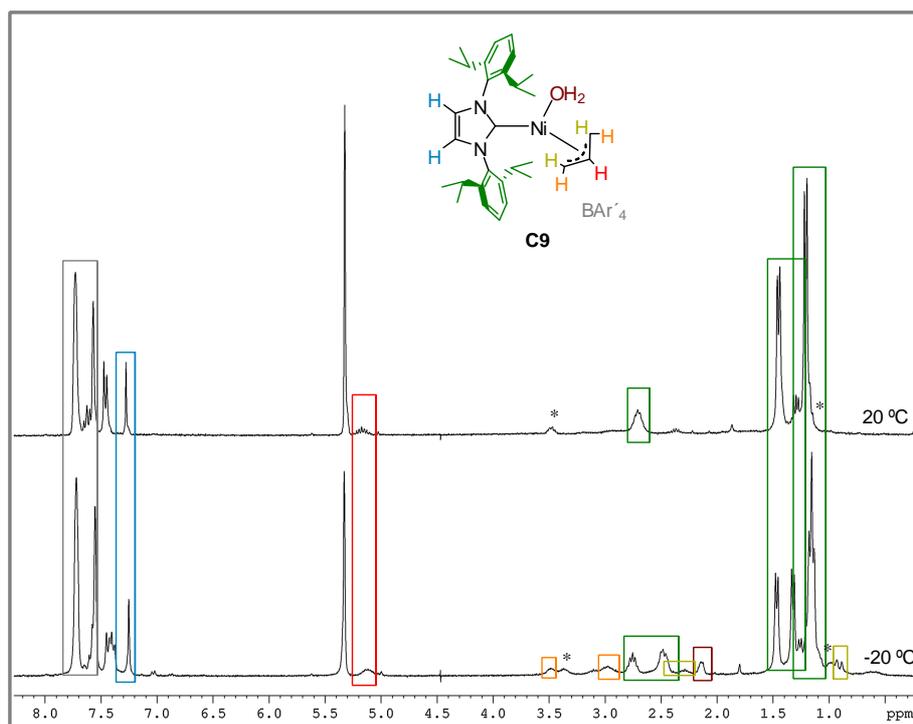


Figura 19. Los espectros de RMN de ^1H del complejo **C9** registrados en CD_2Cl_2 a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Las señales marcadas con asterisco corresponden a una pequeña cantidad de Et_2O .

La presunta identidad de ambos complejos recibe un apoyo adicional de sus espectros de masas registrados con la técnica de ionización de electrospray (IES) (figura 20). La característica principal en éstos es una señal cuya posición y distribución de picos isotópicos muestra un perfecto acuerdo con lo esperado para los mencionados cationes.

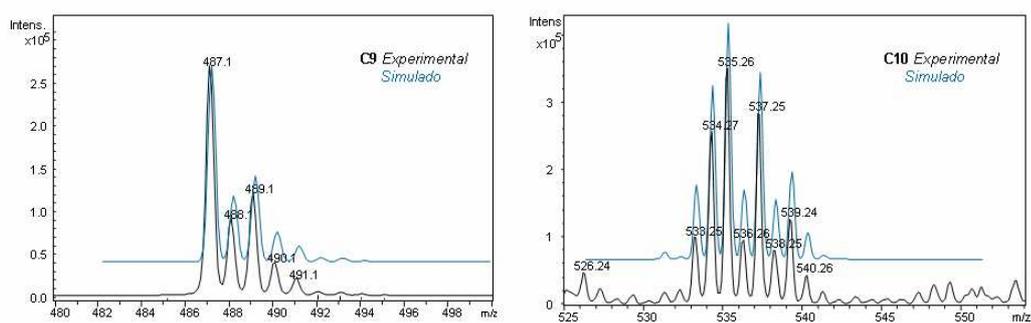
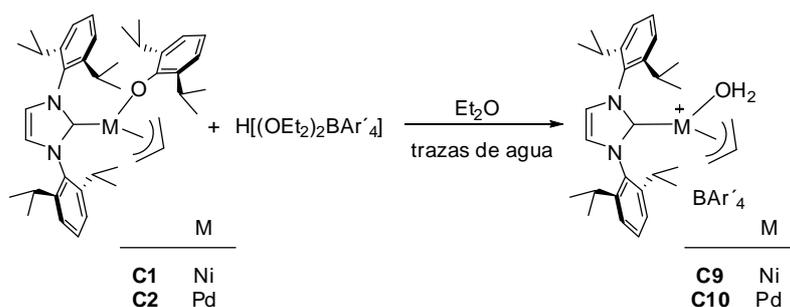


Figura 20. Los espectros de masas de electrospray de los complejos **C9** y **C10**.

Sin embargo, los espectros infrarrojos de **C9** y **C10** presentan absorciones situadas en la región 3500-3600 cm^{-1} , que denotan la presencia de una molécula de agua coordinada. En el caso del complejo de paladio, estas absorciones son dos, particularmente agudas y bien definidas, situadas a 3584 y 3610 cm^{-1} , que se pueden asignar a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica de la molécula de agua.¹⁵⁶ Este dato indica que ambos complejos son hidratos de composición $[\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NHC}(\text{iPr}))(\text{H}_2\text{O})]^+$, lo que se ve confirmado por el análisis elemental del complejo **C9** (esquema 18). Aunque es muy probable que la protonación de ambos complejos conduzca inicialmente a los respectivos cationes en forma de sus correspondientes aductos con éter dietílico, la extremada labilidad de esta molécula favorece su sustitución por agua, cuya presencia en pequeñas cantidades es difícil de evitar. Brookhart ha realizado observación parecida al preparar los complejos $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PR}_3)(\text{OEt}_2)]^+$, los cuales se obtienen junto con los correspondientes hidratos.¹⁵⁷



Esquema 18. La síntesis de los complejos **C9** y **C10**.

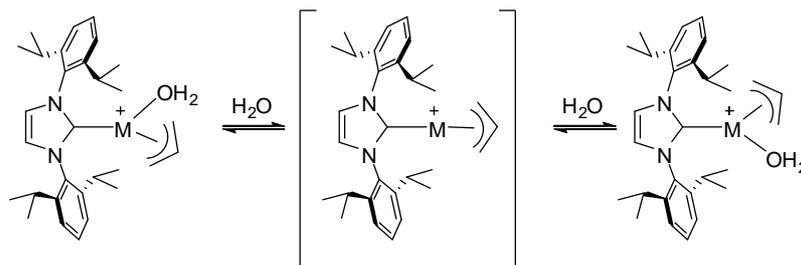
Los espectros de RMN de **C9** y **C10** registrados a baja temperatura confirman la propuesta anterior. En la figura 19 se representa el espectro de ^1H complejo de Ni registrado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, en el que se observan las señales correspondientes a dos grupos metileno químicamente no equivalentes, de acuerdo con la presencia de un ligando adicional en *cis* al ligando carbeno. Asimismo, se puede observar que las señales isopropílicas se resuelven en dos series

¹⁵⁶ Vicente, J.; Arcas, A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1135.

¹⁵⁷ DiRenzo, G. M.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225.

independientes, lo que significa que el ligando carbeno gira libremente a esta temperatura, como se discutió en el apartado anterior. Se observa asimismo la resonancia a δ 2.10 ppm, de intensidad relativa 2H, que es posible asignar al ligando aquo. En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ambos complejos se observa un comportamiento análogo. En tanto que la resonancia del carbono alílico central permanece visible en todo el intervalo de temperaturas estudiado, las resonancias correspondientes a los grupos CH_2 resultan inobservables a la temperatura ambiental, pero se resuelven en dos señales bien definidas a -20°C . Así pues, la aparente simetría reflejada en los espectros **C9** y **C10** tiene origen dinámico y es debida, además de la rotación del ligando NHC, a la rotación aparente del ligando alilo respecto al carbeno y a la molécula de agua coordinada. El segundo proceso no puede corresponder a una rotación real, concertada, del ligando alilo, ya que como se discutió en la sección anterior, ésta presenta una barrera de energía alta en el caso de los complejos de níquel, e inasequible en los de paladio. Sin embargo, numerosos complejos de este último elemento reflejan en sus espectros la rotación aparente del ligando η^3 -alilo. Con frecuencia, este fenómeno está causado por un movimiento de pseudorotación, que implica un estado intermedio pentacoordinado, formado por la asociación reversible de un ligando adicional (una molécula de disolvente, el contraanión, etc),¹⁵⁸ aunque también pueden implicar mecanismos de tipo disociativo. Dado que tanto el disolvente utilizado para registrar los espectros de **C9** y **C10** (CD_2Cl_2) como el anión BAr'_4 presentan una capacidad de coordinación pequeña, resulta razonable admitir la segunda posibilidad. Como se muestra en el esquema 19, la rotación aparente del ligando alilo en estos complejos se puede explicar por la disociación reversible del ligando aquo, de manera que éste intercambia su posición relativa al carbeno. La facilidad de la disociación de la molécula para generar las correspondientes especies electrónicamente insaturadas se ve corroborada en parte por los espectros de masas de electrospray mencionados con anterioridad.

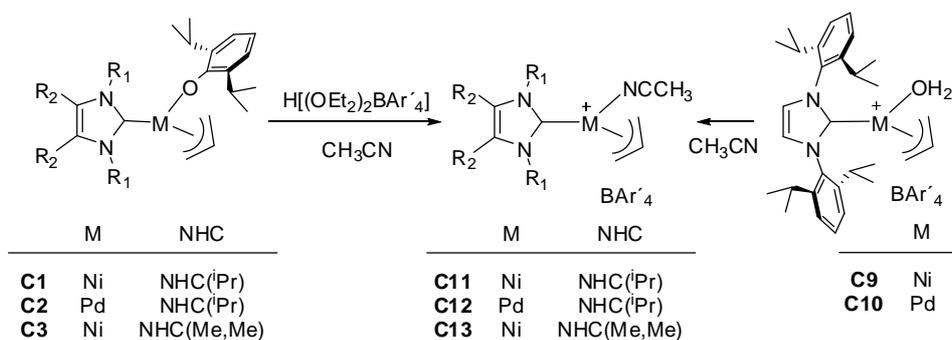
¹⁵⁸ Jalón, F. A.; Manzano, B. R.; Moreno-Lara, B. *Eur J. Inorg. Chem.* **2005**, 100.



Esquema 19. El posible equilibrio disociativo de los complejos **C9** y **C10**.

El ligando aquo es desplazado por otros disolventes donadores, como el acetonitrilo. Cuando los complejos **C9** y **C10** se disuelven en dicho disolvente, se obtienen los correspondientes aductos de acetonitrilo **C11** y **C12**. Sin embargo, éstos se preparan de manera más conveniente llevando a cabo la reacción de protonación de los complejos precursores arilóxido en acetonitrilo, como se muestra en el esquema 20. El catión contenido en el derivado paladio **C12** ha sido descrito recientemente por Nolan,¹⁵⁹ quien lo ha obtenido en forma de hexafluorofosfato o tetrafluorborato haciendo reaccionar el clorocomplejo **C6** con las correspondientes sales de plata en una mezcla de tetrahidrofurano y acetonitrilo. Los aductos de acetonitrilo **C11** y **C12** resultan apreciablemente más estables en disolución que los derivados *aquo*. La protonación del derivado arilóxido de níquel **C3** en acetonitrilo conduce a la formación del complejo catiónico **C13**, que se aísla como un sólido cristalino de color amarillo. Sin embargo, el complejo análogo de Pd se descompone con rapidez en el medio de reacción, con producción de un depósito de color oscuro, posiblemente Pd metálico, por lo que no ha sido posible su aislamiento.

¹⁵⁹ Viciu, M. S.; Zinn, F. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, 22, 3175.



Esquema 20. La síntesis de los complejos **C11-C13**.

Los datos analíticos y espectroscópicos de los complejos **C11-C13** se muestran de acuerdo con su composición. Los espectros infrarrojos de estos complejos presentan una absorción en las proximidades de 2320 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ del acetonitrilo coordinado. A diferencia de lo observado en los espectros de los derivados *aquo*, los espectros de RMN de protón de ambos complejos reflejan la inequivalencia de los grupos CH_2 del alilo a la temperatura ambiente (figura 21). Como se puede observar, en ambos se observan sendas pareja de resonancias debidas a los átomos de hidrógeno *syn* y *anti* de los grupos CH_2 . Estos grupos dan lugar a sendas resonancias en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, situadas a δ 51.9 y 72.9 ppm para el derivado de níquel, y a δ 51.2 y 77.3 ppm para el de paladio. Los espectros del derivado **C13** presentan características semejantes. Sin embargo, es posible observar el intercambio de las posiciones alílicas cuando los espectros de **C11** se registran a temperaturas por encima de la ambiental. Así, las señales de ^{13}C correspondientes a los metilenos coalescen a $55\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, estas observaciones ponen de manifiesto que el ligando acetonitrilo no se disocia con tanta facilidad como el *aquo*, incluso a temperaturas por encima de la ambiental. Sin duda, la menor labilidad del ligando acetonitrilo (en comparación con el *aquo*) contribuye a la estabilización de los correspondientes derivados catiónicos. Se puede destacar que la inequivalencia de los grupos metileno del complejo **C12** se mantiene incluso en un disolvente potencialmente coordinante, como es la acetona- d_6 , lo cual está de acuerdo con un mecanismo disociativo para el intercambio del ligando.

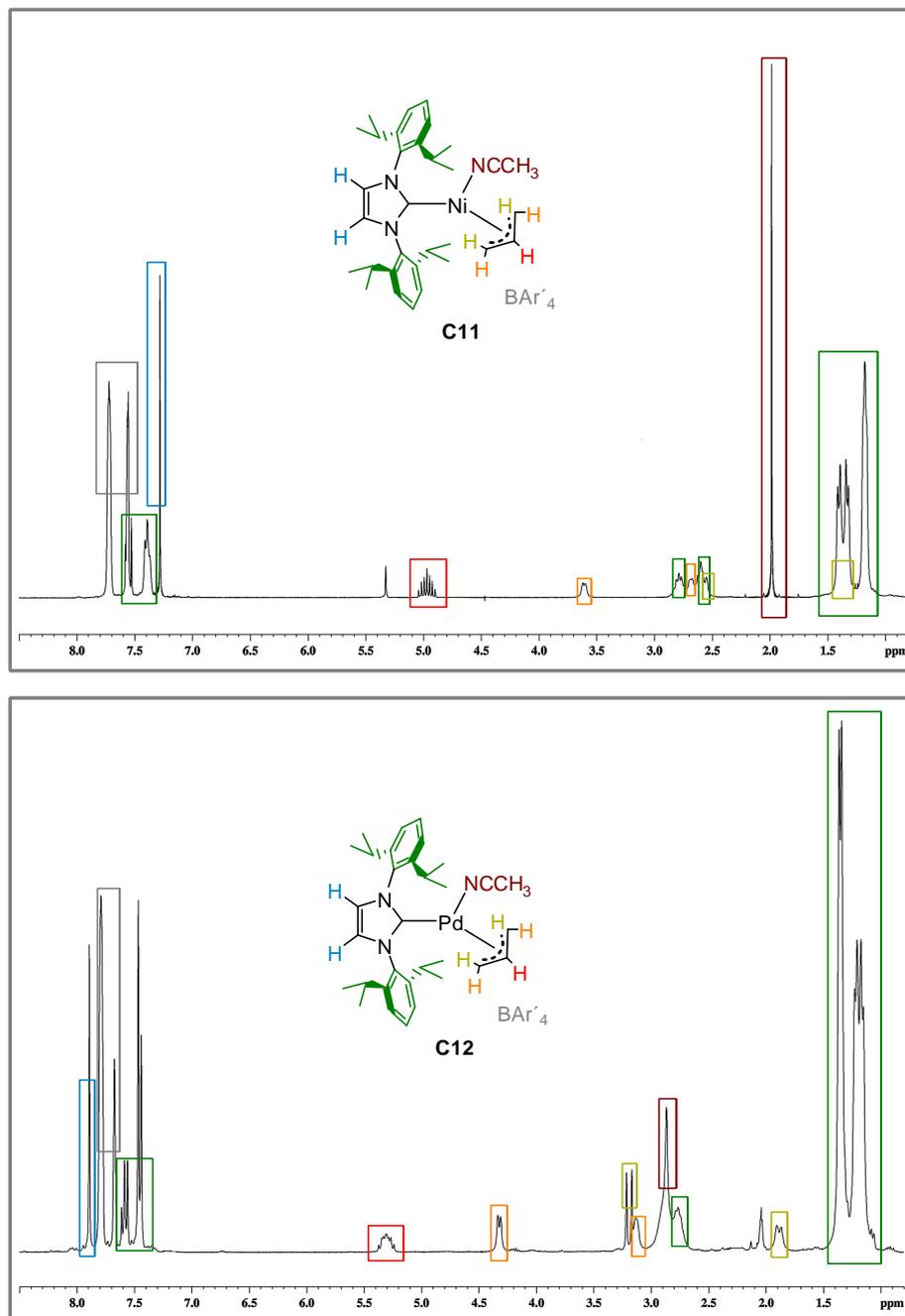


Figura 21. Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **C11** y **C12**.

En los espectros de masas de electrospray de los complejos **C11** y **C12** no se han podido detectar los correspondientes iones moleculares, observándose, al

igual que en los complejos aquo **C9** y **C10**, las señales correspondientes a los respectivos cationes $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NHC}^i\text{Pr})]^+$. En el caso del compuesto **C13**, no se observan señales identificables, probablemente debido a la menor capacidad del carbeno $\text{NHC}(\text{Me},\text{Me})$ para estabilizar una especie coordinativamente insaturada de 14 electrones.

A pesar de que la influencia *trans* de los ligandos aquo o acetonitrilo es menor que la de los ligandos aniónicos cloro o arilóxido, la separación entre las resonancias de ^{13}C de los grupos metileno de los complejos catiónicos **C9-C13** ($\Delta\delta = 14\text{-}26$ ppm), no es mayor que la que se observa en los derivados neutros descritos en la sección anterior, y en algunos casos es especialmente reducida (en el derivado aquo de Pd **C10**, $\Delta\delta = 13.6$ ppm). Ello podría ser debido a un reforzamiento de la interacción π del ligando alilo, merced a la mayor capacidad aceptora del centro metálico en los complejos catiónicos.

Al igual que sucede en los espectros de los derivados neutros **C1-C8**, los complejos catiónicos evidencian los efectos de la rotación de los ligandos carbeno. Ello resulta especialmente patente en el espectro del complejo **C13** (figura 22), el cual presenta a la temperatura ambiente una única señal ancha para los dos sustituyentes *N*-Me del ligando carbeno. Esta señal se resuelve en dos resonancias independientes al enfriar la muestra por debajo de $5\text{ }^\circ\text{C}$. La simulación espectral de esta señal en el intervalo comprendido entre -15 y $55\text{ }^\circ\text{C}$ permite calcular la barrera de energía asociada al giro del ligando $\text{NHC}(\text{Me},\text{Me})$, cuya magnitud ($13.8(8)$ Kcal/mol, prácticamente independiente de la temperatura) es casi igual a la que se encontró para el giro del ligando NHC^iPr del complejo **C1**, a pesar del considerable impedimento estérico de este último. Resulta interesante mencionar que los espectros de los todos los derivados catiónicos de NHC^iPr **C9-C12** indican que el carbeno gira libremente a la temperatura ambiente. El giro rápido del ligando persiste incluso a baja temperatura en el caso de los derivados *aquo*, sin que se haya llegado a registrar en ningún caso espectros en el límite de intercambio lento. Aunque no disponemos de datos que permitan medir la barrera de energía asociada al giro del ligando carbeno en estos complejos, ésta parece ser pequeña,

inferior a 10 Kcal/mol. Por el momento, resulta difícil explicar la aparente facilidad de giro que encuentra este voluminoso ligando carbeno en sus derivados catiónicos.

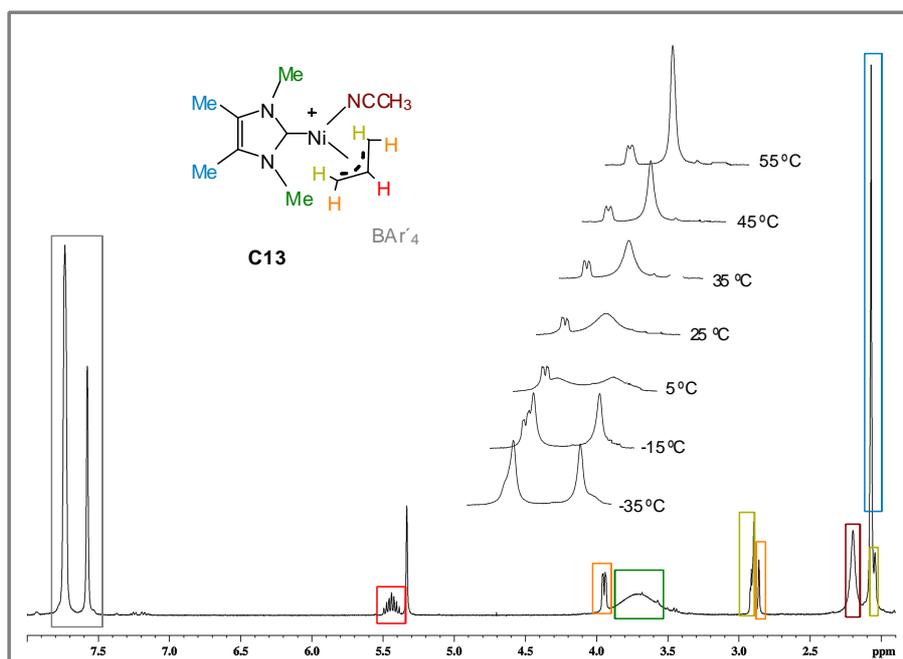


Figura 22. Los espectros de RMN de ^1H del complejo **C13** registrado a distintas temperaturas.

Las estructuras de los derivados catiónicos de níquel **C11** y **C13** han sido determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal (figura 23). Ambas estructuras presentan características generales análogas a las de los complejos neutros descritos en la sección anterior. Las distancias y ángulos de enlace presentan también valores similares. La longitud de los enlaces Ni—C(NHC) de **C11** es intermedia entre los que se observan en los complejos análogos de arilóxido, **C1**, y cloro, **C5**, y otro tanto se observa al comparar derivado de **C13** con **C3** y **C7**. Las distancias M—CH₂ y CH₂—CH asociadas a los ligandos alilo presentan distorsiones análogas a las encontradas en los complejos neutros, debidas a la diferente capacidad donadora de los grupos carbeno y acetonitrilo. Desafortunadamente, no es posible hacer una comparación precisa del grado de

distorsión que presenta el ligando alilo, ya que éste se encuentra desordenado en ambas estructuras.

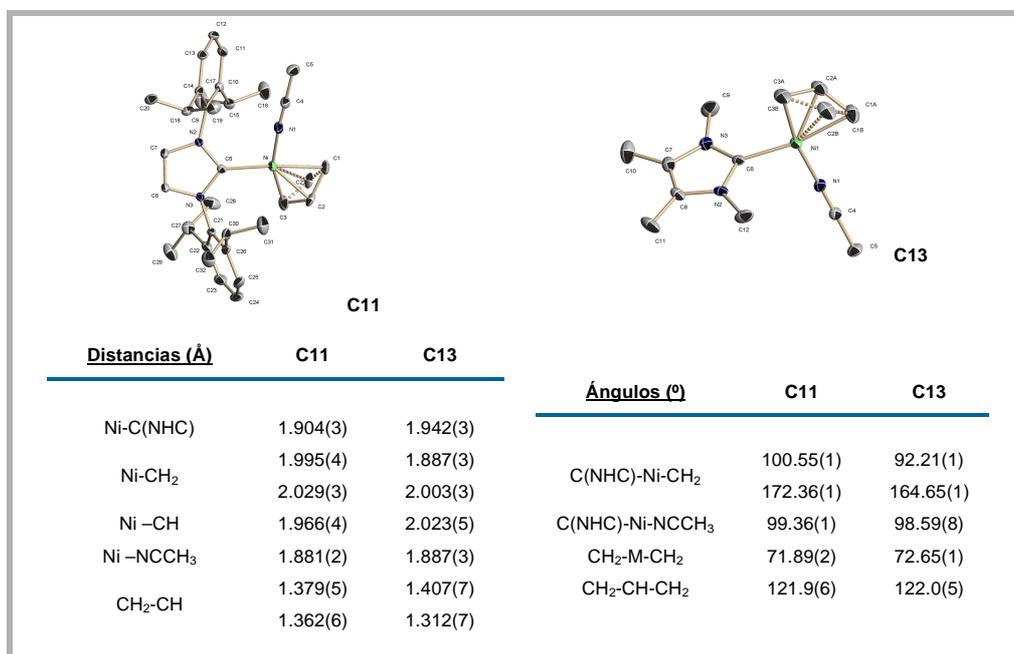


Figura 23. La representación ORTEP de los cationes correspondientes a los complejos **C11** y **C13**, y los valores de las distancias (Å) y ángulos (°) de algunos enlaces seleccionados.

La característica más llamativa del complejo **C11** es la orientación del ligando NHC(ⁱPr), cuyo plano medio es próximo al de coordinación ($\gamma \approx 34.2^\circ$), en tanto que en el complejo **C13** el carbeno ocupa un plano próximo a la perpendicularidad ($\gamma \approx 76.5^\circ$). Al comparar entre sí las distintas estructuras contenidas en este capítulo, resulta llamativa la variedad de orientaciones que adoptan los ligandos carbeno, particularmente en el caso del NHC(ⁱPr). Del mismo modo, en las estructuras del catión **C12** descritas por Nolan,¹⁵⁹ el ángulo γ vale 39° para el BF₄ y 84° para el PF₆. Esta variabilidad contrasta con lo que se observa en los complejos d^8 plano cuadrados que contienen ligandos enlazados a través de un carbono sp², los cuales tienden a adoptar una posición perpendicular al plano de coordinación. Es muy posible que la ausencia de una orientación preferente para los ligandos NHC constituya un reflejo de la ausencia de una componente π

importante en el enlace estos complejos. Estas consideraciones podrían explicar en parte facilidad de la rotación en torno al enlace M—C que se observa en los espectros de RMN, si bien este aspecto resulta difícil de evaluar, debido a la influencia dominante que en él tienen los factores estéreos.

6.3.- La oligomerización de olefinas catalizada por C9, C10 y C13.

Los complejos catiónicos preparados en la sección anterior presentan características adecuadas para catalizar la oligomerización o la polimerización de olefinas. Contienen un ligando alilo, susceptible de experimentar la inserción migratoria de la olefina, dando inicio al crecimiento de la cadena; presentan un ligando carbeno que completa la configuración electrónica del complejo y que aporta cierto grado de protección estérea, mayor en el caso de NHC(ⁱPr) que en el de NHC(Me,Me), y finalmente, contienen un ligando lábil, susceptible de ser desplazado por el monómero, y que ocupa lo que se puede considerar una posición de coordinación virtualmente vacante. Esta última característica es patente en el caso de los derivados **C9** y **C10**, ya que sus estudios espectroscópicos sugieren que experimentan de manera espontánea la disociación reversible del ligando *aquo*. Por esta razón, se han empleado estos dos complejos en vez de los derivados análogos de acetonitrilo **C11** y **C12**, más estables, para la realización de los ensayos catalíticos que involucran al ligando carbeno de mayor tamaño. Sin embargo, se ha incluido también el complejo de acetonitrilo **C13**, por ser el único complejo catiónico estable que porta el ligando NHC(Me, Me).

En el presente estudio, se ha investigado la actividad de los catalizadores frente a una olefina sencilla, el etileno, y dos olefinas conjugadas, el 1,3-butadieno y el estireno. Los principales resultados se recogen en la tabla 1. En ella se muestran los valores de actividad catalítica expresados como la frecuencia de ciclo o TOF (moles de monómero transformados por mol de catalizador y por hora). En general, se observa que éstas se encuentran dentro de un orden de magnitud comparable para las tres olefinas. No obstante, conviene hacer notar que estos datos de actividad implican algunas particularidades, como que el cálculo

actividades registradas en la oligomerización del butadieno y del estireno se basa en el peso del producto obtenido. En cambio, las reacciones que implican al etileno, al producir fracciones significativas de productos volátiles (butenos y hexenos), el cálculo se ha realizado en base al consumo de monómero registrado en el dispositivo que se describe en el Capítulo I. En la tabla 1 también se recogen el peso de productos no volátiles obtenidos en cada reacción.

R	Catalizador <i>μmol</i>		Olefina	V <i>mL</i>	T °C	Tiempo <i>horas</i>	Actividad <i>mol/ mol-h</i>	Polímero <i>g</i>
1	C9	30	Etileno 43 bar	10	30	1	1714	0.5
2	C10	21					607	-
3	C13	9					1286	0.07
4	C9	15	Butadieno 0.12 mol	10	30	5	407	1.6
5	C10	14					-	-
6	C13	2					19	0.046
7	C9	20	Estireno 87.3 mmol	10	30	5	323	5.4
8	C13	20					748	7.5

Tabla 1. Las condiciones de las reacciones de oligomerización usando **C9**, **C10** y **C13** como catalizadores y los resultados obtenidos. V indica el volumen de disolvente empleado, que es tolueno en todos los casos.

En algunos de los experimentos se han obtenido polímeros, los cuales han sido caracterizados mediante RMN, cromatografía de permeación sobre gel (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el caso del polietileno. Los datos de GPC y DSC se recogen en la tabla 2.¹⁶⁰

R	Catalizador	Polímero	M _n	M _w	MP	M _w /M _n	T max	α
1	C9	Polietileno	16718	246381	154892	14.74	132 °C	63 %
4	C9	Polibutadieno	45397	132646	78844	2.92	-	-
7	C9	Poliestireno	7994	19915	17366	2.49	-	-

Tabla 2. Los datos de caracterización de los polímeros obtenidos.

¹⁶⁰ M_n y M_w indica el peso molecular en número y en peso del polímero. M_w/M_n indica la distribución de masas moleculares del polímero o polidispersidad. T max indica la temperatura máxima de fusión del polímero. H indica la entalpía y α es el grado de cristalinidad o fracción de volumen de polímero cristalino frente al total de la muestra.

6.3.1.- La oligomerización y polimerización de etileno.

Ninguno de los catalizadores ensayados se mostraron activos bajo una presión de 4 bar de etileno. Sin embargo, ambos complejos de níquel (**C9** y **C13**) y el de paladio (**C10**) se activan bajo presiones más elevadas (43 bar), en un reactor de acero Parr (experimentos 1-3 de la tabla 1). Los tres complejos producen mayoritariamente oligómeros de bajo peso molecular. El análisis de la mezcla de reacción por cromatografía de gases indican que, para el compuesto de paladio **C10**, se producen esencialmente una mezcla de butenos. Sin embargo, los complejos de níquel **C9** y **C13** producen también algo de polímero, si bien solo **C9** origina una fracción significativa de producto de alto peso molecular, el cual presenta una distribución de pesos moleculares muy ancha. La fracción volátil producida por ambos complejos de níquel contiene, además de butenos, cantidades significativas de olefinas de mayor peso molecular (hasta C12).

Los espectros de RMN de ^1H de los residuos secos que permanece tras eliminar el disolvente de las mezclas de reacción obtenidas con los catalizadores **C9** y **C10**, presentan señales características del ligando $\text{NHC}(\text{iPr})$ coordinado. Los productos responsables de estas señales han sido identificados como los complejos $\text{M}[\text{NHC}(\text{iPr})]_2$ por comparación de sus espectros con los del complejo de Pd **C15**¹⁵⁹, y con el de una muestra auténtica del derivado de Ni **C14**¹⁶¹, preparado mediante un procedimiento independiente (véase la parte experimental). Estos complejos representan por tanto el producto final de la desactivación de ambos catalizadores.

De manera puntual, se ha investigado la posibilidad de copolimerizar el etileno con acrilato de metilo, utilizando el complejo de níquel **C9** como catalizador. El experimento se llevó a cabo en un reactor de vidrio, empleando baja presión de etileno (4 bar) a 30 °C, condiciones en las que el complejo resulta inactivo para la homopolimerización de etileno. Sin embargo, al añadir acrilato de metilo (0.01 mmol de catalizador, 100 equivalentes respecto al catalizador) se

¹⁶¹ Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387.

registró un consumo de etileno de 2900 mol etileno/mol Ni·h. Sin embargo, el análisis de la mezcla de reacción por cromatografía de gases indica la producción de olefinas (C4, 41%; C6, 50%; C8, 6%; C10, 2%; C12, 2%), sin que se registre la formación de productos que incorporen acrilato de metilo. Aunque no disponemos de datos que indiquen de qué modo induce el acrilato de metilo la activación del complejo de níquel, es muy probable que la inserción de una molécula de este monómero en la función alílica origine un complejo de alquilo, coordinativamente insaturado, que facilita el inicio de la reacción catalítica.

6.3.2.- La polimerización del 1,3-butadieno.

Los complejos **C9** y **C13** catalizan la polimerización del butadieno, en tanto que el derivado de paladio **C10** resulta inactivo (experimentos 4-6 de la tabla 1). La actividad del complejo **C13** es muy pequeña, por lo que el producto obtenido no ha sido analizado por GPC. Sin embargo, sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C son prácticamente idénticos a los del producto obtenido por **C9**. Ambos polímeros consisten esencialmente en 1,4 polibutadieno (96%), principalmente 1,4-*cis*-polibutadieno (95.6 %), y una pequeña cantidad de unidades *trans* (4.4%) y cantidades menores de 1,2-polibutadieno (4%). Estas características son muy semejantes a las de los polibutadienos generados por catalizadores de níquel tipo Ziegler-Natta, o por especies alílicas que no poseen coligandos secundarios (véase la introducción de este capítulo), por lo que no se puede descartar que la formación de pequeñas cantidades estas últimas, por disociación de ligando carbeno, sea responsable de la actividad de ambos complejos.

6.3.3.- La oligomerización y polimerización del estireno.

El complejo de paladio **C10** resulta inactivo frente al estireno, en tanto que los derivados de níquel **C9** y **C13** presentan actividad catalítica (experimentos 7 y 8 de la tabla 1). El progreso de estas reacciones se puede seguir estudiando la disminución de la concentración del monómero a lo largo del tiempo, mediante

cromatografía de gases. En la figura 24 se muestra el consumo de estireno registrado con ambos catalizadores bajo idénticas condiciones experimentales.

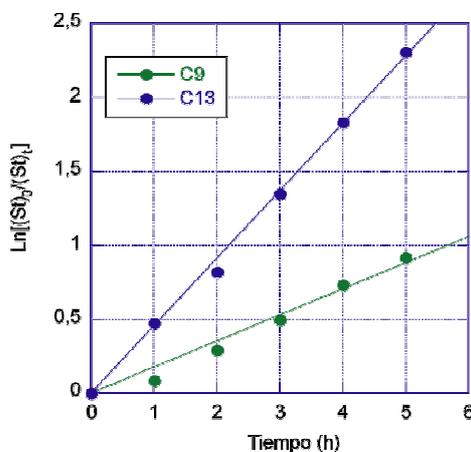


Figura 24. La representación logarítmica del consumo de estireno en las reacciones de oligomerización y polimerización catalizadas por **C9** y **C13**.

En ambos casos se observa una dependencia aproximadamente logarítmica durante todo el curso de la reacción, lo que sugiere una cinética de primer orden respecto a la concentración del monómero. El gráfico refleja la mayor actividad catalítica de **C13** en comparación con **C9**. Además, estos complejos difieren de manera significativa en los productos que generan. El complejo **C9** da lugar a poliestireno con $M_n = 8000$ (que corresponde a un promedio a unas 77 unidades de monómero), cuyo espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indica un carácter esencialmente atáctico. El análisis directo de la mezcla de reacción indica que se generan también pequeñas cantidades de oligómeros ligeros. En contraposición, el complejo **C13** da lugar a una mezcla de oligómeros de estireno, compuesta principalmente por el dímero (83 %). La abundancia relativa de oligómeros decrece de manera monótona al aumentar su peso molecular. En la figura 25 se representa el logaritmo de la fracción molar de los oligómeros frente al número de unidades de monómero, la cual muestra una dependencia lineal, característica de la llamada distribución de

Schulz-Flory.¹⁶² La pendiente de esta recta permite calcular el parámetro α , que caracteriza a la mezcla de oligómeros y representa la relación entre las probabilidades estadísticas de aumentar una unidad de monómero o de terminar el crecimiento de la cadena que se dan en cada paso del proceso de oligomerización. La mezcla obtenida con **C13** se caracteriza por un valor de α de 0.2, es decir, la velocidad del proceso de transferencia o terminación de la cadena es cuatro veces la velocidad de propagación de la misma.

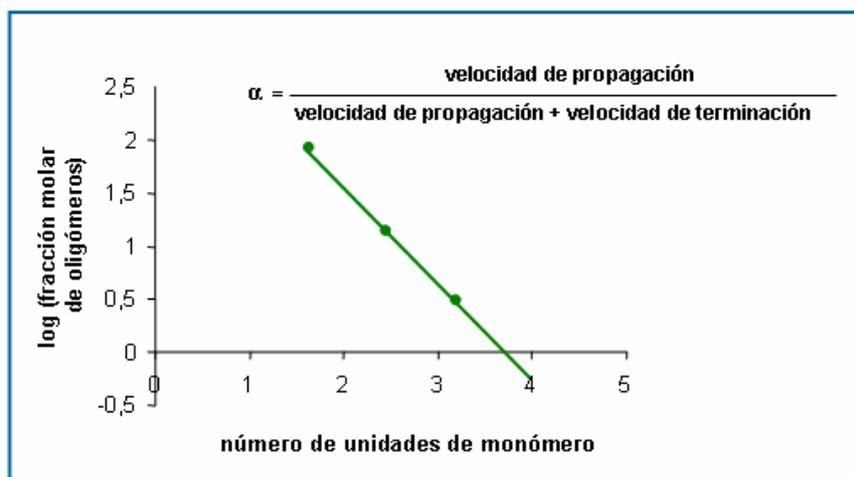


Figura 25. La representación de Schulz-Flory de los oligómeros obtenidos en el experimento 8.

6.3.4.- Las conclusiones generales.

Las actividades catalíticas obtenidas se pueden considerar moderadas o bajas, en comparación con las que caracterizan a otros catalizadores de níquel, a los que se ha hecho referencia en la introducción de este capítulo. En general, los catalizadores basados en el paladio presentan actividades apreciablemente menores que sus análogos de níquel, por lo que no es de extrañar que el complejo **C10**

¹⁶² a) Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 2005. b) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561. c) Schulz, G. V. *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1935**, *30*, 379. d) Schulz, G. V. *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1939**, *43*, 25.

apenas presente actividad catalítica, si bien se ha informado de que el catión estabilizado con acetonitrilo (**C12**) es activo en otros tipos de reacciones, como la telomerización del butadieno.¹⁵⁹ Como se ha indicado con anterioridad, el seguimiento de las reacciones con etileno o estireno indica que la actividad del catalizador se mantiene a lo largo de todo el experimento. Por tanto no parece que la actividad se vea limitada por la desactivación de los catalizadores. Por otra parte, en las reacciones de los complejos **C9** y **C13** con etileno, se ha podido comprobar que la totalidad del precursor catalítico desaparece en el curso de la reacción, por lo que el bajo valor de actividad no puede achacarse tampoco a una activación incompleta de los mismos. No obstante, cuando ésta no se produce de manera espontánea, como ocurre en la reacción con etileno a baja presión, la activación puede ser inducida por un aditivo, como el acrilato de metilo. Así pues, parece razonable asumir que la causa de la baja actividad habría que buscarla en la escasa velocidad de propagación o de crecimiento de la cadena oligómera o polímera. Es posible que la elevada capacidad donadora σ del ligando carbeno contribuya a limitar de manera muy eficaz la deficiencia electrónica del centro metálico, disminuyendo su carácter electrofílico e incrementando la barrera de inserción del monómero. En el caso de la polimerización de butadieno, la especie catalítica es un complejo η^3 alílico, que podría resultar demasiado estable para propagar el crecimiento de la cadena de manera eficaz. Como se ha mencionado con anterioridad, la naturaleza de los polímeros que se obtienen en este caso sugiere que éstos podrían deberse a la formación de pequeñas cantidades de especies que no contienen al ligando carbeno, las cuales son catalíticamente muy activas.

Una de las observaciones más relevantes es la tendencia del complejo **C9**, que contiene el carbeno más voluminoso, a originar productos de peso molecular más elevado, en tanto que el complejo **C13** da lugar a oligómeros. La influencia de los factores estéreos en el balance entre las reacciones de transferencia (terminación) y de propagación de la cadena es uno de los aspectos más característicos de los catalizadores de polimerización basados en elementos pertenecientes a la segunda mitad de las series de transición, y particularmente del

níquel.¹⁶³ Esta observación confirma que las reacciones con las olefinas etileno y estireno, el ligando carbeno permanece enlazado a la especie catalíticamente activa, controlando el peso molecular de los productos obtenidos.

¹⁶³ a) Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Oñate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320. b) Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177. c) Britovsek, G. J. P.; Baugh, S. P. D.; Hoarau, O.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 279.

7. La Parte Experimental

A las consideraciones realizadas en el Capítulo I, cabe añadir que el estudio de difracción del complejo **C11** RX ha sido realizados por el Dr. Kurt Mereiter del Department of Chemistry de Vienna University of Technology.

La caracterización de la fracción volátil de las reacciones de oligomerización se ha llevado a cabo utilizando un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890, equipado con una columna de gases TR-110232 de 30 m x 0.25 mm con un flujo de He de 2 mL/min, con un detector TCD y usando CH₂Cl₂ como referencia interna. La caracterización los polímeros obtenidos se han realizado en el Centro de Tecnología Repsol-YPF (GPC a baja temperatura y RMN) y en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid (GPC a alta temperatura y DSC).

Los compuestos [Ni(η^3 -C₃H₅)Cl]₂¹⁶⁴ y [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂¹⁶⁵, al igual que los ligandos carbeno N,N'-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno¹⁶⁶ [NHC(ⁱPr)] y

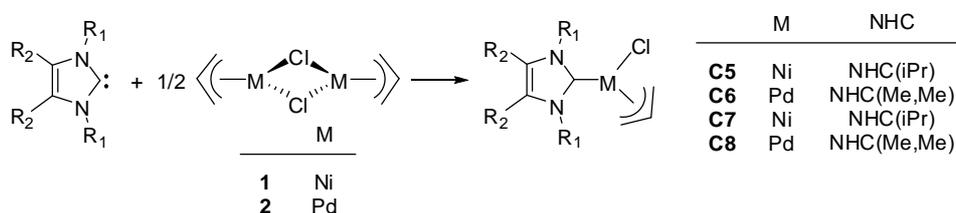
¹⁶⁴ Fisher, E. O. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2409.

¹⁶⁵ Tatsumo, Y.; Yoshida, T.; Otsika, S. *Inorg. Synth.*, John Wiley and Sons. 1990, *28*, P343.

¹⁶⁶ Arduengo, A.J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.

N,N'-dimetil-3,4-dimetilimidazol-2-ilideno¹⁶⁷ [NHC(Me,Me)] y el ácido H(OEt)₂BAR'₄¹⁶⁸, se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. La sal de sodio NaO(2,6-ⁱPr₂C₆H₃) se ha obtenido siguiendo la metodología actual. Los complejos {Ni(η³-C₃H₅)[O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]₂¹⁶⁹ y {Pd(η³-C₃H₅)[O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]₂¹⁷⁰ fueron preparados mediante el procedimiento desarrollado en nuestro laboratorio. Algunos de los complejos que se describen en esta memoria han aparecido en la bibliografía durante el desarrollo del presente trabajo. En estos casos, la referencia de los mismos aparece a pie de página.

7.1.- La síntesis de los derivados alil-clorados.



La síntesis de C5 Ni(η³-C₃H₅)Cl₂NHC(ⁱPr)¹⁷¹

Se adicionan de 466 mg de NHC(ⁱPr) (1.2 mmol), disueltos en 15 mL de Et₂O sobre una disolución de [Ni(η³-C₃H₅)Cl]₂ (162 mg, 0.6 mmol) en 15 mL de Et₂O a -40 °C. Se retira el baño frío y se agita la mezcla durante dos horas, dejando que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo de color amarillo se extrae con 60 mL de tolueno. Tras filtrar, concentrar y enfriar la disolución a -30 °C se obtiene **C5** como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 1.19 g, 95%).

¹⁶⁷ Ekkehardth, H. F.; Wittenbecher, L.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.

¹⁶⁸ Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A.F. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

¹⁶⁹ Hampton, P. D.; Wu, S.; Alam, T. M.; Claverie, J. P. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2066.

¹⁷⁰ Cámpora, J.; Reyes, M. L.; Hackl, T.; Monge, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 2950.

¹⁷¹ Dible, B. R.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 872.

Análisis elemental para C₃₀H₄₁ClN₂Ni:

calculado	% C 68.79	% H 7.89	% N 5.35
obtenido	% C 68.97	% H 7.73	% N 5.31

La síntesis de C6 Pd(η^3 -C₃H₅)Cl₂NHC(ⁱPr)¹⁷²

Se adiciona una disolución de 233 mg de NHC(ⁱPr) (0.6 mmol) en 10 mL de THF sobre 115 mg (0.6 mmol) de [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂. Se agita la mezcla durante una hora. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se lava el residuo con 2x10 mL de hexano. El producto se obtiene como cristales incoloros por recristalización desde Et₂O a -30 °C. (Rdto: 151 mg, 44%).

Análisis elemental para C₃₀H₄₁ClN₂Pd:

calculado	% C 63.04	% H 7.23	% N 4.90
obtenido	% C 62.74	% H 6.77	% N 4.50

La síntesis de C7 Ni(η^3 -C₃H₅)Cl₂NHC(Me,Me)

Sobre una disolución de 234 mg (0.86 mmol) de [Ni(η^3 -C₃H₅)Cl]₂ en 10 mL de Et₂O, enfriada a -45 °C, se añade otra de de NHC(Me,Me) (205 mg, 1.66 mmol) en 10 mL de Et₂O. Se retira el baño refrigerante, y se continúa la agitación durante 30 minutos, permitiendo que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida, y el residuo sólido, de color rojo, se recristaliza desde Et₂O a -30 °C, obteniéndose **C7** como un sólido cristalino del mismo color. (Rdto: 297 mg, 69%).

¹⁷² a) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernández, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470. b) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernández, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 1629.

Análisis elemental para C₁₀H₁₇ClN₂Ni:

calculado	% C 46.30	% H 6.61	% N 10.80
obtenido	% C 46.27	% H 5.97	% N 10.48

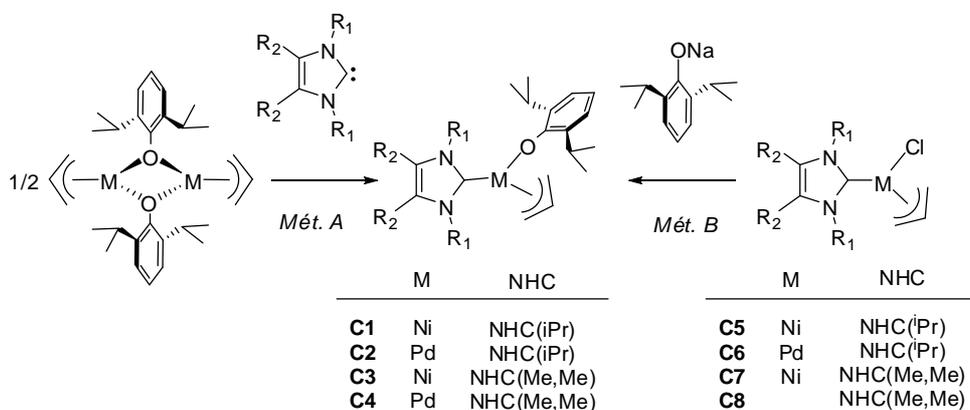
La síntesis de C8 Pd(η^3 -C₃H₅)Cl₂NHC(Me,Me)

Se adiciona una disolución de NHC(Me,Me) (124 mg, 1 mmol) en 15 mL de Et₂O sobre 183 mg (0.5 mmol) de [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂ disueltos en 10 mL de Et₂O a -40 °C. Se agita la mezcla durante 30 minutos, dejando que alcance la temperatura ambiente. Al evaporar el disolvente bajo presión reducida se obtiene un residuo sólido de color amarillo, que se lava con 2x20 mL de hexano. Se recrystaliza desde tolueno a -30 °C, obteniéndose **C8** como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 130 mg, 84%).

Análisis elemental para C₁₀H₁₇ClN₂Pd:

calculado	% C 39.11	% H 5.58	% N 9.12
obtenido	% C 39.59	% H 5.16	% N 8.84

7.2.- La síntesis de los derivados alil-arilóxidos.



La síntesis de C1 $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{O}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{NHC}(^i\text{Pr})$

Método A: Se adiciona una disolución de 732 mg de $\text{NHC}(^i\text{Pr})$ (1.88 mmol) disueltos en 30 mL de Et_2O sobre 522 mg (0.94 mmol) de $\{\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{O}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}_2$ disueltos en 30 mL de Et_2O a $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Se retira el baño refrigerante, y se agita la mezcla durante una hora, dejando que ésta alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido rojo que se obtiene se extrae con 80 mL de hexano. El residuo se puede recrystalizar en hexano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo **C1** como un sólido cristalino de color rojo. (Rdto: 327 mg, 52%).

Método B: Se adicionan 62 mg de $\text{NaO}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\cdot 2\text{THF}$ (0.31 mmol) disueltos en 10 mL de THF sobre 162 mg (0.31 mmol) de **C5** disueltos en 10 mL de THF a $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Se retira el baño frío y agita la mezcla durante 30 minutos, dejando que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color rojo se extrae con 20 mL de hexano. El residuo se puede recrystalizar en hexano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo **C1** como un sólido cristalino de color rojo. (Rdto: 905 mg, 72%).

Análisis elemental para $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{NiO}$:

calculado	% C 75.82	% H 8.73	% N 4.21
obtenido	% C 75.44	% H 8.87	% N 4.14

La síntesis de C2 $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{O}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{NHC}(^i\text{Pr})$

Método A: La síntesis de **C2** mediante este método conduce a una mezcla de este compuesto con el derivado **C15**, como se verá en la síntesis de este último.

Método B: Se adicionan gota a gota 58 mg de $\text{NaO}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\cdot 2\text{THF}$ (0.29 mmol) disueltos en 10 mL de THF sobre 165 mg (0.29 mmol) de **C6** disueltos en 10 mL de THF a $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante 30 minutos. Se evapora el disolvente bajo presión reducida obteniendo residuo sólido de color amarillo y se extrae con 20 mL de

hexano. El residuo se puede recristaliza en hexano a -30 °C obteniendo **C2** como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 131 mg, 63%).

Análisis elemental para C₄₂H₅₈N₂OPd:

calculado	% C 70.72	% H 8.20	% N 3.93
obtenido	% C 70.26	% H 7.88	% N 3.78

La síntesis de C3 Ni(η^3 -C₃H₅)[O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]NHC(Me,Me)

Método A: Se adiciona lentamente una disolución de 106 mg de NHC(Me,Me) (0.86 mmol) disuelto en 10 mL de Et₂O sobre 238 mg (0.43 mmol) Ni(η^3 -C₃H₅)[O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]₂ disueltos en 20 mL de Et₂O a -50 °C. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante una hora. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color anaranjado que se obtiene se extrae con 30 mL de hexano. El residuo se puede recristaliza en (Me₃Si)₂O a -10 °C obteniendo **C3** como un sólido cristalino de color anaranjado. (Rdto: 160 mg, 91%).

Método B: Se adicionan 84 mg de NaO(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)·2THF (0.42 mmol) disueltos en 10 mL de THF sobre 110 mg (0.42 mmol) de **C7** disueltos en 10 mL de THF a -40 °C. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante 30 minutos. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color anaranjado que se obtiene se extrae con 30 mL de hexano. El residuo se puede recristaliza en (Me₃Si)₂O a -10 °C obteniendo **C3** como un sólido cristalino de color anaranjado. (Rdto: 115 mg, 69%).

Análisis elemental para C₂₂H₃₄N₂NiO:

calculado	% C 65.86	% H 8.54	% N 6.98
obtenido	% C 65.80	% H 8.45	% N 6.94

La síntesis de C4 Pd(η^3 -C₃H₅)[O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]NHC(Me,Me)

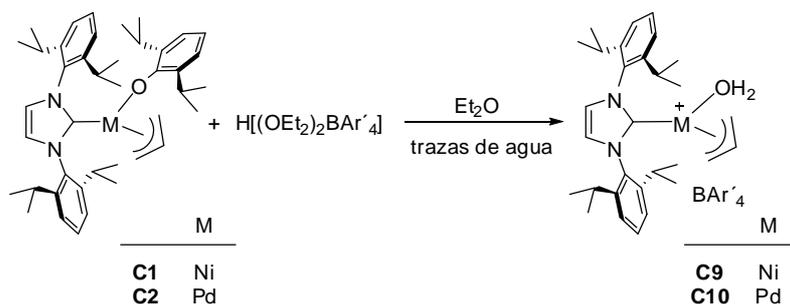
Método A: Se adiciona lentamente una disolución de 124 mg de NHC(Me,Me) (1 mmol) disueltos en 30 mL de Et₂O sobre 324 mg (0.5 mmol) de [Pd(η^3 -C₃H₅)O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]₂ disueltos en 30 mL de Et₂O a -40 °C. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante 15 minutos. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color amarillo que se obtiene se extrae con 60 mL de hexano. El residuo se puede recristalizar en hexano a -30 °C obteniendo **C4** como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 235 mg, 52%).

Método B: Se adicionan 69 mg de NaO(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-2THF (0.2 mmol) disueltos en 10 mL de THF sobre 61 mg (0.2 mmol) de **C7** disueltos en 5 mL de THF a -40 °C. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante 30 minutos. Se toma un alícuota y se comprueba por RMN de ¹H que se ha formado **2**. Se añaden 24 mg (0.2 mmol) de NHC(Me,Me) disueltos en 5 mL de THF a -30 °C y se agita la mezcla durante tras 30 minutos dejando que alcance la temperatura ambiente. El espectro de RMN de ¹H de una alícuota muestra a **C4** como único producto. A partir de este momento, la purificación se realiza de la manera indicada en el método A.

Análisis elemental para C₂₂H₃₄N₂OPd:

calculado	% C 58.86	% H 7.63	% N 6.24
obtenido	% C 59.16	% H 7.25	% N 6.14

7.3.- La síntesis de los acuocomplejos.



La síntesis de C9 [Ni(η^3 -C₃H₅)(H₂O)NHC(ⁱPr)]BAR'₄

Se adicionan 20 mL de éter dietílico sobre una mezcla sólida de 598 mg (0.9 mmol) de **C5** y 911 mg (0.9 mmol) de H(Et₂O)₂BAR'₄ a -40 °C. Tras 30 minutos a esa temperatura se elimina el disolvente bajo presión reducida. Se lava el residuo sólido de color amarillo con 2x 10 mL de hexano. (Rdto: 1.17 g, 95%).

Análisis elemental para C₆₄H₅₅BF₂₄N₂NiO:

calculado	% C 54.37	% H 4.05	% N 2.05
obtenido	% C 54.19	% H 4.12	% N 1.82

IR (nujol, cm⁻¹): $\nu_{\text{as HO-H}} = 3608$, $\nu_{\text{HO-H}} = 3583$, $\delta_{\text{HOH}} = 1611$.

Espectro de masas (IES) desde tolueno para C₃₀H₄₅N₂ONi⁺:

m/z= 487.1	M ⁺ - H ₂ O
m/z= 389.2	NHC(ⁱ Pr)H

La síntesis de C10 [Pd(η^3 -C₃H₅)(H₂O)NHC(ⁱPr)]BAR'₄

Se adicionan 237 mg (0.23 mmol) de H(Et₂O)₂BAR'₄ disueltos en 10 mL de éter dietílico sobre 167 mg (0.23 mmol) de **C6** sólido, enfriado a -40 °C. Se deja reaccionar una hora a esa temperatura. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y se lava el residuo sólido de color amarillo que se obtiene con 2x10 mL de hexano. (Rdto: 283 mg, 87%).

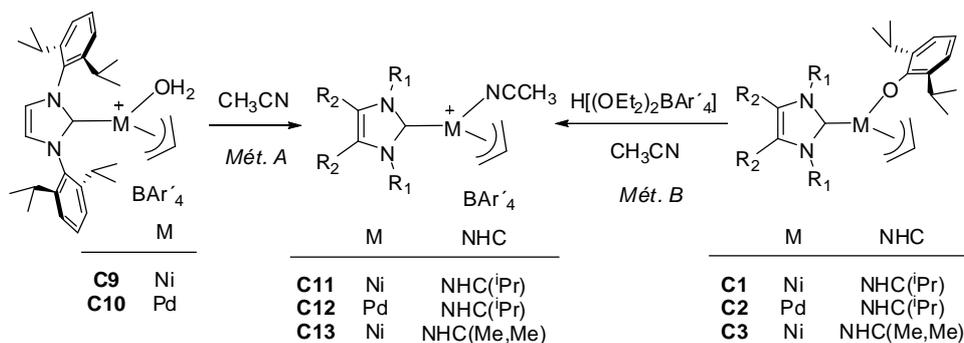
IR (nujol, cm^{-1}): $\nu_{\text{as HO-H}} = 3610$, $\nu_{\text{HO-H}} = 3584$, $\delta_{\text{HOH}} = 1610$.

Espectro de masas (IES) desde tolueno para $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{OPd}^+$:

$m/z = 535.23$ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$

$m/z = 387.3$ $\text{NHC}(\text{iPr})\text{H}$

7.4.- La síntesis de los aductos de acetonitrilo.



La síntesis de **C11** $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)\text{NHC}(\text{iPr})]\text{BAR}'_4$

Método A: Se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de **C9** en 5 mL de CH_3CN y se agita la disolución a la temperatura ambiente durante 15 minutos. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y se obtiene **C11** como un residuo sólido de color amarillo. (Rdto: 20 mg, 98%).

Método B: Se adicionan 202 mg de $\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BAR}'_4$ (0.2 mmol) disueltos en 5 mL de CH_3CN sobre 133 mg (0.2 mmol) de **C5** disueltos en 30 mL de CH_3CN , a -40°C . El color anaranjado de la disolución se torna amarillo. Se agita la mezcla durante 1 hora, permitiendo que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido de color amarillo se lava con 2×10 mL de hexano. El producto se recristaliza desde CH_3CN a -30°C , obteniéndose como un sólido cristalino de color amarillo. (Rdto: 278 mg, 50%.)

Análisis elemental para C₆₄H₅₆BF₂₄N₃Ni:

calculado	% C 55.20	% H 4.05	% N 3.02
obtenido	% C 55.22	% H 4.05	% N 3.12

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N≡C} = 2318.

Espectro de masas (IES) desde CH₃CN para C₃₂H₄₄N₃Ni⁺:

m/z = 487.1	M ⁺ - CH ₃ CN
m/z = 389.2	NHC(ⁱ Pr)H

La síntesis de C12 [Pd(η³-C₃H₅)(NCCH₃)NHC(ⁱPr)]BAr'₄¹⁷³

Método A: Se disuelven 20 mg (0.014 mmol) de **C10** en 5 mL de CH₃CN y se agita la disolución a la temperatura ambiente durante 15 minutos. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y se obtiene **C12** como un sólido incoloro. (Rdto: 20 mg, 98%).

Método B: Se adicionan 202 mg de H(Et₂O)₂BAr'₄ (0.2 mmol) disueltos en 10 mL CH₃CN sobre una disolución de 143 mg (0.2 mmol) de **C6** en 20 mL de CH₃CN, que se agita a -30 °C. El color de la disolución vira a una tonalidad amarilla más clara. Se agita la mezcla durante 30 minutos, permitiendo que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo de color pálido se lava con 10 mL de hexano, y se recristaliza desde una mezcla Et₂O:hexano 2:1 a -10 °C. El complejo **C12** se obtiene como un sólido cristalino incoloro. (Rdto: 161 mg, 55%).

Análisis elemental para C₆₄H₅₆BF₂₄N₃Pd:

calculado	% C 53.37	% H 3.92	% N 2.92
obtenido	% C 53.37	% H 3.79	% N 2.82

IR (nujol, cm⁻¹): ν_{N≡C} = 2317.

¹⁷³ El método sintético y el contraanión son distintos (PF₆⁻ y BF₄⁻): Viciu, M. S.; Zinn, F. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, 22, 3175.

Espectro de masas (IES) desde CH₃CN para C₃₂H₄₄N₃Pd⁺:

$$m/z = 535.3 \quad M^+ - \text{CH}_3\text{CN}$$

La síntesis de C13 [Ni(η^3 -C₃H₅)(NCCH₃)NHC(Me,Me)]BAr'₄

Se adicionan 280 mg de H(Et₂O)₂BAr'₄ (0.25 mmol) disueltos en 5 mL CH₃CN sobre 251 mg (0.25 mmol) de **C7** disueltos en 10 mL de CH₃CN a -40 °C. Se agita la mezcla dejando que alcance la temperatura ambiente durante 1 hora. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo amarillo que se obtiene se lava con 20 mL de hexano. Se recristaliza en tolueno a -30 °C obteniendo **C13** como un sólido cristalino de color amarillo en forma de agujas. (Rdto: 140 mg, 50%).

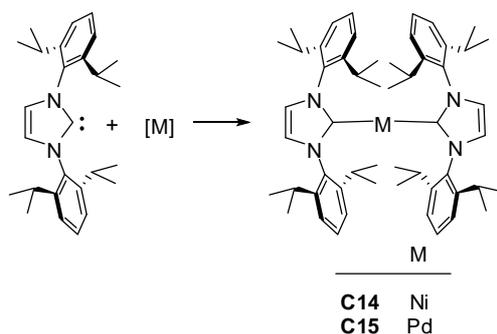
Análisis elemental para C₄₄H₃₂BF₂₄N₃Ni:

calculado % C 46.84 % H 2.86 % N 3.72

obtenido % C 46.50 % H 2.53 % N 3.57

IR (nujol, cm⁻¹): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 2321$.

7.5.- La síntesis de los derivados biscarbena.



La síntesis de C14 $[\text{NHC(iPr)}]_2\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^{174}$

Se adiciona una disolución de de NHC(iPr) (388 mg, 1mmol) en 20 mL de Et₂O sobre 137 mg (1 mmol) de Ni(COD)₂ a -40 °C. Se retira el baño refrigerante y se agita la mezcla durante una hora. Se evapora el disolvente bajo presión reducida obteniendo un residuo azul oscuro que se extrae con 80 mL de hexano y se filtra. El producto cristaliza desde hexano a -30 °C formando agujas de color azul. (Rdto: 584 mg, 70%).

RMN de ¹H (C₆D₆, δ en ppm, J en Hz): 1.15 (d, 24H, ³J_{HH}= 7, MeMeCH), 1.23 (d, 24H, ³J_{HH}= 7, MeMeCH), 2.95 (h, 8H, ³J_{HH}= 7, MeMeCH), 6.26 (s, HC=CH), 7.17 (d, 8H, mCH_{ar}), 7.27 (t solapado, 4H, pCH_{ar}).

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, δ en ppm, J en Hz): 23.8 (s, MeMeCH), 24.9 (s, MeMeCH), 29.3 MeMeCH), 113.1 (s, HC=CH), 123.8 (s, mCH_{ar}), 129.8 (s, pCH_{ar}), 139.1 (s, ipsoCH_{ar}), 147.9 (s, oCH_{ar}), 220.6 (s, NCN).

¹⁷⁴ Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387.

La síntesis de C15 $[\text{NHC}(\text{iPr})]_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^{175}$

Se adiciona una disolución de 466 mg de NHC(iPr) (1.2 mmol) en 20 mL de Et₂O sobre 389 mg (0.6 mmol) de $\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{O}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\}$ disueltos en 20 mL de Et₂O a -40 °C. Se agita la mezcla durante una hora, permitiendo que alcance la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo sólido, de color anaranjado, se extrae con 80 mL de hexano. La recristalización del sólido desde hexano a -30 °C proporciona cristales de **C6** (de color amarillo) y **C15** (de color anaranjado).

RMN de ¹H (C₆D₆, δ en ppm, J en Hz): 1.11 (d, 24H, ³J_{HH}= 7, MeMeCH), 1.20 (d, 24H, ³J_{HH}= 7, MeMeCH), 2.86 (h, 8H, ³J_{HH}= 7, MeMeCH), 6.26 (s, HC=CH), 7.08 (d, 8H, mCH_{ar}), 7.23 (t, 4H, pCH_{ar}).

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, δ en ppm, J en Hz): 23.7 (s, MeMeCH), 24.8 (s, MeMeCH), 28.3 MeMeCH), 120.8 (s, HC=CH), 123 (s, mCH_{ar}), 128.2 (s, pCH_{ar}), 138.7 (s, ipsoCH_{ar}), 145.7 (s, oCH_{ar}), 198.8 (s, NCN).

¹⁷⁵ Arentsen, K.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Herring, A. P.; Hitchcock, P. B. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 3511.

7.6. Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

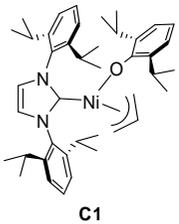
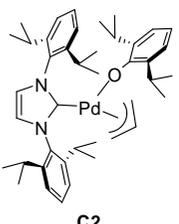
Compuestos	^1H				
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	OAr	N—R _l	HC=CH
 <p>C1</p>	0.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12$, <i>anti</i>) 1.5 (da, 1, $^3J_{\text{HH}}=6\text{H}$, <i>syn</i>) 2.26 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 2.44 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>syn</i>)	4.87 (m, 1H)	1.4 (m, 12H, <i>Me</i>) 2.92 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 3.6 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 6.86 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH_{ar}</i>) 7.17 (m, 8H, <i>CH_{ar}</i>)	1.01 (m, 12H, <i>Me</i>) 1.26 (m, 12H, <i>Me</i>) 7.17 (m, 8H, <i>CH_{ar}</i>)	6.37 (s, 2H)
 <p>C2</p>	1.11* (<i>anti</i>) 2.11 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>syn</i>) 2.64 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8$, <i>syn</i>) 2.75 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, <i>anti</i>)	4.64 (m, 1H)	1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.16 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 1.38 (da, 12H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 2.86 (ha, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 3.46 (ha, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 6.86 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>pCH_{ar}</i>)	1.08 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 1.27 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 1.31 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 2.96 (h, 2H, $^2J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 3.25 (ma, 2H, <i>CH</i>) 7.07 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=5$, <i>mCH_{ar}</i>) 7.22 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>pCH_{ar}</i>)	6.44 (s, 2H)

Tabla 3. Los datos de RMN de **C1** y **C2**, registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

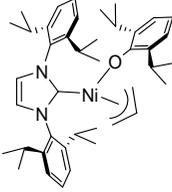
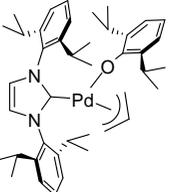
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	OAr	N—R _I	HC=CH	NCN
 <p>C1</p>	37.3 69.6	108.4	22.7 (Me) 24.8 (Me) 25.2 (Me) 25.7 (Me) 25.9 (CH) 123.6 (mCH _{ar}) 123.9 (mCH _{ar}) 129.7 (pCH _{ar}) 136.0 (oC _{ar}) 137.3 (oC _{ar}) 145.5 (ipsoCH _{ar})	22.8 (Me) 23.8 (Me) 24.2 (CH) 25.0 (CH) 114.6 (pCH _{ar}) 122.3 (mCH _{ar}) 122.4 (mCH _{ar}) 137.7 (C _{ar}) 145.9 (oC _{ar}) 170.1 (ipsoCH _{ar})	124.3	185.1
 <p>C2</p>	41.2 75.8	113.6	23.6 (Me) 25.1 (Me) 24.8 (Me) 24.0 (CH) 25.6 (CH) 114.0 (pCH _{ar}) 122.1 (mCH _{ar}) 122.3 (mCH _{ar}) 136.9 (oC _{ar}) 145.6 (oC _{ar}) 171.8 (ipsoCH _{ar})	22.8 (Me) 24.7 (Me) 28.6 (CH) 123.8 (mCH _{ar}) 123.9 (mCH _{ar}) 129.7 (pCH _{ar}) 135.8 (oC _{ar}) 136.9 (oC _{ar}) 145.4 (ipsoCH _{ar})	123.8	185.5

Tabla 4. Los datos de RMN de **C1** y **C2**, registrados en C₆D₆. δ en ppm y *J* en Hz.

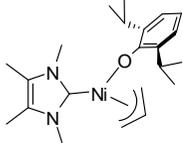
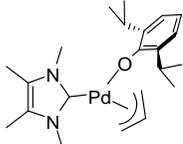
Compuestos	^1H				
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	OAr	N—R ₁	MeC=CMe
 <p>C3</p>	1.20 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12$, <i>anti</i>) 1.67 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>syn</i>) 2.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 2.86 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>syn</i>)	5.20 (h, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$)	1.52 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 1.59 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 4.47 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 6.99 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8$, <i>pCH_{ar}</i>) 7.32 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>mCH_{ar}</i>)	3.55 (s, 6H)	1.28 (s, 6H)
 <p>C4</p>	1.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12$, <i>anti</i>) 2.61 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>syn</i>) 3.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 3.40 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>syn</i>)	5.02 (m, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6$)	1.53 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.55 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 4.23 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>pCH_{ar}</i>) 7.33 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>mCH_{ar}</i>)	3.30 (s, 6H)	1.29 (s, 6H)

Tabla 5. Los datos de RMN de **C3** y **C4**, registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

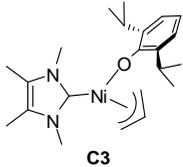
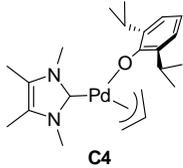
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	OAr	N—R ₁	MeC=CMe	NCN
 <p>C3</p>	36.4 66.1	107.5	23.6 (Me) 23.8 (Me) 27.4 (CH) 114.3 (<i>p</i> CH _{ar}) 122.3 (<i>m</i> CH _{ar}) 136.9 (<i>o</i> C _{ar}) 169.5 (<i>ipso</i> CH _{ar})	33.7	7.9 (CH ₃ C) 124.4 (CH ₃ C)	179.3
 <p>C4</p>	40.0 72.3	114.5	23.5 (Me) 23.6 (Me) 27.8 (CH) 113.3 (<i>p</i> CH _{ar}) 122 (<i>m</i> CH _{ar}) 137.5 (<i>o</i> C _{ar}) 171.1 (<i>ipso</i> CH _{ar})	35.3 (s)	9.5 (CH ₃ C) 124.8 (CH ₃ C)	177.4

Tabla 6. Los datos de RMN de **C3** y **C4**, registrados en C₆D₆. δ en ppm y *J* en Hz.

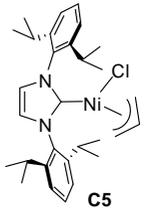
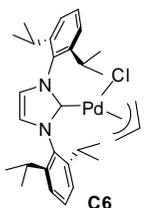
Compuestos	^1H			
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{HC}=\text{CH}$
 <p>C5</p>	0.96* (d, <i>anti</i>) 2.26 (sa, 1H, <i>syn</i>) 2.43 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 3.32* (d, <i>syn</i>)	4.53 (ma, 1H)	1.03 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.39 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.48 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 2.94 (ha, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>CH</i>) 3.39 (ha, 4H, <i>CH</i>) 7.19 (m, 3H, <i>CH_{ar}</i>)	6.61 (s, 2H)
 <p>C6</p>	1.57 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=9$, <i>syn</i>) 2.71 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, <i>anti</i>) 2.43 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 3.77 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>syn</i>)	4.85 (ma, 1H)	1.08 (da, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.13 (da, 6H, $^3J_{\text{HH}}=5$, <i>Me</i>) 1.35 (sa, 12H, <i>Me</i>) 2.83 (ma, 2H, <i>CH</i>) 3.01 (ma, <i>CH</i>) 7.30 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8$, <i>mCH_{ar}</i>) 7.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8$, <i>pCH_{ar}</i>)	7.19 (s, 2H)

Tabla 7. Los datos de RMN de **C5**, registrado en C_6D_6 , y **C6**, registrado en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

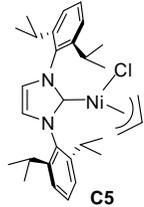
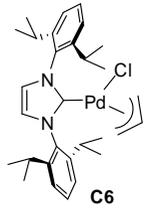
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-R_f$	$\text{HC}=\text{CH}$	NCN
 <p>C5</p>	43.4 69.8	107.3	22.6 (<i>Me</i>) 25.8 (<i>Me</i>) 26.2 (<i>Me</i>) 28.5 (<i>CH</i>) 123.7 (<i>mCH</i> _{ar}) 123.8 (<i>mCH</i> _{ar}) 129.9 (<i>pCH</i> _{ar}) 136.1 (<i>ipsoCH</i> _{ar}) 146.4 (<i>oC</i> _{ar})	124.1	188.4
 <p>C6</p>	50.3 71.7	114.5	22.9 (<i>Me</i>) 23 (<i>Me</i>) 25.8 (<i>Me</i>) 26.6 (<i>Me</i>) 28.9 (<i>CH</i>) 124.6 (<i>mCH</i> _{ar}) 130.1 (<i>pCH</i> _{ar}) 136.3 (<i>ipsoCH</i> _{ar}) 146.5 (<i>oC</i> _{ar})	124.1	186.1

Tabla 8. Los datos de RMN de **C5**, registrado en C_6D_6 , y **C6**, registrado en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

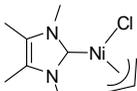
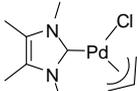
Compuestos	^1H			
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{MeC}=\text{CMe}$
 <p>C7</p>	1.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, anti) 2.62 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, syn) 2.96 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, anti) 3.82 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, syn)	5.14 (h, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$)	3.19 (sa, 3H) 3.64 (sa, 3H)	1.31 (s, 6H)
 <p>C8</p>	2.42 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=11$, anti) 3.20 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, anti) 3.43 (sa, 1H, syn) 4.13 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6$, syn)	5.36 (m, 1H)	3.67 (s, 6H)	2.10 (s, 6H)

Tabla 9. Los datos de RMN de **C7**, registrado en C_6D_6 , y **C8**, registrado en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

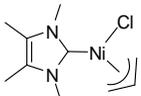
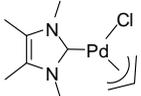
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{MeC}=\text{CMe}$	NCN
 C7	42.1 67.8	107.2	34.1	7.9 (MeC) 124.7 (MeC)	178.4
 C8	47.6 71.8	114.9	35.5	9.2 (MeC) 127.7 (MeC)	176.5

Tabla 10. Los datos de RMN de **C7**, registrado en C_6D_6 , y **C8**, registrado en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

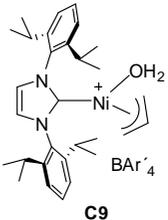
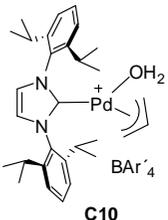
Compuestos	^1H				
	H_2O	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{HC}=\text{CH}$
 <p>C9</p>	2.15 (sa, 2H)	0.91 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, <i>anti</i>) 2.50* (ma, <i>anti</i>) 2.98 (sa, 1H, <i>syn</i>) 3.49 (sa, 1H, <i>syn</i>)	5.14 (m, 1H)	1.14* (d, <i>Me</i>) 1.16* (d, <i>Me</i>) 1.32 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.46 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 2.48 (m, 2H, <i>CH</i>) 2.75 (m, 2H, <i>CH</i>) 7.41 (m, 4H, CH_{ar}) 7.58 (m, 2H, CH_{ar})	7.25 (s, 2H)
 <p>C10</p>	2.08 (sa, 2H)	1.81 (sa, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 3.07 (sa, 1H, <i>syn</i>) 3.22 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 4.28 (sa, 1H, <i>syn</i>)	5.19 (ma, 1H)	1.13 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.20 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.30 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 2.51 (ha, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>CH</i>) 3.43 (ma, 2H, <i>CH</i>) 7.56* (t, $p\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.36 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$)	7.33 (da, 2H)

Tabla 11. Los datos de RMN de **C9**, registrado en CD_2Cl_2 a -20°C , y **C10**, registrado en CD_2Cl_2 a -30°C . δ en ppm y J en Hz.

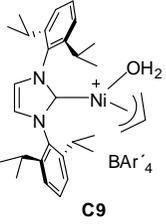
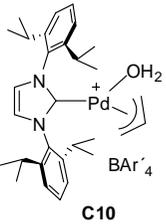
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{HC}=\text{CH}$	NCN
 <p>C9</p>	43.2 69.9	114.9	23.1 (<i>Me</i>) 23.4 (<i>Me</i>) 25.7 (<i>Me</i>) 26.4 (<i>Me</i>) 29.1 (<i>CH</i>) 29.3 (<i>CH</i>) 125.5 (<i>mCH</i> _{ar}) 125.6 (<i>mCH</i> _{ar}) 131.6 (<i>pCH</i> _{ar}) 134.2 (<i>ipsoCH</i> _{ar}) 145.5 (<i>C</i> _{ar}) 145.8 (<i>oC</i> _{ar})	125.3	176.6
 <p>C10</p>	52.3 67.0	118.7	23 (<i>Me</i>) 23.4 (<i>Me</i>) 25.6 (<i>Me</i>) 26.5 (<i>Me</i>) 27.2 (<i>CH</i>) 29.1 (<i>CH</i>) 29.5 (<i>CH</i>) 125 (<i>mCH</i> _{ar}) 125.3 (<i>mCH</i> _{ar}) 131.4 (<i>pCH</i> _{ar}) 134.4 (<i>ipsoCH</i> _{ar}) 145.9 (<i>oC</i> _{ar}) 145.6 (<i>oC</i> _{ar})	124.9	178.4

Tabla 12. Los datos de RMN de **C9**, registrado en CD_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, y **C10**, registrado en CD_2Cl_2 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. δ en ppm y J en Hz.

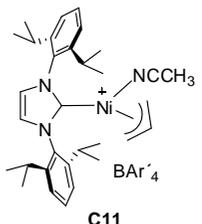
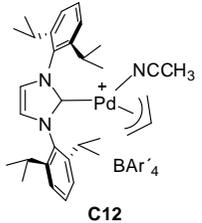
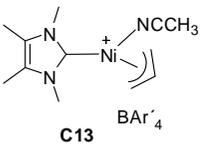
Compuestos	^1H				
	CH_3CN	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$
 <p>C11</p>	1.98 (s, 3H)	1.32* (d, <i>anti</i>) 2.58 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12$, <i>syn</i>) 2.68 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=5$, <i>syn</i>) 3.61 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>syn</i>)	4.97 (m, 1H)	1.18 (sa, 12H, <i>Me</i>) 1.33 (da, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 1.40 (da, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>Me</i>) 2.6 (ma, 2H, <i>CH</i>) 2.79 (ma, 2H, <i>CH</i>) 7.37 (d, 4H, CH_{ar}) 7.53* (t, $p\text{CH}_{\text{ar}}$)	7.28 (s, 2H)
 <p>C12</p>	2.87 (sa)	1.88 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12$, <i>anti</i>) 3.13 (sa, 1H, <i>syn</i>) 3.18 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=14$, <i>anti</i>) 4.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7$, <i>syn</i>)	5.31 (m, 1H)	1.16 (da, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.21 (da, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 1.35 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6$, <i>Me</i>) 2.77 (ma, 2H, <i>CH</i>) 2.87 (ma, 2H, <i>CH</i>) 7.45 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8$, $m\text{CH}_{\text{ar}}$) 7.59 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8$, $p\text{CH}_{\text{ar}}$)	7.89 (s, 2H)
 <p>C13</p>	2.20 (s, 3H)	2.04* (d, <i>anti</i>) 2.88* (d, <i>syn</i>) 2.91* (s, <i>anti</i>) 3.94 (da, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8$, <i>syn</i>)	5.42 (m, 1H)	3.71 (sa, 6H)	2.07 (s, 6H)

Tabla 13. Los datos de RMN de **C11** y **C13**, registrados en CD_2Cl_2 , y **C12**, registrado en $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$. δ en ppm y J en Hz.

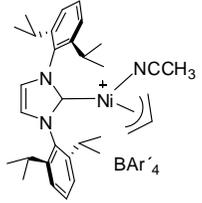
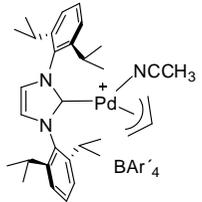
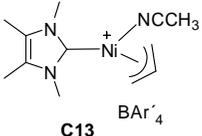
Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	CH_3CN	CH_2CHCH_2	CH_2CHCH_2	$\text{N}-\text{R}_1$	$\text{R}_2\text{C}=\text{C R}_2$	NCN
 <p>C11</p>	3.9 (CH_3) 124.4 (CN)	51.9 72.9	114.6	22.9 (<i>Me</i>) 25.8 (<i>Me</i>) 26 (<i>Me</i>) 29.1 (<i>CH</i>) 124.8 (<i>mCH</i> _{ar}) 131.1 (<i>pCH</i> _{ar}) 134.9 (<i>ipsoCH</i> _{ar}) 145.7 (<i>oC</i> _{ar})	125.9	178.3
 <p>C12</p>	2.7 (CH_3) 124.8 (CN)	51.2 77.3	119.2	23.1 (<i>Me</i>) 25.4 (<i>CH</i>) 25.9 (<i>CH</i>) 125.1 (<i>mCH</i> _{ar}) 131.4 (<i>pCH</i> _{ar}) 136.4 (<i>ipsoCH</i> _{ar}) 146.5 (<i>oC</i> _{ar})	126.5	179.8
 <p>C13</p>	3.7 (CH_3) 128.2 (CN)	50.3 70.5	113.9	34.8	8.8 (CH_3C) 127.3 (CH_3C)	171

Tabla 14. Los datos de RMN de **C11** y **C13**, registrados en CD_2Cl_2 , y **C12**, registrado en $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$. δ en ppm y J en Hz.

7.7.- Las reacciones de polimerización y copolimerización de olefinas.

7.7.1. Las reacciones de polimerización de etileno.

Una disolución del catalizador en el volumen de tolueno necesario se introduce en un reactor de acero bajo atmósfera de argón. El reactor se sitúa en un baño de aceite termostatzado y se conecta al sistema de presión. Una vez estabilizada la temperatura, se presuriza con etileno a la presión de trabajo y se agita la mezcla durante una hora, registrando de manera continua el consumo de etileno. Una vez acabada la reacción, se despresuriza el sistema. La disolución se destila trampa a trampa, para así evitar que se volatilicen los oligómeros de bajo peso molecular, y el residuo sólido se separa y se pesa. Al destilado se le añade una referencia interna y se analiza por cromatografía de gases.

7.7.2. Las reacciones de polimerización de butadieno.

Un reactor de paredes de vidrio, al que previamente se le ha realizado vacío, se conecta a una bala de butadieno y se enfría su parte inferior para que el gas condense en fase líquida. Al alcanzar un volumen previamente determinado, se desconecta el reactor y se introduce el volumen adecuado de disolvente (tolueno), previamente desoxigenado. Se retira el baño refrigerante, y se sustituye por otro a la temperatura de trabajo. La mezcla se agita durante un tiempo para permitir que se alcance el equilibrio térmico. En este momento, se introduce una disolución de catalizador en tolueno (1 mL), a través del septum. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la disolución se destila de trampa a trampa. El residuo se lava con hexano y se seca bajo vacío a 60 °C durante una noche. El análisis del destilado por cromatografía de gases indica la composición de oligómeros volátiles.

7.7.3. Las reacciones de polimerización de estireno.

En un tubo de vidrio cerrado con una válvula de teflón, se mezclan los volúmenes necesarios de estireno y de disolvente. Se termostatiza la mezcla a la temperatura de trabajo y se introduce el catalizador disuelto en 1 mL de tolueno. La mezcla se agita durante cinco horas, retirando muestras de manera periódica para su análisis cromatográfico. Al término de la reacción, se añade etanol a la mezcla de reacción. Cuando se emplea el catalizador **C9**, esta operación conduce a la formación de un precipitado sólido, que se separa por filtración, y que se lava con hexano. Por el contrario, en el caso complejo **C13** no produce precipitado, por lo que se elimina el disolvente bajo presión reducida y se redissuelve el aceite resultante en hexano. La disolución se vuelve a llevar a sequedad, y esta operación se repite dos veces con objeto de eliminar posibles restos de estireno. Los productos sólidos o líquidos se secan bajo vacío a 60 °C durante una noche.

7.7.4. Las reacciones de copolimerización de dos monómeros.

Las reacciones de copolimerización de etileno/estireno y etileno/acrilato de metilo se realizan del mismo modo que se llevan a cabo las reacciones de oligomerización de etileno a baja presión descritas en el Capítulo I. Las reacciones de copolimerización de etileno/estireno y etileno/acrilato de metilo han sido realizadas en un reactor de vidrio, del mismo modo que las reacciones de oligomerización de etileno descritas anteriormente, salvo que en este caso se añade la cantidad adecuada de acrilato de metilo.

8. Las Conclusiones

- 1.- En este Capítulo II se ha presentado una nueva ruta de síntesis de complejos catiónicos alílicos de Ni(II) y Pd(II) estabilizados por ligandos carbeno N-heterocíclico. Ésta consiste en la protonación de complejos carbeno-arylóxido con un ácido cuyo contraanión presenta una escasa capacidad de coordinación.
- 2.- Los complejos carbeno-arylóxido de níquel **C1** y **C3**, y el de paladio **C4** se preparan fácilmente por reacción del ligando NHC los complejos binucleares $\{M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{O}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}_2$ (M= Ni, **1**, Pd, **2**), con buenos rendimientos. Sin embargo, el derivado de paladio **C2** se prepara de manera ventajosa a través de un procedimiento alternativo que implica la reacción del complejo colorado $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{NHC}(\text{iPr}))]$ con $\text{NaO}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Este último procedimiento es igualmente válido para la preparación de los complejos de níquel anteriormente mencionados.
- 3.- La protonación de los complejos carbeno-arylóxido de níquel y paladio **C1** y **C2**, que contienen el voluminoso ligando carbeno N,N'-dimetil-3,4-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno $[\text{NHC}(\text{iPr})]$ con el ácido prótico $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAr}'_4$ en éter dietílico conduce a los aquocomplejos catiónicos **C9** y **C10**, que presentan una baja estabilidad. Por el contrario, no se han podido aislar los derivados análogos de

N,N'-dimetil-3,4-dimetilimidazol-2-ilideno [NHC(Me,Me)], los cuales son aún menos estables.

- 4.- Debido a la baja estabilidad de los anteriores complejos aquo, se han preparado los aductos de acetonitrilo **C11** y **C12** siguiendo un procedimiento análogo. Esta metodología ha permitido aislar también el correspondiente complejo de catiónico de paladio **C13**, que contiene los ligandos [NHC(Me,Me)] y acetonitrilo.
- 5.- Los complejos **C9**, **C10** y **C13** se han ensayado como catalizadores en la oligomerización o polimerización de etileno. Ambos complejos de Ni producen una mezcla de oligómeros y de polietileno de bajo peso molecular. Los catalizadores **C9** y **C10** se desactivan transformándose en los complejos de carbeno $M^0(NHC)_2$, los cuales han sido identificados en la mezcla de reacción.
- 6.- Los complejos de níquel **C9** y **C13** son activos en la polimerización de butadieno. Los polímeros obtenidos en ambos casos son indistinguibles, lo que sugiere que formación de la especie activa podría involucrar la pérdida del ligando NHC.
- 7.- Los dos complejos anteriores catalizan la transformación del estireno en poliestireno atáctico, y en una mezcla de oligómeros con distribución Schulz-Flory en la que predomina el dímero, respectivamente. El seguimiento de la velocidad de ambos procesos mediante cromatografía de gases sugiere en ambos casos una ley cinética de primer orden en la concentración del monómero.
- 8.- Las actividades catalíticas relativamente reducidas que presentan estos complejos sugieren que el ligando NHC, muy básico, contribuye a disminuir el carácter electrófilo del centro metálico. El tamaño del ligando ejerce una influencia similar a la que se observa en otros sistemas catalíticos, de manera que el más voluminoso [NHC(iPr)] da lugar a los productos de mayor peso molecular.