



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**Ligandos 2,6-bis(imino)piridina:
Síntesis y reactividad de nuevos
derivados organometálicos**

John Jairo Sandoval Valencia

Tesis Doctoral

Sevilla, 2016



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Tesis Doctoral

**Ligandos 2,6-bis(imino)piridina:
Síntesis y reactividad de nuevos
derivados organometálicos**

John Jairo Sandoval Valencia

Sevilla, 2016



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

**Instituto de Investigaciones Químicas
Departamento de Química Inorgánica**

**Ligandos 2,6-bis(imino)piridina:
Síntesis y reactividad de nuevos
derivados organometálicos**

**John Jairo Sandoval Valencia
Sevilla, 2016**



**Ligandos 2,6-bis(imino)piridina: Síntesis y
reactividad de nuevos derivados
organometálicos**

**Memoria presentada por el licenciado
John J. Sandoval Valencia
para optar al Título de Doctor en Química
Sevilla, 2016**

Fdo. John Jairo Sandoval Valencia

Los directores:

**Fdo: Dr. Juan Cámpora Pérez
Investigador Científico (CSIC)**

**Fdo: Dra. Pilar Palma Ramírez
Investigador Científico (CSIC)**

**Fdo: Dr. Antonio Rodríguez Delgado
Profesor Titular (Universidad de Sevilla)**

A mi madre Myriam Valencia
A mi hermana Luz Ayda Sandoval
A mi amore Vanessa S. García

Índice

ÍNDICE

	Pág.
Abreviaturas	3
Consideraciones generales	9
Índice de compuestos	15
I INTRODUCCIÓN	19
I.1 Antecedentes: los ligandos BIP en Química de la Coordinación y Catálisis.....	21
I.2 Reactividad de los complejos $[MX_n(BIP)]$ (M = metal de transición) con reactivos alquilantes organolíticos, organomagnesianos u organoalumínicos.....	27
I.3 Reacciones de los alquilos de elementos principales con los ligandos BIP.....	41
I.4 Reacciones de los complejos alquílicos de los elementos de transición con ligandos BIP.....	49
I.5 Mecanismos de la migración de grupos alquilo y dimerización en los complejos con ligandos BIP.....	56
I.6 Transferencia de los sistemas BIP modificados.....	63
I.7 Aplicaciones de los ligandos BIP en procesos de polimerización ROP de ésteres cíclicos.....	68
II RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
II.1 Funcionalización de los ligandos BIP voluminosos con reactivos dialquílmanganosos.....	81
II.1.1 Transferencia de grupos alquilo en sistemas BIP con sustituyentes arílicos disustituidos en <i>orto</i> : alquilación selectiva del anillo de piridina.....	82

II.1.2	Transferencia de grupos alquilo en sistemas BIP con sustituyentes arílicos monosustituidos en <i>orto</i> : Doble migración.....	90
II.1.3	Dimerización de los ligandos BIP: Síntesis de complejos bimetálicos.....	101
II.2	Reacciones de los ligandos BIP con reactivos diorganocíncicos y diorganomagnesianos.....	128
II.2.1	Reacciones de los ligandos BIP con dialquilos de cinc.....	129
II.2.2	Complejos organomagnesianos neutros con ligandos BIP alquilados en el anillo de piridina.....	145
II.3	Síntesis y reactividad de los alquilcomplejos catiónicos de cinc con ligandos BIP.....	165
II.4	Polimerización de ϵ-caprolactona con los complejos alquílicos de cinc 4 y 9.....	181
II.4.1	Polimerización de ϵ -caprolactona con complejos alquílicos neutros.....	182
II.4.2	Polimerización de ϵ -caprolactona con alquilos catiónicos.....	188
II.4.3	Mecanismo de la reacción de polimerización.....	194
III	PARTE EXPERIMENTAL.....	203
III.1	Consideraciones generales.....	205
III.2	Productos de Partida.....	208
III.2.1	Productos de Partida Comerciales.....	208
III.2.2	Productos de Partida No Comerciales.....	209

III.3	Funcionalización de ligandos BIP voluminosos con reactivos dialquilmanganosos.....	210
III.3.1	Alquilación selectiva del anillo de piridina.....	210
III.3.2	Doble migración de alquilo.....	218
III.3.3	Dimerización de los ligandos. Síntesis de nuevos complejos bimetalicos.....	227
III.4	Reacciones de los ligandos BIP con reactivos diorganocíclicos y diorganomagnesianos.....	237
III.4.1	Reacción de los ligandos BIP con compuestos diorganocíclicos.....	237
III.4.2	Complejos organomagnesianos neutros con ligandos BIP.....	245
III.5	Síntesis y reactividad de alquilcomplejos catiónicos de cinc con ligandos BIP.....	257
III.6	Polimerización de ϵ-caprolactona (CL).....	277
III.6.1	Generalidades.....	277
III.6.2	Polimerización de CL con catalizadores neutros.....	278
III.6.3	Polimerización de caprolactona con catalizadores catiónicos.....	278
IV	CONCLUSIONES.....	281
IV.1	Conclusiones.....	283

Abreviaturas

(A) Abreviaturas generales

BIP	2,6-bis(imidoil)piridina
^{iPr4} BIP	2,6-bis[(N-2,6-diisopropilfenil)acetimidoil]piridina
^{Mes} BIP	2,6-bis[(N-mesitil)acetimidoil]piridina
^{Et2} BIP	2,6-bis[(N-2-etilfenil)-acetimidoil]piridina
^{iPr2} BIP	2,6-bis[(N-2-isopropilfenil)acetimidoil]piridina
4R-H ₂ BIP	4-alquil-2,6-bis[(N-aril)acetimidoil]-1,4-dihidropiridina
4-Bn-	4-bencil-2,6-bis[(N-(2,6-diisopropil-fenil)acetimidoil]-1,4-
H ₂ ^{iPr4} BIP	dihidropiridina
(4-R-	Dímero de la 4-alquil-2,6-bis[(N-aril)acetimidoil]-1,4-
H ₂ BIP) ₂	dihidropiridina
4R-BIP	4-alquil-2,6-bis[(N-aril)acetimidoil]piridina
BAr ^F ₄	tetra-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-borano, (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₄ B
ROP	Polimerización por apertura de ciclo. Por sus siglas del inglés: <i>ring opening polymerization</i> .
ε-CL	ε-Caprolactona
PCL	Policaprolactona
PLA	Ácido poliláctico
PET	Poli-tereftalato de etileno
R	Sustituyente alquílico
Ar	Sustituyente arílico
DIPP	Sustituyente 2,6-diisopropilfenilo
Bn	Sustituyente bencilo, C ₇ H ₇
ⁱ Pr	Sustituyente isopropilo, CH(CH ₃) ₂
Ph	Sustituyente fenilo, C ₆ H ₅
Me	Sustituyente metilo, CH ₃
Bu	Sustituyente n-butilo, C ₄ H ₉
Et	Sustituyente etilo, C ₂ H ₅
Alil	Sustituyente alilo, CH ₂ CHCH ₂

VBn	Sustituyente 4-vinilbencilo, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHCH}_2$
MAO	Metilaluminoxano
MeOH	Metanol, CH_3OH
COD	Ciclooctadieno, C_8H_{12}
Py	Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Et ₂ O	Eter etílico (dietil-éter), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
THF	Tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TEA	Trietilaluminio, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
LDA	Diisopropilamida de litio, $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$
α	Indicador de posición (primera)
β	Indicador de posición (segunda)
γ	Indicador de posición (tercera)
δ	Indicador de posición (cuarta)
<i>o</i>	Indicador de posición en anillo de fenilo (orto, posición 2 y 6)
<i>m</i>	Indicador de posición en anillo de fenilo (meta, posición 3 y 5)
<i>p</i>	Indicador de posición en anillo de fenilo (para, posición 4)
η	Indicador de hapticidad de un ligando
IR	Infrarrojo
ORTEP	Tipo de representación de datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program)
DFT	Cálculos teóricos: teoría del funcional de la densidad. Por sus siglas del inglés: Density Functional Theory
(B)	Abreviaturas para resonancia magnética nuclear (RM N)
δ	Desplazamiento químico (en ppm)
ppm	Partes por millón
s	Singlete
sa	Singlete ancho
d	Doblete
t	Triplete

c	Cuartete
q	Quintete
Sept	Septete
m	Multiplete
C _{ar}	Carbono cuaternario
ⁱ -C _{N-Ar}	Carbono <i>ipso</i> de la anilina
ⁱ -C _{Ar}	Carbono <i>ipso</i> del sustituyente arilo
ⁿ J _{AB}	Constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados n enlaces

Consideraciones Generales

Consideraciones Generales

El uso de los derivados de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP) como ligandos de la Química de coordinación se conoce desde hace mucho tiempo, pero no fue hasta la última década del pasado siglo que el descubrimiento de la actividad de los complejos que forman estos ligandos con Fe, Co y otros metales en la polimerización de olefinas atrajo hacia ellos la atención de numerosos investigadores interesados en este tema, tanto en el ámbito académico como en el industrial.¹ Partiendo de estos antecedentes, y a lo largo de varios años, el Grupo de investigación en el cual se ha llevado a cabo la presente Tesis Doctoral colaboró con la compañía Repsol en el desarrollo de un sistema catalítico de dos componentes para la producción de un polietileno adecuado para la fabricación de tubería.² Estos catalizadores tenían dos componentes, uno de tipo metalocénico, para la producción de polietileno lineal con características de fibra, y un segundo componente, que era un complejo de hierro con ligandos BIP el cual genera un material más dúctil que actúa como matriz. La combinación de ambos polietilenos da lugar a un material resistente a la formación de grietas, sin perder por ello la flexibilidad necesaria para las aplicaciones de la tubería. La labor se centró en el desarrollo del componente Fe/BIP, de manera que éste aportara la clase de material matriz deseado con una actividad similar a la del componente metalocénico.

Como resultado de estos trabajos, se realizaron avances significativos en la química de los ligandos BIP, de sus complejos, y en la Química Organometálica relacionada con los mismos. Entre los resultados que se obtuvieron, destaca la observación de la migración de grupos alquilo desde el metal a la posición 4 del anillo de piridina que tiene lugar en los complejos organometálicos de Mn(II). Esta reacción permite acceder de manera sencilla a nuevos ligandos que sería difícil obtener de otro modo. Por su gran selectividad, elevado rendimiento y la sencillez metodológica, esta

reacción encierra un gran potencial que podría ser explotado de diversos modos.³

Al comienzo de esta Tesis Doctoral, nos planteamos aplicar los resultados anteriores en la síntesis de un nuevo tipo de catalizador bimetálico que combinase dos unidades metálicas diferentes en una misma molécula, un fragmento metalocénico y otro de tipo Fe/BIP. Para ello, decidimos perfeccionar la metodología de transferencia de grupos alquilo a la posición 4 del anillo de piridina, con la idea de introducir un fragmento orgánico que después pudiese ser empleado para conectar la unidad metalocénica. La estrategia pasaría primero por la formación de ligandos BIP funcionalizados en el anillo de piridina con sustituyentes que contuviesen un doble enlace susceptible de ser funcionalizado en una segunda fase a través de una reacción de hidrosililación. Como silanos, se usarían complejos metalocénicos previamente conocidos, que contienen sustituyentes sililo (-SiMe₂H) en uno de los anillos de ciclopentadienilo (Cp). Con este objeto, investigamos la síntesis de derivados BIP muy concretos, conteniendo sustituyentes de tipo alilo o 4-vinilbencilo en la posición 4 de la anilina, pero variando el tamaño de los sustituyentes *orto* de los grupos arilo, que controlan la reactividad del catalizador de hierro.

Estos objetivos fueron alcanzados parcialmente. Se sintetizaron los precursores 4-alquilpiridina adecuados, y también se alcanzó un éxito en sustituir los intermedios de Mn, paramagnéticos y muy sensibles al aire, por reactivos de Zn, diamagnéticos y más manejables. En el transcurso de estos trabajos, se produjeron varios descubrimientos inesperados, como son las reacciones de doble migración y de dimerización que se recogen en la presente Memoria. Sin embargo, tras más de un año de trabajo, el esfuerzo por preparar derivados bimetálicos no produjo los resultados deseados. Los complejos metalocénicos escogidos para el trabajo resultaron tener una reactividad muy baja como silanos, y las reacciones de hidrosililación catalítica no produjeron los resultados deseados.

Entre tanto, los resultados obtenidos con los complejos organometálicos de Mn y Zn estabilizados por medio de ligandos BIP precisaban un esfuerzo adicional. A esta tarea dedicamos una parte importante del tiempo disponible, al cual la financiación ponía límites rigurosos. Como resultado, descubrimos la posibilidad de preparar de manera selectiva complejos organometálicos de Zn(II) estabilizados por ligandos 2,6-bis(imidoil)piridinato, y también obtuvimos derivados catiónicos $[Zn(R)(BIP)]^+$. Intrigados por estos resultados, decidimos investigar la síntesis de derivados organometálicos análogos de Mg(II), ya que tanto el tamaño como la carga de ambos iones es muy similar. Asimismo decidimos investigar las posibles aplicaciones de estos complejos organometálicos en Catálisis. Nos pareció que las reacciones de polimerización de ésteres cíclicos eran las que ofrecían mejores oportunidades para este tipo de complejos.

Aunque estos resultados se alejan del proyecto original de la Tesis se ha realizado una contribución al desarrollo de la Química Organometálica de los elementos de los grupos principales de los grupos 2 y 12. En esto nos preceden las brillantes aportaciones realizadas desde este mismo Instituto,⁴ a las cuales nos enorgullece dar continuidad. Por otra parte, nuestros resultados abren diversas vías a nuevas investigaciones, que esperamos puedan ser continuadas por nuestro Grupo de investigación en un futuro próximo.

¹ Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.

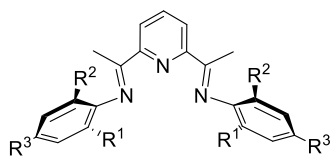
² López Reyes, M.; Martín Marcos, C.; Prieto Acedo, O.; Sancho Royo, J.; Cámpora Pérez, J.; Palma Ramírez, P.; Naz Lucena, A. M.; Pérez Rodríguez, C. M. Patente EP2003166, fecha de prioridad 17/12/2008.

³ Cámpora, J. Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1104.

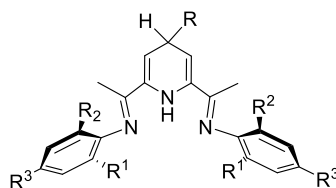
⁴ a) Guirrane, A.; Resa, I.; Rodríguez, A.; Carmona, E. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1532. b) Resa, I.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *Science*, **2004**, *305*, 1136. c) Conejo, M. M.; Fernández, R.; del Río, D.; Carmona, E.; Monge, A.; Ruiz, C.; Márquez, A. M.; Sanz, J. F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4452.

Índice de compuestos

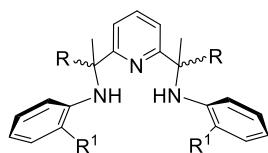
Índice de compuestos:



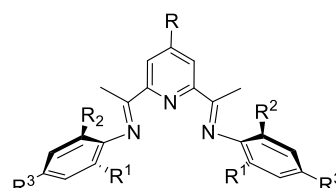
$R^1 = R^2 = iPr; R^3 = H$ ***iPr*⁴BIP**
 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$ **MesBIP**
 $R^1 = Et; R^2 = R^3 = H$ **Et²BIP**
 $R^1 = iPr; R^2 = R^3 = H$ **Et²BIP**



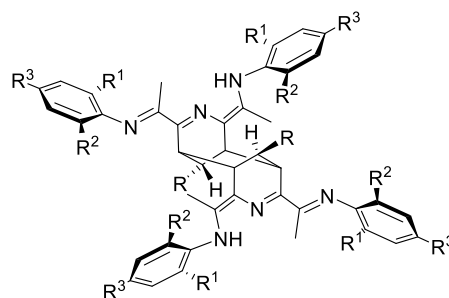
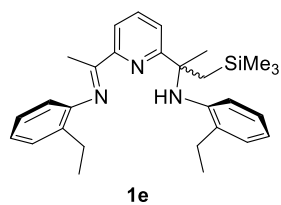
$R^1 = R^2 = R^3 = Me; R = Bn$ **4-Bn-MesH₂BIP**
 $R^1 = R^2 = iPr; R^3 = H; R = VnBn$ **4-VnBn-*iPr*⁴H₂BIP**



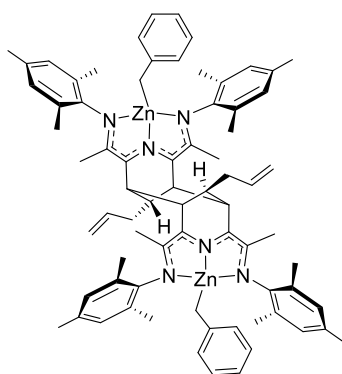
$R^1 = Et; R = Alil$ **1a**
 $R^1 = iPr; R = Alil$ **1b**
 $R^1 = Et; R = Bn$ **1c**
 $R^1 = Et; R = VBn$ **1d**



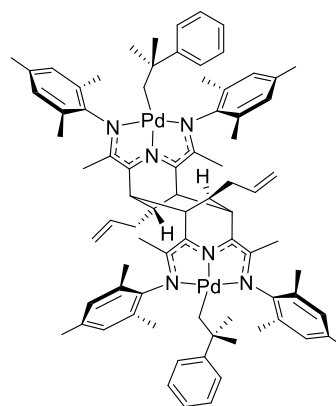
$R^1 = R^2 = R^3 = Me; R = Bn$ **4-Bn-MesBIP**
 $R^1 = R^2 = iPr; R^3 = H; R = VnBn$ **4-VnBn-*iPr*⁴BIP**



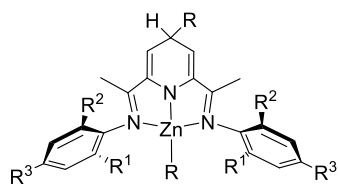
$R^1 = R^2 = iPr; R^3 = H; R = Alil$ **(4-alil-*iPr*⁴H₂BIP)₂**
 $R^1 = R^2 = iPr; R^3 = H; R = Bn$ **(4-Bn-*iPr*⁴H₂BIP)₂**
 $R^1 = R^2 = R^3 = Me; R = Alil$ **(4-alil-MesH₂BIP)₂**



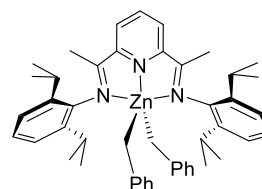
2



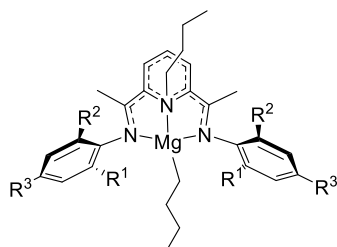
3



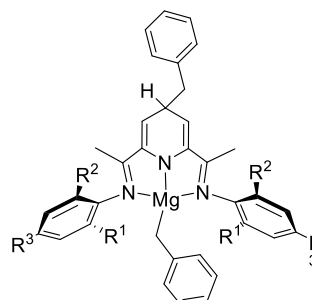
- $R^1=R^2=iPr$; $R^3=H$; $R=Bn$ **4a**
 $R^1=R^2=iPr$; $R^3=H$; $R=Alil$ **4b**
 $R^1=R^2=iPr$; $R^3=H$; $R=VBn$ **4c**
 $R^1=R^2=R^3=Me$; $R=Bn$ **4d**



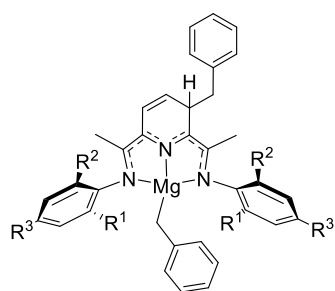
4'a



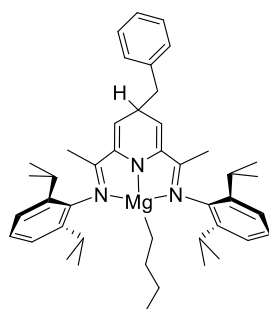
- $R^1=R^2=iPr$; $R^3=H$ **5a**
 $R^1=R^2=R^3=Me$ **5b**



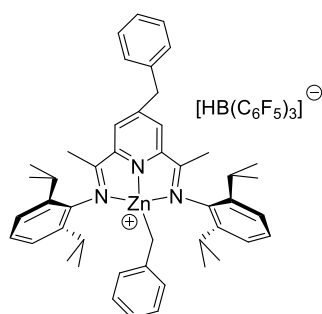
- $R^1=R^2=iPr$; $R^3=H$ **6a**
 $R^1=R^2=R^3=Me$ **6b**



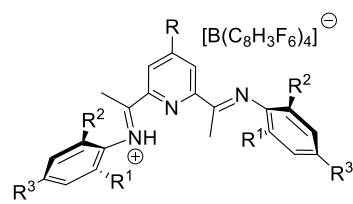
$R^1=R^2= iPr; R^3= H$ **6a'**
 $R^1=R^2=R^3= Me$ **6b'**



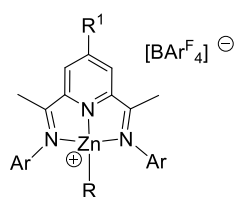
7



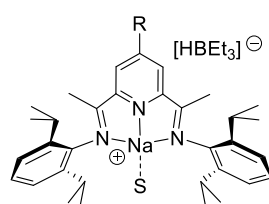
8



$R^1=R^2= iPr; R^3= H; R= H$ **[H^{iPr4}BIP]⁺**
 $R^1=R^2= iPr; R^3= H; R= Bn$ **[H(4-Bn-^{iPr4}BIP)]⁺**
 $R^1=R^2=R^3= Me; R= H$ **[H^{Mes}BIP]⁺**



	Ar	R ¹	R
9a)	DiPP	H	CH ₂ SiMe ₃
9b)	DiPP	H	CH ₂ Ph
9c)	DiPP	H	CH ₂ CMe ₂ Ph
9d)	DiPP	CH ₂ Ph	CH ₂ SiMe ₃
9e)	DiPP	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph
9f)	DiPP	CH ₂ Ph	CH ₂ CMe ₂ Ph
9g)	Mes	H	CH ₂ SiMe ₃
9h)	Mes	H	CH ₂ Ph
9i)	Mes	H	CH ₂ CMe ₂ Ph

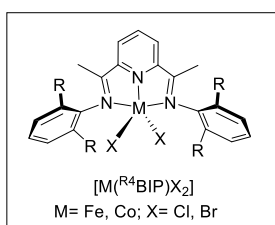


$R= H$ (sin S) **10b**
 $R= CH_2Ph$ (s=THF) **10e**

I- Introducción

I.1. Antecedentes: los ligandos BIP en Química de la Coordinación y Catálisis.

En el año 1998, dos publicaciones independientes procedentes de los grupos de M. Brookhart, de una parte, y de V. Gibson, de otra, describieron un nuevo tipo de catalizadores de polimerización de etileno basados en los elementos hierro y cobalto. Para generar estos catalizadores, ambos autores partieron de halocomplejos sencillos estabilizados por ligandos de tipo 2,6-bis(imidoil)piridina (ligandos BIP) que presentan sustituyentes arílicos voluminosos en los átomos de nitrógeno de las funciones imina (Figura I.1).¹



Algunos ligandos BIP de uso frecuente:

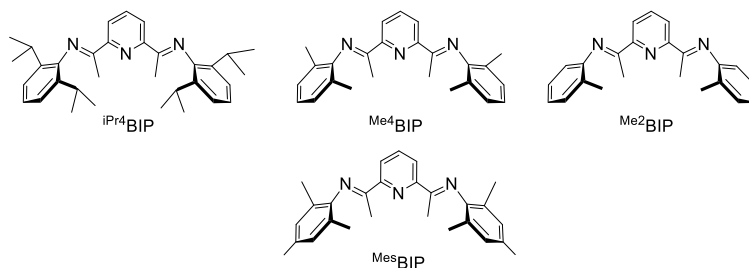


Figura I.1.

Los complejos $[Fe(\text{BIP})X_2]$ y $[Co(\text{BIP})X_2]$ son precursores del sistema catalítico, ya que ambos requieren un agente activante, el polimetilaluminoxano (MAO), para desarrollar su actividad. Estos sistemas son extremadamente activos, comparables con la de los mejores catalizadores

conocidos hasta ese momento, de tipo metalocénico. A su eficacia, unen otras características muy atractivas, como su fácil preparación, el bajo costo y la baja o nula toxicidad de los metales Fe y Co, y la posibilidad de controlar de manera muy efectiva el peso molecular a través del diseño de los ligandos BIP. Los ligandos que presentan sustituyentes arílicos voluminosos dan origen a polímeros, cuyo peso molecular disminuye a medida que se reduce el tamaño de dichos sustituyentes.² Los que presentan sustituyentes con bajo impedimento estérico producen oligómeros ligeros, pero con excelente selectividad hacia las α -olefinas, lo cual constituye otra aplicación muy interesante de este tipo de catalizadores.³ La introducción de sustituyentes de diferentes tamaños en las funciones imina del ligando BIP es muy sencilla y se logra con un mínimo esfuerzo sintético.

El descubrimiento de los catalizadores de polimerización de Fe y Co estimuló la realización de numerosos estudios sobre la química de la coordinación y organometálica de los ligandos BIP, abarcando todos los aspectos relacionados con su síntesis, reactividad y aplicaciones en catálisis.⁴ Una de las conclusiones de estos estudios es que el ligando bis(imidoil)piridina es una parte esencial de dichos catalizadores, ya que con estos metales, apenas se han logrado avances que implique otros tipos de ligandos.^{5,6} Solo en fechas relativamente recientes se han desarrollado algunas alternativas a los ligandos BIP capaces de generar catalizadores de hierro dotados de actividades catalíticas significativas en polimerización u oligomerización de olefinas.⁷ Por otra parte, se ha encontrado que los ligandos BIP no solo son eficaces con los elementos Fe y Co, sino que también dan lugar a catalizadores de polimerización muy activos con otros elementos de la primera serie de transición, como el V⁸ o el Cr.^{9,10}

Los complejos que forman los ligandos BIP no solo resultan eficaces para promover las reacciones de polimerización de olefinas ya que pueden

catalizar reacciones muy variadas. Uno de los aspectos más destacables de estos ligandos es que sus complejos de elementos de la primera serie de transición, como el hierro, son efectivos en procesos tales como la hidrogenación, la hidrosililación o el acoplamiento oxidante de olefinas, los cuales requieren casi siempre catalizadores basados en metales nobles.¹¹

Los metales nobles, como el Pd, Pt, Rh o Ir, experimentan con facilidad y de forma reversible procesos de adición oxidante y eliminación reductora que no son típicos de otros metales, como el Fe. Parece ser que la eficacia de los ligandos BIP se debe a su comportamiento *no inocente*, es decir, a que poseen una actividad *redox* propia, que se superpone a la del centro metálico. Los numerosos estudios, tanto experimentales como teóricos, que se han llevado a cabo para esclarecer la estructura electrónica de esos complejos metálicos indican que los ligandos BIP pueden alojar hasta tres electrones adicionales en su sistema de orbitales π^* , como se muestra en la Figura I.2.¹² La reducción del ligando conduce a especies en las que el metal aparenta encontrarse en estados de oxidación inusuales, aunque en realidad es el ligando el que se reduce. Así, los complejos de Fe con ligandos BIP pueden experimentar de forma reversible cambios *redox* de dos unidades, típicos en los complejos de Ni, Pd, o Pt, pero que no son característicos de este elemento. Esta facultad permite a los complejos de hierro con ligandos BIP emular la reactividad característica de los metales nobles, como ocurre en la reacción de acoplamiento oxidante de olefinas que se muestra en el Esquema I.1.

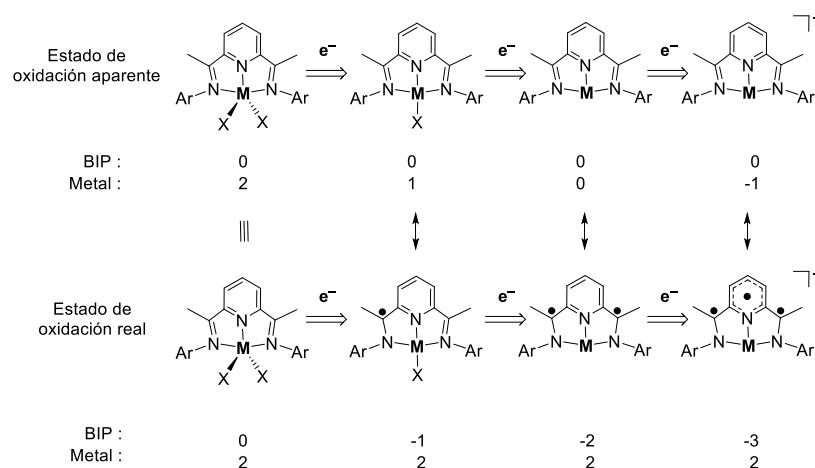
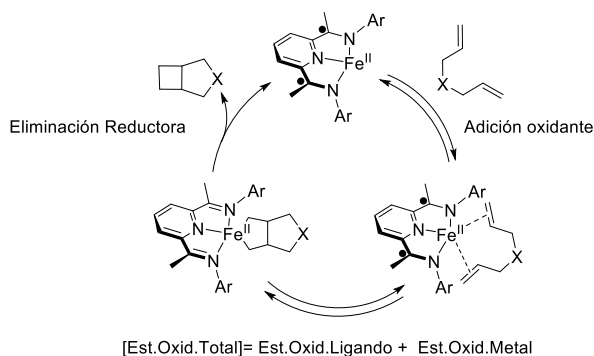


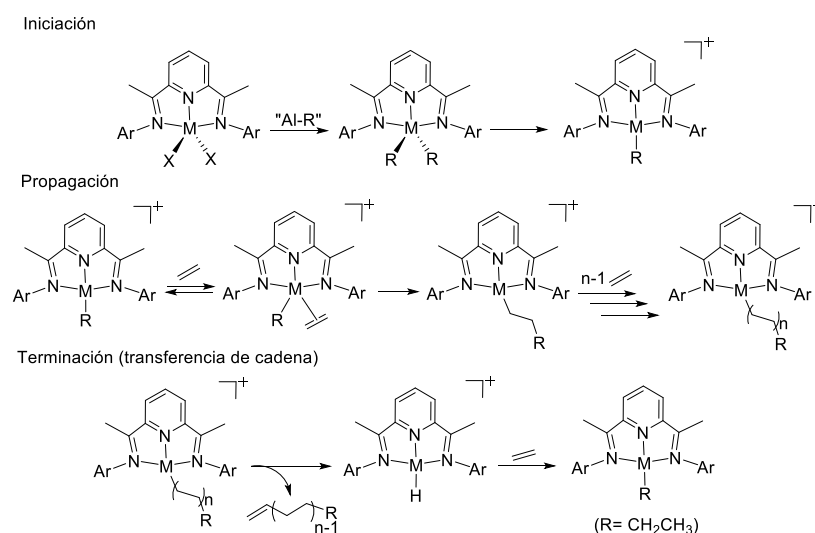
Figura I.2. Carácter *no inocente* de los ligandos BIP. Los cambios *redox* pueden afectar al metal (*parte superior*) o al ligando BIP (*parte inferior*). A modo de ejemplo se ha elegido un complejo metálico divalente como punto de partida.



Esquema I.1.

A pesar de los avances en la comprensión de las estructuras electrónicas de los complejos de Fe, Co y otros metales con ligandos BIP, éstos no explican por qué estos complejos son buenos catalizadores para la polimerización de olefinas, ya que, en principio, este proceso no exige que el

catalizador experimente cambios *redox* durante el proceso catalítico. Se suele asumir que el mecanismo de la reacción de polimerización catalizada por complejos de Fe y Co es, a grandes rasgos, el mismo que se da en otros sistemas catalíticos de tipo Ziegler-Natta (Esquema I.2). Este proceso implica una etapa de iniciación en la cual el agente activador actúa primero como agente de transmetalación, intercambiando el ligando haluro X por R, y después como ácido de Lewis, extrayendo uno de los grupos R para generar así una vacante de coordinación. A continuación, el monómero ocupa dicha vacante de coordinación, y se inserta en el enlace M-C. La cadena polimérica crece por sucesivas inserciones del monómero, crecimiento que finaliza cuando tiene lugar el intercambio de la cadena con una unidad del monómero, proceso conocido como *transferencia de cadena*.



Esquema I.2.

Una posible explicación de la actividad de los catalizadores de hierro o cobalto es que el ligando BIP facilite la activación de los complejos precursores propiciando un cambio del estado de oxidación en la especie

activa. Por eso, uno de los primeros objetivos en la investigación de los mecanismos de las reacciones catalíticas ha sido el esclarecimiento de la naturaleza de dichas especies. Con este objetivo, se investigaron las reacciones de alquilación de los complejos metálicos precursores con diversos reactivos de transmetalación, como los organolitados o los organomagnesianos, las cuales suelen producir los correspondientes derivados de organotransición de manera directa y con elevados rendimientos. Sin embargo, como veremos en las secciones siguientes, la reacción de los complejos $[MX_n(\text{BIP})]$ (donde M es un metal de transición: Fe, Co, V, Cr, etc) con reactivos organometálicos de transmetalación se complican, debido precisamente a la reactividad característica del ligando BIP, que compite con la del fragmento metálico MX_n . En contados casos se obtienen los complejos alquílicos previstos y, en cambio, se suelen aislar otros no esperados, con frecuencia formando mezclas más o menos complejas, y de forma poco selectiva.

La riqueza y complejidad de la reactividad química de los compuestos $[MX_n(\text{BIP})]$ ha supuesto una considerable dificultad para precisar la naturaleza exacta de las especies que se generan en dichos procesos de activación, y, por tanto, de la especie o especies implicadas en la reacción de polimerización. La información de la que disponemos en la actualidad sobre los catalizadores de polimerización de Fe o Co con ligandos BIP indica que, a pesar de la complejidad de las reacciones de iniciación^{13,14} las especies activas principales no implican en realidad cambios *redox* en el ligando o el metal.¹⁵ Sin embargo, no hay seguridad al respecto, ya que parece que en dichos sistemas podrían existir varias especies catalíticas diferentes. Mucho menos, o prácticamente nada, se sabe aún acerca de los mecanismos de los sistemas catalíticos relacionados que implican otros metales como el V o el Cr.

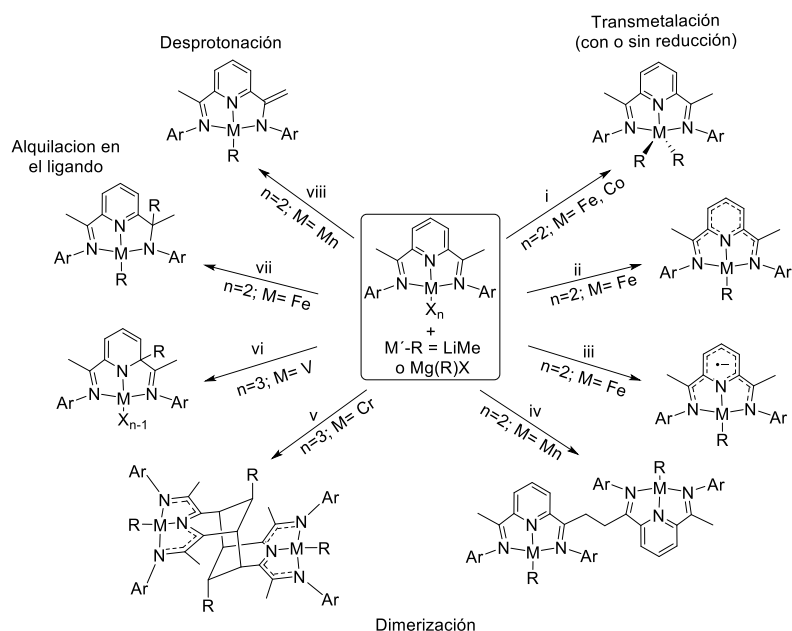
El presente trabajo se interesa precisamente en la reactividad de los ligandos BIP cuando se encuentran coordinados a un centro metálico. Estas transformaciones generan un nuevo abanico de arquitecturas moleculares accesibles desde la unidad básica de 2,6-bis(imidol)piridina, susceptibles de ser transferidas a otros metales. En este capítulo introductorio, se describirán los principales antecedentes bibliográficos acerca de las transformaciones que tienen lugar como resultado del tratamiento de los complejos $[MX_n(\text{BIP})]$ y los ligandos BIP con reactivos organolitados, organomagnesianos y organoaluminicos. Esta revisión de las transformaciones de los ligandos BIP se completa con una breve referencia al uso de los complejos con ligandos BIP en polimerización de ésteres cíclicos.

I.2. Reactividad de los complejos $[MX_n(\text{BIP})]$ (M = metal de transición) con reactivos alquilantes organolíticos, organomagnesianos u organoaluminicos.

Como se ha indicado en la sección anterior, las reacciones de los complejos halogenados $[MX_2(\text{BIP})]$ con reactivos organometálicos suelen ser complicadas y su resultado no es fácilmente previsible. En el Esquema I.3 se muestran las estructuras de los diferentes tipos de productos que se obtienen en las reacciones de dichos complejos con reactivos organolitados (p. ej. LiMe , $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$) u organomagnesianos ($\text{Mg}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{Mg}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ph}$).

Solo en casos muy específicos, las reacciones indicadas proceden del modo que es habitual en otros sistemas, dando lugar a los productos de sustitución de los ligandos halógeno (reacción i). Con mayor frecuencia, este tipo de reacciones transcurre con la formación de productos alquílicos reducidos en una o dos unidades (reacciones ii o iii). En otros casos, se observa la formación de productos en los que uno de los grupos alquilo se

transfiere al ligando BIP (reacciones vi y vii), o transformaciones más complejas en las que participan dos unidades del complejo (iv, v). Asimismo,

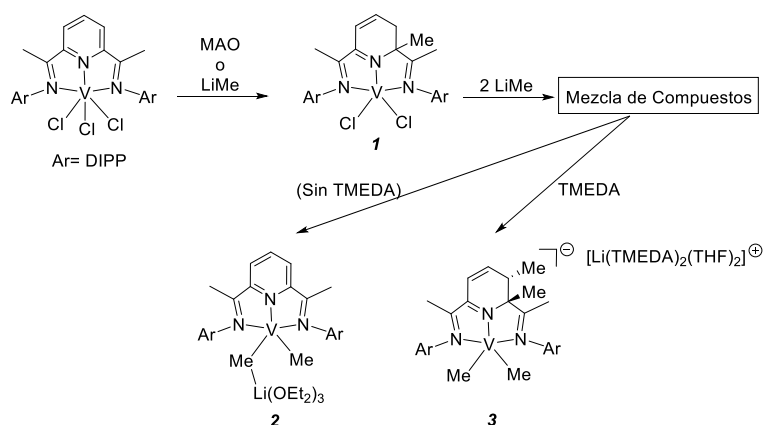


Esquema I.3.

puede tener lugar la desprotonación de las posiciones α -imina, las cuales presentan una acidez de Brønsted no despreciable (viii). Aunque en determinados casos estas reacciones pueden ser selectivas, lo más común es que compitan varios de los procesos mencionados, dando lugar a mezclas de productos. La caracterización de tales mezclas se complica debido a la naturaleza paramagnética de los complejos, que impide su análisis directo de dichas mezclas por RMN. En general, es necesario aislar los productos de forma individual, y caracterizarlos por difracción de rayos X. Así pues, en el mejor de los casos, la información disponible se limita a aquellos productos que ha sido posible cristalizar. A continuación se examinan los resultados

obtenidos con diferentes precursores metálicos. La mayor parte de estos resultados se refieren al ligando iPr^4BIP , que contiene grupos 2,6-diisopropilfenilo en las funciones imina. Este ligando voluminoso es uno de los que más favorecen la estabilidad química de los productos organometálicos.

Los primeros estudios acerca de la alquilación de complejos con ligandos BIP corrieron a cargo del grupo de S. Gambarotta, que investigó las reacciones de alquilación de halocomplejos de V(III),⁸ Cr(III)⁹ y Mn(II)⁹ con MAO, LiMe y reactivos de Grignard. Los resultados de estas investigaciones se resumen en los Esquemas I.4 a I.6. Tanto el precursor $[VCl_3(iPr^4BIP)]$ como el $[CrCl_3(iPr^4BIP)]$ son activados por el MAO, dando lugar a catalizadores activos en la polimerización de etileno, caso contrario al derivado $[MnCl_2(iPr^4BIP)]$, que permanece inactivo. El Esquema I.4 muestra las principales reacciones del precursor de V(III) con agentes de transmetalación. La reacción con MAO permitió aislar el compuesto **1**, resultante de la alquilación del anillo central de la piridina en su posición 2, y no del metal, como hubiese sido de esperar. El mismo complejo **1** se obtiene cuando el $[VCl_3(iPr^4BIP)]$ se hace reaccionar con una cantidad estequiométrica de LiMe. Esta transformación convierte al ligando BIP en un fragmento aniónico de tipo 1,2-dihidropiridinato. Como el vanadio porta dos ligandos cloro, el estado de oxidación formal del metal no ha cambiado y sigue siendo +3, como en el precursor halogenado.

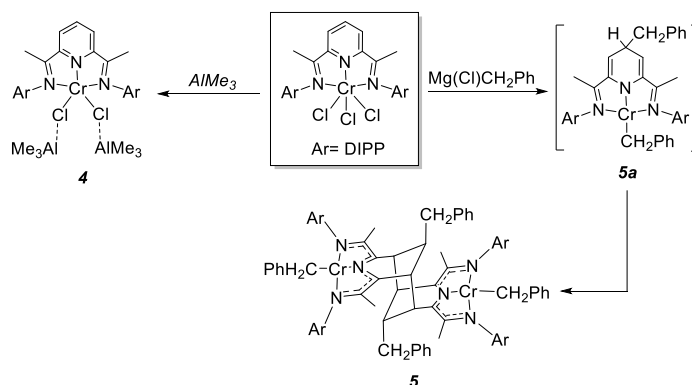


Esquema I.4.

Al tratar el compuesto **1** con dos equivalentes de LiMe, se obtiene una mezcla de productos de la cual cristaliza el complejo **2**. Sin embargo, si a la mezcla de reacción se añade *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (tmeda), cristaliza otro producto diferente, el complejo **3**. En el compuesto **2** desaparece la alquilación del anillo central, mientras que ambos ligandos cloro han sido sustituidos por metilo, uno de los cuales se enlaza al fragmento catiónico $\text{Li}(\text{OEt}_2)_3^+$. La estructura de **3** contrasta con la anterior, ya que el anillo central porta dos grupos metilo, que se enlazan a las posiciones contiguas 2 y 3 del anillo de piridina. Los átomos de cloro también han sido sustituidos por sendos grupos metilo, y el conjunto es aniónico, siendo su carga eléctrica contrarrestada por el catión discreto $[\text{Li}(\text{tmeda})(\text{THF})_2]^+$. Nótese que, mientras la eliminación del grupo metilo recupera para **2** la estructura original del ligando BIP, la adición de un segundo grupo metilo a **1** conduce a la formación de un sistema dieno, que es también eléctricamente neutro. Así pues, los compuestos **1** y **2** contienen ligandos donadores neutros, además de dos grupos Me(-) y una unidad catiónica Li^+ . Por tanto, en ambos compuestos se ha producido una reducción del complejo que supone la disminución *formal* del estado de oxidación del vanadio en dos

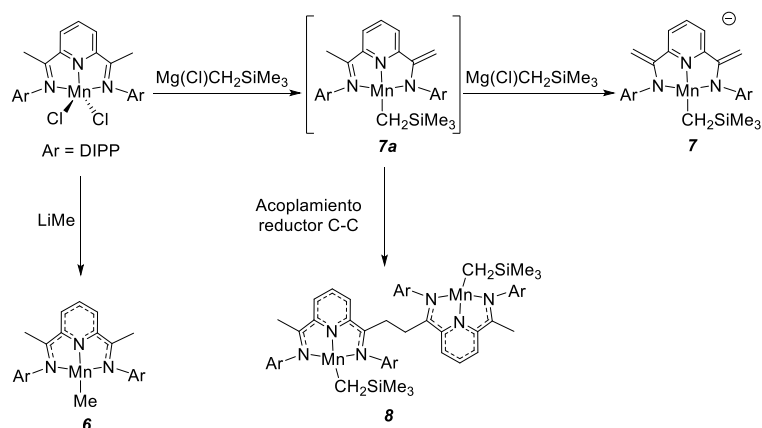
unidades, desde +3 hasta +1. La formación del complejo **2** implica la eliminación de una molécula de etano, el cual fue detectado en la mezcla de reacción por cromatografía de gases.

Como se indica en el Esquema I.5, la investigación de las reacciones del complejo $[\text{CrCl}_3(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})]$ con agentes alquilantes genera diferentes resultados dependiendo del reactivo si se emplea trimetilaluminio, un agente alquilante suave, o un reactivo más enérgico, como es el organomagnesiano $\text{Mg}(\text{Cl})\text{Bn}$ ($\text{Bn} = \text{CH}_2\text{Ph}$). En el primer caso, se observa la formación del producto **4**, que implica la reducción del Cr(III) a Cr(II), mientras que los ligandos cloro quedan enlazados a sendas unidades neutras de AlMe_3 . De la reacción con el organomagnesiano se logró aislar una pequeña cantidad (rendimiento aislado, 20 %) de un producto muy diferente, el complejo dímero **5**. La estructura cristalina de este compuesto muestra un ligando dianiónico tricíclico con dos centros de coordinación NNN independientes (es un ligando *ditópico*), en cada una de las cuales se encuentra una unidad $[\text{CrCH}_2\text{Ph}]$. En ambas unidades coordinativas se observa una completa deslocalización electrónica, ya que las distancias C-C, C-N y N-Cr son en esencia idénticas entre sí. Se ha propuesto que este ligando se forma a través de un intermedio no detectado, **5a**, el cual provendría de la alquilación del anillo central en la posición 2. Este intermedio se asemejaría al complejo de vanadio **1**, pero difiere en la regioquímica de la alquilación del anillo de piridina. La formación del intermedio **5a** implica también un proceso de reducción, ya que, formalmente, el Cr pasa al estado de oxidación +2. La formación de **5** implica un proceso de cicloadición de dos unidades de **5a**, sin cambios en el estado de oxidación.



Esquema I.5.

Aunque el complejo $[MnCl_2(iPr^4BIP)]$ es inactivo en la polimerización del etileno, el grupo de Gambarotta estudió su reactividad frente a los reactivos alquilantes $LiMe$ y $Mg(Cl)CH_2SiMe_3$. Los resultados se resumen en el Esquema I.6.^{9 16} La reacción con el primero de estos reactivos es relativamente sencilla, ya que conduce a la formación de un único producto, el derivado monometílico $[MnMe(iPr^4BIP)]$, **6**, en el cual parece que el estado de oxidación formal del Mn ha pasado de +2 a +1. Las medidas del momento magnético de este complejo indican que posee cuatro electrones desapareados, lo cual sería consistente con un centro de Mn(I) de alto espín. No obstante, el estudio detallado de la estructura cristalina muestra una reducción significativa en las longitudes de los enlaces del carbono 2 del anillo de piridina con el cuaternario de las funciones imina del ligando BIP, las cuales son intermedias entre enlaces dobles y sencillos. Esto indica que dicho ligando se ha transformado en un radical-anión $\cdot BIP^-$, el cual se enlaza a un centro de Mn(II). El momento magnético de esta molécula se explica por el acoplamiento antiferromagnético del electrón alojado en el ligando con los que se localizan en el ión Mn(II) (d^5), el cual cancela la parte correspondiente al espín de dos de los seis electrones desapareados que porta en total la molécula.

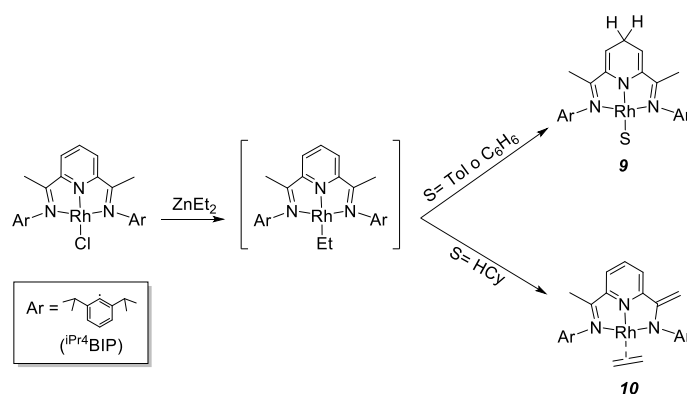


Esquema I.6.

En contraste con la reacción anterior, el tratamiento del complejo precursor $[\text{MnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})]$ con el organomagnesiano $\text{Mg}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ condujo al aislamiento de un producto aniónico, **7**, formulado inicialmente como un complejo de $\text{Mn}(0)$, $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})]$.⁹ Un análisis posterior más cuidadoso de la estructura de este complejo demostró que ambas funciones imino han sido desprotonadas, y por tanto el ligando BIP ha sido transformado en doble aza-enolato que porta dos cargas negativas.¹⁶ Esta estructura se representa en el Esquema I.6. El átomo de Mn se mantendría en su estado de oxidación inicial, $\text{Mn}(\text{II})$. Junto con este complejo, se forman pequeñas cantidades de un producto secundario, **8**, el cual está constituido por dos unidades semejantes al complejo **6**. Se especula que los productos **7** y **8** tienen su origen en un intermedio común, **7a**, en el cual el ligando BIP ha sido desprotonado en solo una de las funciones imina. Este intermedio puede ser capturado por el reactivo organomagnesiano, que completa la desprotonación del ligando, o bien experimenta un proceso de acoplamiento reductor bimolecular, el cual daría lugar al puente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de **8**.

Cronológicamente, fue el grupo de Brookhart el primero en abordar el estudio de los intermedios activos en la polimerización de etileno catalizada por complejos de Fe y Co. Poco después de su hallazgo, este autor investigó la síntesis y la reactividad de los derivados organometálicos de Ru y Rh, ya que éstos presentan una mayor estabilidad que los de sus congéneres más ligeros (Fe y Co) y, además, son diamagnéticos, lo cual favorece su estudio en disolución por RMN.¹⁷ Se investigaron las reacciones del LiMe con complejos precursores de Ru(II) y Rh(I), tales como el complejo catiónico $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(^{\text{Me}4}\text{BIP})]^+$, o del derivado neutro $[\text{RhCl}(^{\text{Me}4}\text{BIP})]$. Estas reacciones transcurren del modo previsto, es decir, con el esperado intercambio de halógeno por metilo, tampoco no compiten con la reducción de los complejos, ni tienen lugar alteraciones en la estructura del ligando BIP. Es de destacar que este trabajo concluyó que los complejos metil-olefina $[\text{M}(\text{Me})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(^{\text{Me}4}\text{BIP})]^{n+}$ (M = Ru(II), n = 1; M = Rh(III), n = 2) son compuestos estables, sin actividad catalítica en polimerización de olefinas. En 2001, Burger describió la síntesis de diversos derivados de tipo $[\text{M}(\text{Y})(^{\text{Me}4}\text{BIP})]$ (Y = alquilo, alcóxido o hidróxido) de Rh(I) e Ir(I) a través de reacciones de intercambio con LiMe o alcóxidos alcalinos con los correspondientes precursores $[\text{M}(\text{Cl})(^{\text{Me}4}\text{BIP})]$, sin que tampoco en este caso se observen complicaciones debidas a cambios *redox* o en la estructura del ligando BIP.¹⁸ Sin embargo, las características del ligando BIP pueden tener un efecto muy importante en la química organometálica de sus complejos. A. W. Gal ha descrito algunas reacciones de complejos de Rh con el ligando $^{\text{iPr}4}\text{BIP}$ que difieren de manera notable de los resultados obtenidos por Brookhart con el ligando $^{\text{Me}4}\text{BIP}$. Como se muestra en el Esquema 1.7, la reacción del complejo $[\text{RhCl}(^{\text{iPr}4}\text{BIP})]$ con ZnEt_2 da lugar a los productos **9** o **10**, dependiendo de si la reacción se lleva a cabo usando hidrocarburos aromáticos (tolueno o benceno) o alifáticos (ciclohexano) como disolventes.¹⁹ La inestabilidad de ambos compuestos ha impedido su completa caracterización, pero sus espectros de RMN de ^1H indican que ambos

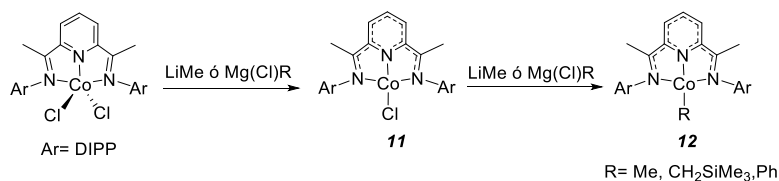
contienen ligandos BIP modificados. El espectro de **9** muestra dos tripletes para 2H cada uno a δ 3.6 y 5.1 ppm ($J = 4$ Hz), que sugieren una estructura de tipo 1,4-dihidropiridinato. No se observan señales atribuibles al ligando que ocupa la cuarta posición de coordinación del Rh, por lo que se ha sugerido que éste podría ser una molécula de disolvente (S). En el caso del complejo **10** se observa que uno de los grupo metilo del ligando BIP ha pasado a ser un grupo vinilideno ($=CH_2$), el cual origina dos singletes situados a δ 3.9 y 4.5 ppm. El ligando etileno da lugar a un doblete para 4 H a δ 4.5 ppm, con $^2J_{HRh} = 1.8$ Hz. Los mecanismos que dan lugar a estos productos son probablemente complejos, pero se cree que ambos proceden de un precursor común, el correspondiente derivado de etilo, y que la capacidad de coordinación del disolvente desempeña un papel clave al desplazar la selectividad de la reacción de uno a otro producto.



Esquema I.7.

En 2001, Gal y sus colaboradores llevaron a cabo los primeros intentos de aislar los complejos alquílicos de Co con ligandos BIP implicados en polimerización de etileno. La publicación de estos resultados fue seguida pocos meses después de otros parecidos, por V. C. Gibson. Ambos grupos

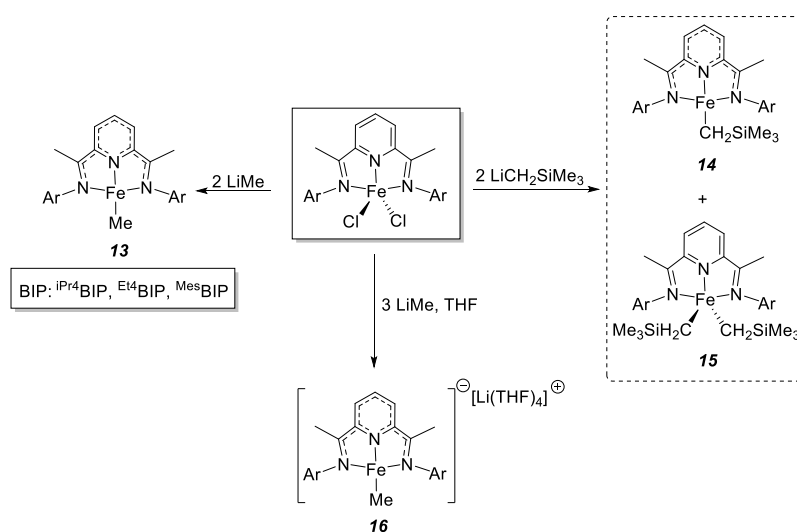
estudiaron la interacción del complejo $[\text{CoCl}_2(\text{iPr}^4\text{BIP})]$ con agentes alquilantes (LiMe u organomagnesianos $\text{Mg}(\text{X})\text{R}$).²⁰ Como se muestra en el Esquema I.8, ambos grupos observaron que una cantidad estequiométrica del reactivo alquilante reduce el complejo al correspondiente derivado monohaluro, $[\text{CoCl}(\text{iPr}^4\text{BIP})]$, **11**, pero cuando se emplea un exceso LiMe o $\text{Mg}(\text{X})\text{R}$, se obtienen los correspondientes derivados organometálicos $[\text{Co}(\text{R})(\text{iPr}^4\text{BIP})]$, **12**. Como sería previsible para complejos que formalmente contienen Co(I), tanto **11** como **12** son diamagnéticos. Sin embargo, el estudio de las estructuras electrónicas de **11** y **12** por métodos DFT muestra que en ellos el Co mantiene el estado de oxidación original +2, y un electrón adicional se aloja en el ligando BIP.²¹ Aunque estos resultados llevaron a ambos autores a la conclusión de que las especies de Co implicadas en la catálisis de polimerización de etileno son especies reducidas, estudios posteriores demostraron que los alquilo monovalentes **12** no están directamente implicados en la polimerización del etileno.²²



Esquema I.8.

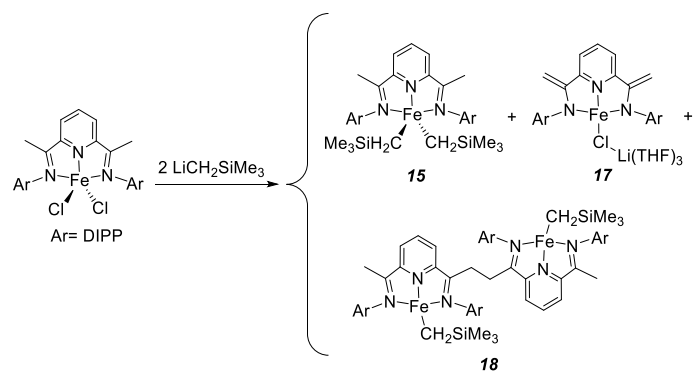
Las reacciones de los complejos de hierro $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$ con LiMe o $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ fueron estudiadas en detalle por los grupos de P. J. Chirik y S. Gambarotta. El Esquema I.9 resume los resultados del primero de estos autores.²³ Del mismo modo que los derivados de Co, los complejos de Fe se reducen al reaccionar con dos equivalentes de LiMe, formando los

correspondientes derivados monometílicos **13**. Sin embargo, el $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ produce mezclas de dos productos, el correspondiente derivado monoalquílico, **14**, y otro dialquílico, **15**. En el caso concreto del complejo que contiene el ligando más voluminoso, $^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$, se favorece la formación de este último producto, que llega a ser el producto principal de la reacción. El complejo **15** merece una atención especial, ya que se trata del primer complejo dialquílico estable, y su preparación permitió a Chirik preparar derivados catiónicos $[\text{Fe}(\text{R})(^{i\text{Pr}}_4\text{BIP})]^+$ que, como mencionamos al comienzo del capítulo, constituyen catalizadores efectivos para la polimerización de etileno en ausencia de agentes activantes. Sin embargo, la síntesis de los derivados dialquílicos no puede ser generalizada a otros alquilos cuyo R es diferente de CH_2SiMe_3 . Chirik encontró que la reacción de los complejos $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$ con organomagnesianos de neopentilo o arilo conduce, de manera invariable, a los correspondientes monoorganilderivados $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]$.²⁴

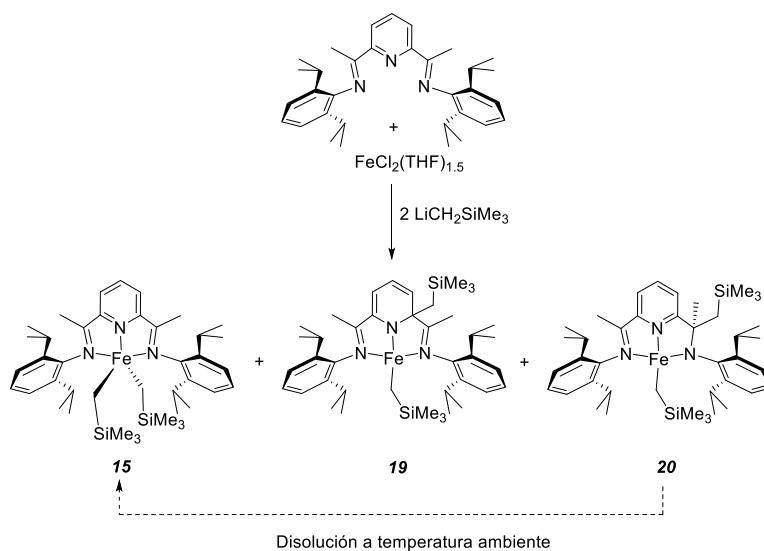


Esquema I.9.

Por su parte, Gambarotta llevó más lejos el estudio de la reacción de $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})]$ con LiMe. En este trabajo se concluye que el monometilo **13** no es el producto final de la reacción ya que al emplear cantidades adicionales de LiMe (3 equivalentes en total), se obtiene un nuevo producto, de color rojo, identificado como el producto iónico $[\text{FeMe}(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$, **16**, en el cual el átomo de Fe aparenta encontrarse en el estado de oxidación 0.²⁵ La geometría de coordinación del átomo de hierro de este complejo es plano-cuadrada, similar por tanto a la del derivado neutro **13**. Sin embargo, y a diferencia de este último, el anión **16** no produce espectros de RMN informativos. Esto resulta tanto más sorprendente por cuanto cabría esperar que un complejo plano-cuadrado de configuración electrónica d^8 fuese diamagnético. Chirik y Weighardt^{12f} han analizado la estructura electrónica de varios aniones de tipo $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]^-$, relacionados con **16**, en los que el Fe también se encuentra formalmente en el estado de oxidación 0, y sugieren que en su estado fundamental contiene un dianión BIP^{2-} ($S = 1$) y un átomo de Fe(II) en configuración de bajo espín ($S = 0$), por lo que contiene dos electrones desapareados. Gambarotta investigó también la reacción del complejo $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})]$ con $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$. Junto con el producto **15** este autor aisló también el azaenolato **17**, y pequeñas cantidades del producto dímero **18** (Esquema I.10),²⁶ lo cual sugiere que dicha reacción es más compleja de lo que parecían indicar los resultados de Chirik. Por otra parte, como se muestra en el Esquema I.11, cuando el precursor $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP})]$ se genera *in situ* haciendo reaccionar $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ con $\text{}^i\text{Pr}^4\text{BIP}$, el producto **15** se obtiene acompañado de otros dos subproductos: el derivado 2-dihidropiridinato **19**, en el que uno de los grupos CH_2SiMe_3 ha migrado a la posición 2 del anillo de piridina, y el complejo **20**, que es el resultado de la alquilación de uno de los grupos imino. Este último compuesto no pudo ser aislado en forma pura, ya que se transforma lentamente en el compuesto **15**.



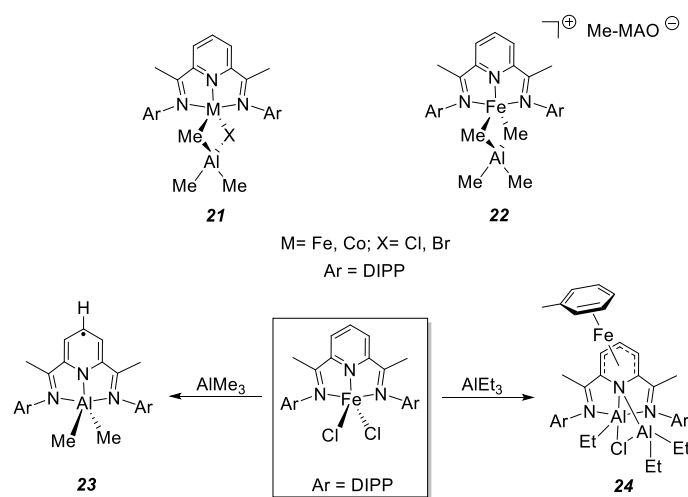
Esquema I.10.



Esquema I.11.

La activación de los complejos $[\text{MCl}_2(\text{BIP})]$ de Fe y Co con compuestos organoaluminicos es un proceso muy complejo. Bryliakov y Talsi han estudiado las reacciones de estos complejos con alquilo de aluminio por RMN de ^1H .^{27,28} Estos estudios permiten concluir que en ambos casos se

forman especies bimetalicas que contienen al metal de transición y al aluminio, enlazados a través de ligandos haluro o alquilo puente. Los trialquilos de aluminio actúan como reductores, dando lugar a especies químicas en las cuales el metal de transición es formalmente monovalente (**21**). Al menos en el caso del Fe, parece que el MAO actúa de manera simultánea como agente alquilante y ácido de Lewis, dando lugar a productos catiónicos de Fe(II) $[\text{Fe}(\text{Me})(\text{BIP})]^+$, los cuales se estabilizan con una molécula de AlMe_3 procedente del MAO para formar complejos a los que se asigna la estructura **22**. Sin embargo, este tipo de productos bimetalicos no han sido aislados. Los estudios preparativos llevados a cabo por Gambarotta, haciendo reaccionar $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}^4\text{BIP})]$ con AlMe_3 o AlEt_3 condujeron al aislamiento de las especies químicas **23** y **24**, en las cuales el átomo de Fe ha sido desplazado del ligando BIP por el átomo de aluminio (Esquema I.12).²⁹



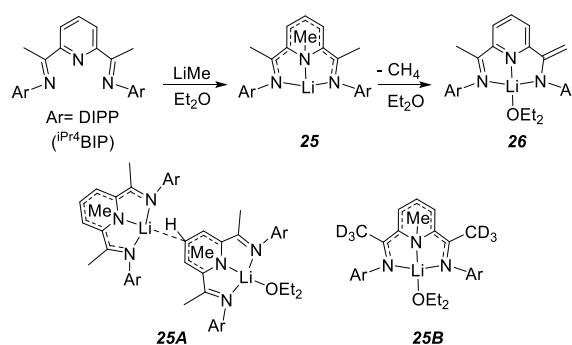
Esquema I.12

I.3. Reacciones de los alquilos de elementos principales con los ligandos BIP.

Los estudios descritos en la sección anterior ponen de manifiesto que la química de los complejos de los metales de transición con ligandos BIP se encuentra dominada por la reactividad del propio ligando, que con frecuencia se superpone a la del propio ión metálico. Por tanto, para comprender la forma en que estos complejos interaccionan con los reactivos alquílicos de grupo principal, es esencial conocer cómo estos reaccionan con los ligandos BIP, en ausencia de metales de transición. La mayor parte de los ligandos donadores clásicos, L', reaccionan con los alquilos de los elementos de grupo principal, M'R_n, formando complejos sencillos de tipo M'R_nL', en los que el fragmento metálico original se conserva inalterado. La reactividad de los ligandos que presentan grupos donadores de tipo imina es más complicada, ya que este grupo funcional constituye un electrófilo susceptible de ser atacado por los compuestos organometálicos polares, como los litados o magnesianos. El caso de los ligandos BIP es especial, ya que el propio anillo de piridina es un centro potencialmente reactivo, dando lugar a una química muy rica y peculiar.

En 2002, Gibson³⁰ y Gambarotta³¹ estudiaron de modo independiente la interacción del voluminoso ligando ^{iPr}4BIP con metil-litio (Esquema I.13). Esta reacción conduce en primer término a la formación de disoluciones que presentan dicroísmo rojo/azul, las cuales evolucionan al ser calentadas suavemente hacia una tonalidad verde oscura. Partiendo de las disoluciones dicroicas, ambos autores lograron aislar complejos cuya estructura molecular resulta de la migración del grupo metilo al átomo de nitrógeno del anillo central. En la estructura descrita por Gambarotta (**25A**), dos unidades del complejo interaccionan entre sí, uniéndose el átomo de Li de una de ellas al carbono C4 del anillo de piridina de la segunda a través de un enlace de tipo

π . El átomo de Li de esta segunda unidad completa su esfera de coordinación con una molécula de disolvente. Por su parte, Gibson, empleando ligando deuterado en ambos grupos metilo ($i^{\text{Pr}}\text{BIP}-d_6$), obtuvo un complejo similar (**25B**), si bien en este caso el producto es mononuclear y no presenta interacciones intermoleculares. Las disoluciones verdes, tanto si se obtienen con el ligando normal como el deuterado, contienen un complejo de tipo enamidato (o aza-enolato), **26**, el cual procede de la desprotonación (o desdeuteración) de uno de los grupos metilo. La pérdida de H^+ es algo más lento en el caso del derivado deuterado (D^+ en este caso). Se ha observado que el producto **26** se forma también cuando ligando $i^{\text{Pr}}\text{BIP}$ reacciona con otros alquilos de litio diferentes del LiMe .



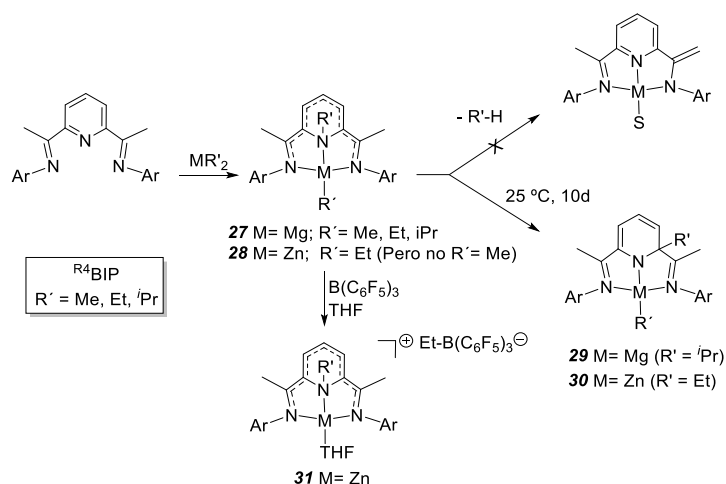
Esquema I.13.

La reacción del metil-litio con el ligando BIP es en esencia un ataque nucleofílico del grupo Me^- sobre un centro relativamente rico en electrones, el átomo de nitrógeno. Se trata de un proceso muy inusual, del cual apenas existen antecedentes. Las distancias de enlace en las estructuras de los complejos **25** indican que sobre el esqueleto carbonado del ligando se extiende un sistema electrónico deslocalizado, pero la geometría aproximadamente tetraédrica del átomo de nitrógeno implica la desaparición de la aromaticidad de la piridina. Posiblemente debido a esta circunstancia, la

alquilación del átomo de nitrógeno es reversible. La tendencia de los compuestos **25** a evolucionar hacia **26** es un signo de esta reversibilidad, ya que para que ocurra la pérdida de CH₄, primero es necesario que se rompa el enlace N-Me. La reversibilidad de la alquilación del nitrógeno se manifiesta también en otras reacciones, como la transferencia del grupo metilo desde los derivados de tipo **25** a reactivos electrófilos, como el bromuro de isopropilo.³¹

También las reacciones de los ligandos BIP con dialquilos MR₂ (M = Mg o Zn) han sido investigadas. El Esquema I.14 resume los resultados del trabajo llevado a cabo por el grupo de Gibson con alquilos sencillos (R = Me, Et o ⁱPr). De manera semejante al LiMe, los derivados MgR₂ estudiados transfieren uno de los grupos alquilo al átomo de nitrógeno del anillo de piridina, reteniendo el segundo en la esfera de coordinación del metal. Los productos resultantes, **27** (M = Mg), presentan colores muy intensos. El ligando ^{Me}4BIP reacciona de manera análoga con ZnEt₂, rindiendo el producto **28**, pero es inerte frente al ZnMe₂. Por medio de experimentos de marcaje isotópico se pudo establecer de manera concluyente que la migración de Et al N desde ZnEt₂ es irreversible, a diferencia de las migraciones similares con M = Mg que son reversibles. Ni los derivados N-alquilados de Mg **27**, ni el correspondiente compuesto de Zn **28** son proclives a eliminar R-H por desprotonación de la función imina, como hacen los derivados de Li **25**. En su lugar, estos compuestos experimentan de manera espontánea la migración del grupo R desde el átomo de nitrógeno al átomo de carbono 2 de la piridina, como se indica en el mismo esquema (compuestos **29** y **30**). La formación de este tipo de derivados se refleja en el espectro de protón en la aparición de tres señales a δ 6.0 – 6.4, 5.4 – 5.5 y ~4.8 ppm, debido a los protones 5, 4 y 3, respectivamente, del anillo de 1,2-dihidropiridina resultante. La migración se ve favorecida al incrementar la congestión estérica, es decir, al aumentar el tamaño del grupo R' y de los sustituyentes aromáticos. Por su

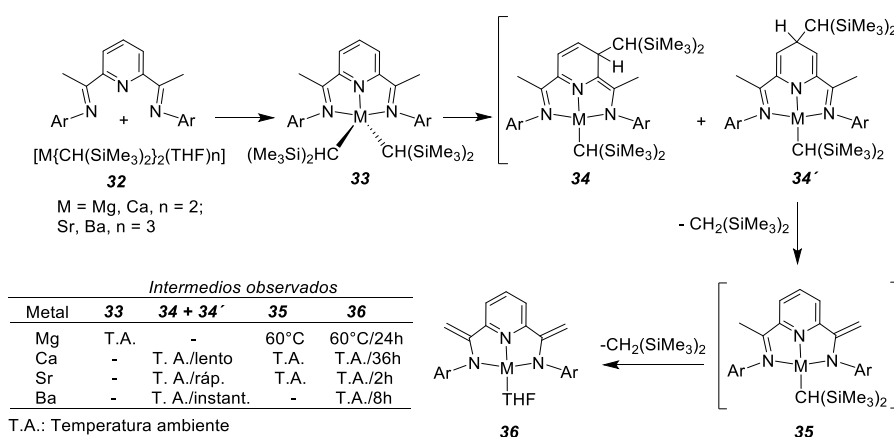
relación directa con algunos de los resultados que se exponen en la presente memoria, resulta interesante mencionar que el ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$ extrae de manera selectiva el grupo etilo enlazado al átomo metálico del complejo *N*-etilado de Zn, **28**, dando lugar al derivado catiónico **31**, dejando incólume el grupo *N*-etilo.



Esquema I.14.

No solo el metal, sino el tamaño y la naturaleza de los grupos alquilo de los reactivos organometálicos tienen una influencia considerable en el resultado de las reacciones de estos compuestos con los ligandos BIP. Hill estudió hace algunos años la interacción de los derivados alcalinotérreos $[M\{CH(SiMe_3)\}_2(THF)_n]$ (**32**: M = Mg o Ca, n = 2; M = Sr o Ba, n = 3), que contienen el voluminoso ligando alquílico bis(trimetilsilil)metilo, con el ligando iPr^4BIP . Los productos finales son todos ellos similares, ya que en todos los casos se obtienen complejos enamidato (o aza-enolato) resultantes de la desprotonación de ambos grupos metilo de las funciones imina, con la consecuente eliminación de bis(trimetilsilil)metano. Este resultado, que contrasta con los del equipo de Gibson con los derivados MgR_2 menos

voluminosos, ha sido atribuido al tamaño excepcionalmente voluminoso del grupo $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. El seguimiento de la reacción por RMN permite observar la formación de diversas especies intermedias, cuyas estabilidades relativas dependen en gran medida del metal que se use en concreto. Sin embargo, los distintos intermedios detectados parecen representar diferentes etapas de una ruta común para los cuatro metales, la cual se muestra en el Esquema I.15.



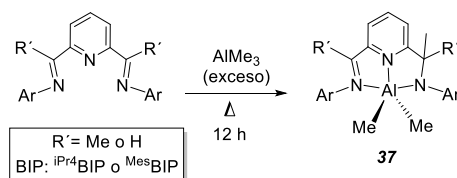
Esquema I.15.

Los espectros de RMN de la disolución anaranjada que se obtiene al mezclar cantidades equimoleculares de **32**-Mg y del ligando $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ en C_6D_6 indican que este último desplaza el THF coordinado del metal, formando un complejo de simetría C_2 , al cual probablemente corresponde a la composición $[\text{Mg}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 i\text{Pr}^4\text{BIP}]$, **33**. Este complejo es estable a la temperatura ambiente, pero evoluciona a 60 °C, eliminando de manera consecutiva dos equivalentes de $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$. Este proceso conduce a la formación del derivado bis-enamidato **36**-Mg a través del intermedio monoalquílico **35**-Mg. La reacción se completa al cabo de 24 h a la temperatura indicada. Los derivados dialquílicos de los elementos más pesados del grupo (Ca, Sr, Ba)

son mucho más reactivos y evolucionan hasta los productos finales **36-M** (M = Ca, Sr) a la temperatura ambiental, sin que se hayan observado los análogos del complejo **33**. Los derivados de Ca y Sr originan en primer término una mezcla de especies que contienen a los correspondientes compuestos mono-desprotonado **35-M** (M = Ca, Sr), junto con dos complejos isómeros identificados como **34** y **34'**, los cuales resultan de la migración de uno de los grupos alquilo hacia las posiciones 3 ó 4 del anillo de piridina, con la consecuente pérdida de aromaticidad de esta última. El reactivo inicial se consume más rápidamente con el reactivo de Sr que con el de Ca. En la reacción del ligando ^{iPr}₄BIP con el derivado de Ba se observa la formación prácticamente instantánea de los productos de migración **34-Ba** y **34'-Ba**, pero no del intermedio **35-Ba**. Al permitir evolucionar las mezclas de reacción generadas a partir de los derivados alquílicos (M = Ca, Sr, Ba), su color azul intenso vira al cabo de algunas horas (Ca, 36 h; Sr, 2 h; Ba, 8 h) hacia una tonalidad marrón-verdosa, al tiempo que sus espectros de RMN muestran la transformación de los productos iniciales en las correspondientes especies doblemente desprotonadas, **36**, cuyos espectros son muy semejantes al de su análogo de Mg. En conjunto, se ha comprobado que la reactividad de los dialquilos aumenta el orden en que lo hace el radio de los iones M²⁺, es decir, Ba > Ca > Sr > Mg, mientras que la velocidad de formación del producto final es Sr > Ca > Ba. Esta última secuencia tiene un origen complejo, ya que es el resultado de la superposición de las varias etapas sucesivas del proceso.

El estudio de la interacción de los ligandos BIP con compuestos organoalumínicos presenta un especial interés por su evidente relación con los sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas. Pocos meses después de su comunicación inicial sobre los catalizadores de hierro y cobalto, el grupo de Gibson presentó otro informe preliminar describiendo la reacción de varios ligandos BIP con trimetilaluminio.³² Como se muestra en el Esquema I.16, la reacción, en la que se emplean condiciones de reacción

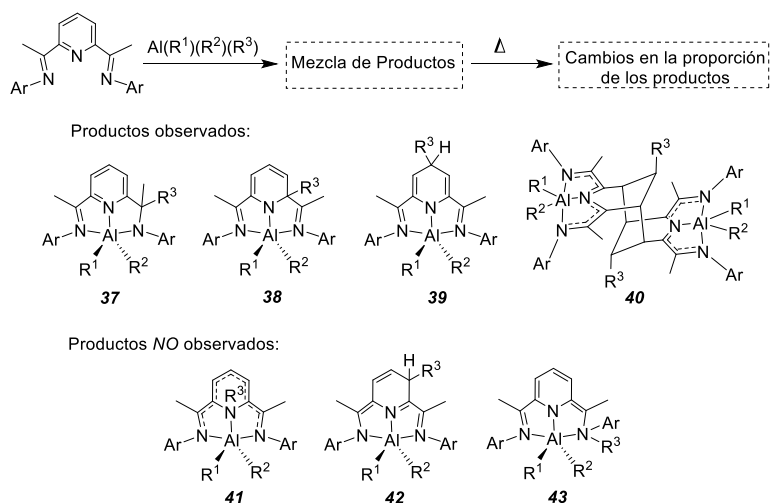
rigurosas (exceso de reactivo, reflujo, 12h), conduce de manera selectiva a los complejos del tipo **37**, en los cuales se ha transferido un grupo metilo a una de los carbonos imínicos. En 2002, Grassi obtuvo resultados similares empleando en este caso AlEt_2Cl .³³



Esquema I.16.

Con posterioridad, Budzelaar investigó la reacción del ligando $^i\text{Pr}^4\text{BIP}$ con cantidades estequiométricas de diversos reactivos organoaluminicos (AlMe_3 , AlEt_3 , AlEt_2Cl , Al^iBu_3 , AlH^iBu_2) a la temperatura ambiental, encontrando que, en general, estas reacciones son mucho más complejas de lo que dejaban entrever los estudios anteriores.³⁴ En estas condiciones más suaves se obtienen mezclas de productos compuestas por cantidades variables de los complejos que se muestran en el Esquema I.17, los cuales resultan de la transferencia de alquilo al carbono imínico (**37**), o a los carbonos 2 ó 4 del anillo de piridina (**38** y **39**, respectivamente). Asimismo, se detectó la formación de los dímeros **40**. En cambio, no se observaron los productos resultantes de la migración al nitrógeno piridínico (**41**), al carbono 3 (**42**), o al nitrógeno de imina (**43**). La calefacción prolongada de dichas mezclas altera la proporción de los productos, pero nunca de modo que quede una única especie. En los casos más favorables, algunos de estos complejos pudieron ser aislados por cristalización fraccionada. Esto hizo posible completar la caracterización espectroscópica y estructural de **37** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$), **38** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$) y del dímero **40** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{R}^3 = \text{H}$), que

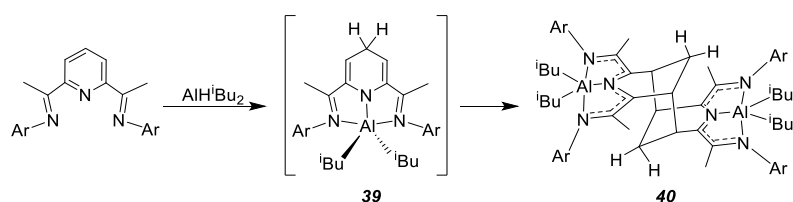
servieron como referencias para la identificación del resto de los productos detectados en los espectros de RMN de las diferentes mezclas.



Esquema I.17.

La naturaleza de los productos formados en las reacciones anteriores depende de manera muy marcada de la estructura del alquilo de aluminio. Con AlMe_3 , AlEt_3 o AlEt_2Cl se forman mezclas de productos (**37** + **38** + **39**) en las que predomina el producto de migración al carbono C2 del anillo, **38**. En el caso del diisobutilalano, Al^iBu_2 , migra el átomo de H con preferencia al alquilo ($\text{R}^3 = \text{H}$), y lo hace de manera selectiva al C4 dando lugar al correspondiente 1,4-dihidropiridinato **39**, el cual se dimeriza de manera gradual para dar **40**. En marcado contraste, el Al^iBu_3 no reacciona con $^i\text{Pr}^4\text{BIP}$, aunque en el espectro de RMN de ^1H de la mezcla se observan cambios en la posición de las señales del ligando, que sugieren que ambas sustancias interaccionan de manera reversible.

Como mencionamos más arriba, al calentar las mezclas de productos se observan cambios en su composición, cambios que reflejan la diferente estabilidad relativa de los productos. Por ejemplo, las mezclas de reacción con AlMe_3 o AlEt_3 , se enriquecen gradualmente en el producto de migración al carbono imínico (**37**), detectándose también la formación de los compuestos binucleares, **40**. Estos últimos proceden de la dimerización de las correspondientes dihidropiridinas, **39**, que proceden de la migración del grupo R al C4 del anillo central. Este proceso es particularmente claro en el caso de la reacción con Al^iBu_2 , como se muestra en el Esquema I.18. La reacción produce inicialmente el correspondiente intermedio **39**, que proviene de la migración de hidruro al anillo de piridina. Al calentar la disolución a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h, este producto se dimeriza para dar **40**, el cual cristaliza directamente desde la mezcla de reacción. De manera un tanto sorprendente, no se han logrado registrar espectros de RMN de este último producto, lo cual se justifica por su muy baja solubilidad, y por la contaminación por especies paramagnéticas cuya identidad se desconoce.



Esquema I.18.

I.4 Reacciones de los complejos alquílicos de los elementos de transición con ligandos BIP.

Las secciones anteriores describen dos metodologías diferentes para la preparación de complejos organometálicos derivados de los ligandos BIP, que contengan metales de transición o elementos del grupo principal. En el

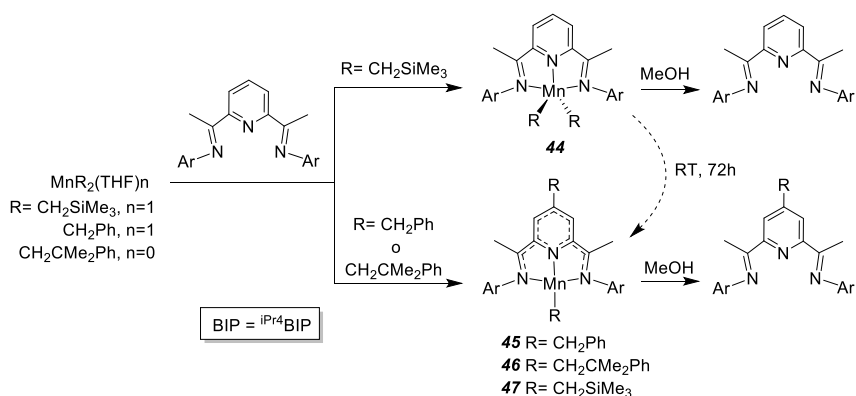
procedimiento clásico para la preparación de complejos organometálicos, Sección 1.2, el ligando BIP se encuentra en la esfera de coordinación del metal *antes* de llevar a cabo una reacción de transmetalación, es decir que los grupos alquilo se transfieren desde reactivos organolíticos, organomagnesianos u organoaluminicos. Estas reacciones se complican debido a que los mencionados reactivos pueden atacar tanto al metal como al ligando BIP coordinado. En cambio, las reacciones usadas en la preparación de complejos de metales de los grupos principales que se describen en la Sección 1.3, el ligando BIP se adiciona directamente sobre el compuesto organometálico de grupo principal. Este método es más directo, ya que el ligando BIP accede directamente al fragmento organometálico previamente constituido, o a lo sumo solo ha de desplazar alguna molécula débilmente coordinada, p. ej., de disolvente si el complejo precursor se encuentra solvatado (por ejemplo, en el caso de los magnesianos). El producto primario de estas reacciones será un complejo alquílico con ligandos BIP, pero pueden tener lugar procesos posteriores como resultado de la transferencia de grupos alquilo desde el metal al ligando. Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre en las reacciones de transmetalación, los productos se forman a través de etapas consecutivas y no competitivas. Esto permite un mejor control de las reacciones y facilita la comprensión de los procesos elementales subyacentes.

Si existiesen los precursores organometálicos adecuados, sería deseable aplicar la segunda metodología a los metales de transición, para evitar las complicaciones que aparejan los métodos de transmetalación. Los precursores ideales serían complejos alquílicos de tipo MR_n , carentes de otros ligandos secundarios (o *alquilos homolépticos*), o bien complejos estabilizados por ligandos lábiles y fáciles de desplazar (por ejemplo, como éteres o aminas) los cuales serían en cierto modo "equivalentes sintéticos" de los alquilos homolépticos. Sin embargo, estos compuestos son

relativamente infrecuentes, por lo que este enfoque metodológico precisa determinar de antemano los complejos más adecuados para cada tipo de metal.

El Mn(II) representa un caso especial entre los iones metálicos de transición. Este ión, que cuenta con 5 electrones en su capa más externa, muestra una fuerte preferencia por la configuración electrónica de alto espín, en la que todos los orbitales *d* se encuentran semillenos. Tal configuración dificulta la participación de dichos orbitales en el enlace químico, lo cual presta al Mn(II) propiedades químicas inusuales, con frecuencia más cercanas a las de un elemento de grupo principal que a un ión metálico de transición.³⁵ Quizás como resultado de ello, en su estado de oxidación divalente este elemento forma diversos alquilos homolépticos estables, y numerosos derivados solvatados con THF u otros donadores débiles que constituyen excelentes precursores para la síntesis de nuevos complejos. Nuestro grupo ha sacado partido de esta oportunidad, investigando la reacción de los complejos organometálicos de Mn(II) con ligandos BIP. De este modo, confirmamos que este tipo de reacciones constituyen un excelente camino para la síntesis selectiva de alquilos de Mn(II) estabilizados por ligandos BIP, en contraste con la complejidad de la química asociada a las reacciones de transmetalación que hemos descrito en la sección I.2.³⁶ Como se muestra en el Esquema I.19, se pueden distinguir dos situaciones: Cuando el grupo alquilo es el fragmento CH₂SiMe₃, es posible obtener complejos estables de tipo [Mn(CH₂SiMe₃)₂(BIP)]. El complejo que contiene el ligando ^{iPr}4BIP (**44**) fue aislado en estado puro como un sólido cristalino de color muy oscuro, y muy sensible al aire. Su estructura cristalina muestra al ión Mn(II) en un entorno de geometría piramidal cuadrada, similar al de su análogo de Fe(II), **15**. Los otros grupos R ensayados (bencilo y CH₂CMe₂Ph, *neofilo*) condujeron a un producto de diferente tipo. En ambos casos, la cristalización fraccionada a baja temperatura permitió aislar los complejos **45**

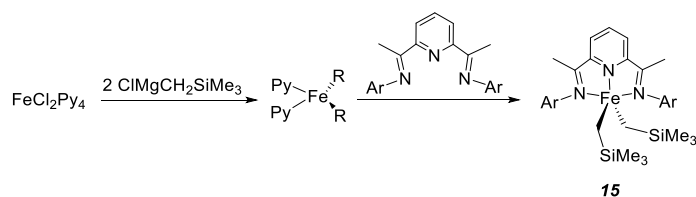
y **46**, de color rojo Burdeos, cuya estructura cristalina no pudo ser determinada. Sin embargo, la metanólisis controlada de ambos productos permitió recuperar el ligando BIP sustituido con un grupo R en la posición 4 del anillo de piridina. Este dato, junto con los datos analíticos y magnéticos obtenidos para ambos productos, permitió establecer que dichos complejos presentan una configuración con cuatro electrones desapareados (compatible con un centro de Mn(I) de alto espín) en los cuales uno de los grupos R inicialmente unidos al metal ha sustituido al átomo de hidrógeno de la posición 4 del anillo de piridina del ligando BIP. Por su parte, cuando se le permite permanecer en disolución a la temperatura ambiente durante 72 h, el complejo **44** se transforma en un producto análogo, **47**, el cual fue aislado con un rendimiento del 20 %.



Esquema I.19.

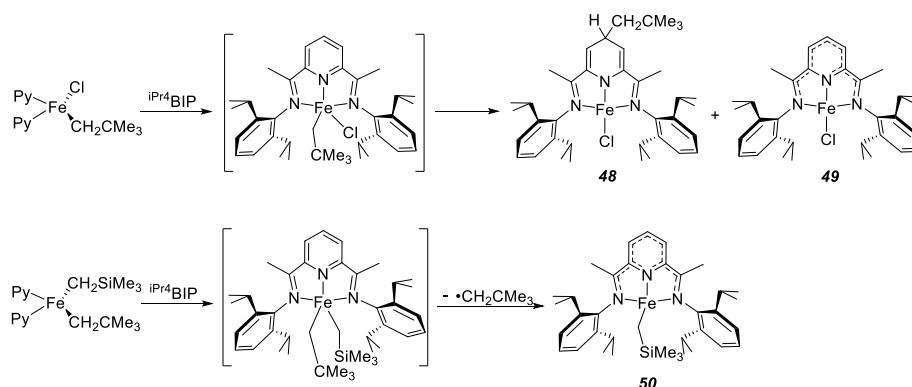
La inmensa mayor parte de los complejos alquílicos estables de los elementos de transición incluyen ligandos secundarios, como por ejemplo, las fosfinas terciarias, ciclopentadienilo, carbonilo, etc, los cuales se enlazan con fuerza al centro metálico. Aunque las reacciones de intercambio de ligandos son muy comunes, en general no es fácil lograr la sustitución completa de dichos ligandos secundarios bajo condiciones de reacción suaves. Por otro

lado, cuando todos los ligandos secundarios son lábiles, su estabilidad suele verse comprometida, por lo cual tales complejos suelen ser poco estables y difíciles de manejar. No obstante, es posible encontrar complejos alquílicos de elementos de transición en los que se da una situación de compromiso, de manera que poseen al mismo tiempo la reactividad necesaria, y una estabilidad química adecuada para facilitar su aislamiento y manipulación. La piridina es un ligando moderadamente donador σ y, al mismo tiempo, un aceptor π suave, lo cual le permite estabilizar numerosos complejos organometálicos, al tiempo que resulta fácil de desplazar por otros ligandos. Los complejos organometálicos estabilizados por piridina son, por tanto, excelentes precursores para la síntesis de numerosos derivados alquílicos a través de reacciones de intercambio de ligandos. Por ejemplo, los elementos Ni y Pd forman complejos alquílicos estables, de composición $[\text{MR}_2\text{Py}_2]$, los cuales experimentan con facilidad reacciones de intercambio de ligandos.³⁷ Estos compuestos reaccionan de manera instantánea con bases nitrogenadas bidentadas, como las α -diiminas, produciendo los correspondientes complejos $[\text{NiR}_2(\text{N-N})]$ o $[\text{PdR}_2(\text{N-N})]$ con rendimientos prácticamente cuantitativos.³⁸ Este procedimiento es muy superior a las técnicas de alquilación de los precursores $[\text{MX}_2(\text{N-N})]$ con reactivos organomagnesianos u organolíticos³⁹ y puede ser extendido a otros elementos. En particular, resulta útil para la preparación de complejos de los elementos de la primera serie de transición, como son los derivados alquílicos de hierro del tipo $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})]$ (**15**). Nuestro grupo desarrolló un método para la síntesis de estos compuestos en el que se parte del complejo precursor $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Py})_2]$, estabilizado por ligandos piridina (Esquema I.20).⁴⁰ A diferencia de los métodos descritos en la Sección I.2, que solo son selectivos en casos muy concretos, este método presenta carácter general y sólo está limitado al grupo alquilo, que debe poseer un grupo estabilizante β -sililo, como por ejemplo el CH_2SiMe_3 .



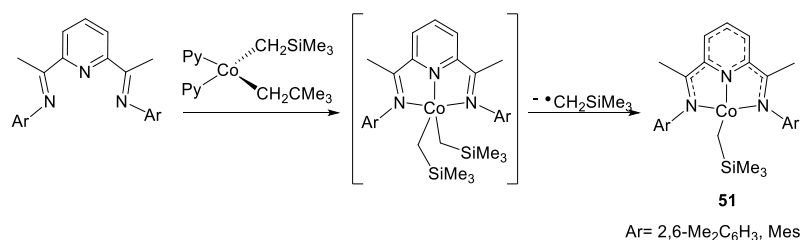
Esquema I.20.

Chirik ha aplicado esta metodología en la síntesis de diversos derivados dialquílicos de tipo $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})]$, y ha investigado las reacciones de los monoalquilos $[\text{Fe}(\text{R})(\text{Cl})\text{Py}_2]$ y alquilos mixtos $[\text{Fe}(\text{R})(\text{R}')\text{Py}_2]$ con ligandos BIP. Como se muestra en el Esquema I.21, el desplazamiento de la piridina de los precursores $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CMe}_3(\text{Cl})\text{Py}_2]$ o $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Py}_2]$ por el ligando $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ no conduce a los correspondientes productos de sustitución.²⁴ En el primer caso, el resultado es una mezcla de productos: el dihidropiridinato **48** y el complejo monohalogenado **49**, el cual parece derivar de la disociación homolítica del enlace Fe-C, y la pérdida del correspondiente radical. En cambio, el alquilo mixto, conduce exclusivamente al derivado monoalquílico **50**.⁴¹ Estas reacciones probablemente implican la formación inicial de los correspondientes productos de sustitución como intermedios inestables, los cuales se descomponen por migración del grupo alquilo al anillo de piridina central (**48**), o por disociación homolítica de un enlace Fe-C (**49** y **50**).



Esquema I.21.

Por su parte, Budzelaar ha sintetizado el complejo $[\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Py})_2]$, investigando a continuación sus reacciones con varios ligandos BIP: $^{\text{Me}_4}\text{BIP}$ y $^{\text{Mes}}\text{BIP}$, entre otros. Estos dos ligandos conducen de manera directa a la formación de los correspondientes monoalquilos, **51**, probablemente tras experimentar la disociación homolítica de uno de los grupos CH_2SiMe_3 (Esquema I.22).⁴² En cambio, dos ligandos BIP menos voluminosos, como son los que presentan sustituyentes fenilo o bencilo en el nitrógeno imínico, originan productos organometálicos inestables.



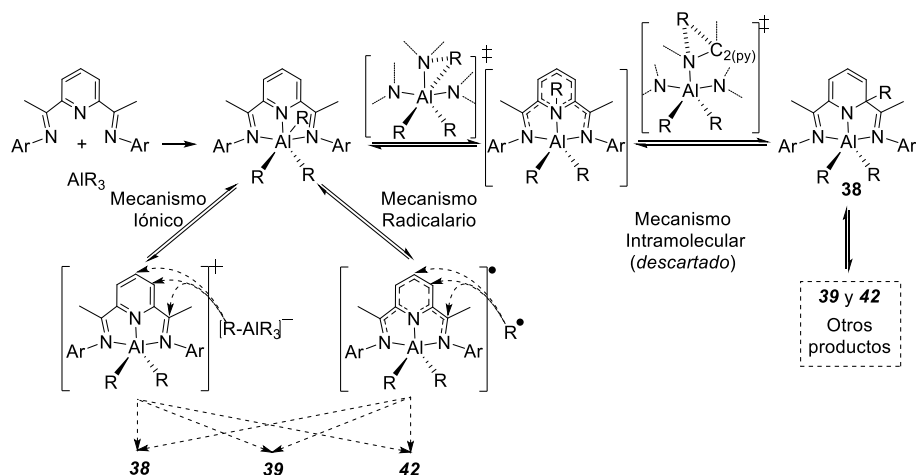
Esquema I.22.

I.5. Mecanismos de la migración de grupos alquilo y dimerización en los complejos con ligandos BIP.

Uno de los aspectos más destacables de la reactividad de los derivados organometálicos con ligandos BIP es la migración de grupos alquilo hacia distintas posiciones en el ligando. Se han observado migraciones de grupos alquilo a todas las posiciones del ligando, con la excepción de los átomos de nitrógeno imínicos. No son raros los casos en los que estas migraciones tienen lugar con gran selectividad, dando lugar a un único producto. Asimismo, se han observado otros procesos que conducen a la modificación del esqueleto del ligando BIP, entre los cuales destacan las reacciones de dimerización a través de la función imina o del anillo de piridina. En esta sección se discuten sus posibles mecanismos.

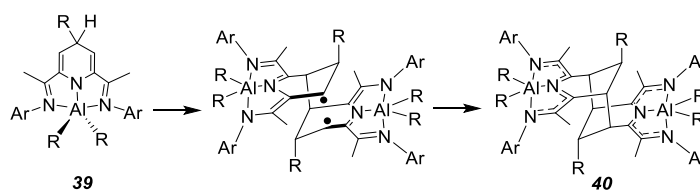
Budzelaar ha investigado la migración del grupo alquilo que tiene lugar en los compuestos organoaluminicos por métodos computacionales.³⁴ Estos estudios contemplaron tres posibles mecanismos alternativos (Esquema I.23): a) migración intramolecular, por medio de saltos del grupo alquilo entre posiciones vecinas; b) mecanismo iónico, en el cual el grupo R se disocia en forma de anión R^- , y posterior ataque del anión sobre el ligando BIP coordinado, en cualquiera de las posiciones observadas experimentalmente, y c) disociación homolítica del radical $R\cdot$, seguido del ataque del radical sobre el ligando BIP. La primera de estas posibilidades fue descartada, ya que la energía correspondiente a los sucesivos estados de transición para los saltos sucesivos es apreciablemente mayor que la energía necesaria para disociar el grupo alquilo. El segundo de estos mecanismos fue considerado más probable cuando el ligando BIP se hace reaccionar con un exceso del alquilo de aluminio. El AlR_3 sobrante facilitaría la transferencia del fragmento carbaniónico al estabilizarlo en forma de alquilaluminato $[R-AlR_3]^-$. Por último, la disociación homolítica del radical $R\cdot$ parece ser el

mecanismo más probable cuando la migración ocurre en muestras puras, en las que no existe exceso de AlR_3 . La isomerización de los productos iniciales implica la reversibilidad de las etapas elementales de transferencia de alquilo, al menos en sus primeras fases.



Esquema I.23. Posibles mecanismos propuestos para la transferencia de grupos alquilo en complejos BIP de aluminio.

En este mismo estudio, se realizaron cálculos encaminados a determinar un posible mecanismo para la formación de las especies dimeras **40** a partir del 4-dihidropiridinato **39**. Estos cálculos parecen descartar que el proceso tenga lugar a través de un estado de transición concertado. En su lugar, resulta más favorable un proceso por etapas, que pasa por un intermedio dirradicálico (Esquema I.24).

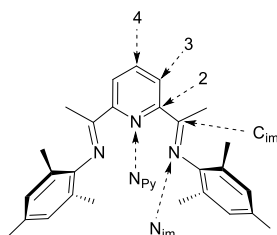


Esquema I.24. Posible mecanismo para la formación del producto **40** por dimerización del intermedio dihidropiridinato **39**.

Debido a que la transferencia de grupos alquilo tiene lugar tanto en presencia como en ausencia de exceso de reactivo, así como en otros sistemas que no implican alquilos de aluminio, el mecanismo radicalico parece ser más general que el de tipo iónico.

En un estudio separado, Budzelaar comparó la propensión de especies organometálicas de Li, Mg, Zn y Al de tipo MMe_nL a experimentar la homólisis de uno de los enlace M-C (véase la Figura I.3).⁴³ En estos complejos, L es un coligando bidentado o tridentado, entre los cuales se incluye el BIP. Una de las conclusiones principales de este estudio es que el proceso homolítico se ve muy facilitado por la capacidad aceptora π del correspondiente coligando. Entre los diferentes coligandos analizados, los que presentan un carácter π -aceptor más fuertes son aquellos que poseen funciones imina (p. ej., α -diiminas, BIP). Los fragmentos imina aceptan densidad electrónica del fragmento organometálico por medio del solapamiento de sus orbitales π^* con los σ que componen el enlace σ M-C. El flujo electrónico debilita los enlaces M-C de tal modo que la barrera de energía para su ruptura homolítica (es decir, la liberación del correspondiente radical $\cdot R$) se alcanza ya a la temperatura ambiental. Como cabría esperar, el proceso disociativo es tanto más favorable cuanto más electropositivo es el átomo metálico, ya que sus enlaces M-C, que poseen mayor energía, son más proclives a transferir densidad electrónica al ligando. Una vez que tiene

lugar la disociación del enlace ($LM-R \rightarrow LM\cdot + \cdot R$), el electrón remanente en el fragmento metálico queda alojado en los enlaces π^* del ligando, por lo que el ión metálico mantiene su estado de oxidación original. Esto es tanto como decir que la disociación del enlace M-R es favorecida por el carácter *no inocente* del ligando.



Energía libre (ΔG) para la transferencia de Me al ligando ^{Mes} BIP desde varios fragmentos MMe_n (Kcal/mol).					
Comp.	Pos. ^a	MeLi(THF)	MgMe ₂	ZnMe ₂	AlMe ₃
43	Nim	-10.2	-5.9	7.0	20.8
37	iC	-19.3	-17.7	-4.1	-1.6
41	N	-20.9	-18.8	-1.2	11.1
38	2	-18.3	-19.5	-4.3	-2.0
42	3	-32.6	-29.6	-10.7	-9.9
39	4	-27.5	-29.7	-14.2	-12.7

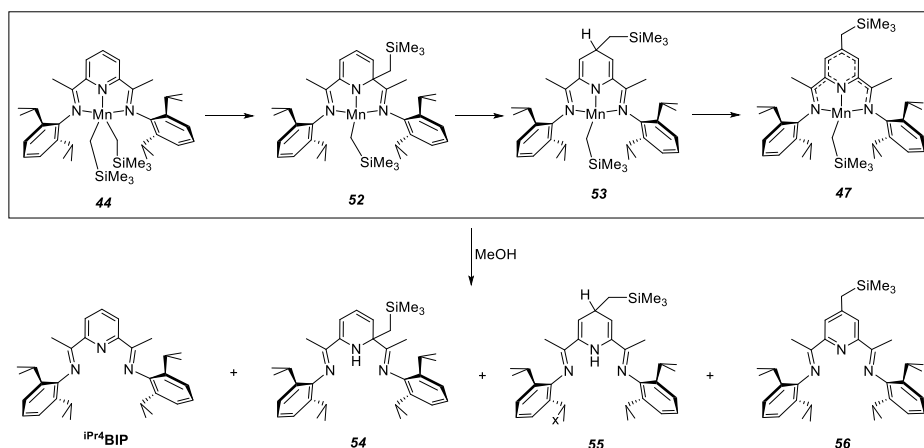
a) Posición del ataque: N_{py}, N_{im} y C_{im}.

Figura I.3.

Con el fin de investigar el origen de las selectividades observadas en el proceso de transferencia del alquilo, Budzelaar calculó también las energías implicadas en la transferencia de radicales Me \cdot desde diferentes fragmentos metálicos MMe_n (LiMe, MgMe₂, ZnMe₂ y AlMe₃), a las diferentes posiciones del ligando BIP (ver Figura I.3). Dichas energías se correlacionan de manera muy estrecha con las estabildades relativas de los distintos aniones isómeros [Me-BIP]⁻, siendo los más estables aquellos que permiten

una mayor deslocalización de la carga negativa. Por esta razón, las estructuras más estables son las que resultan de la migración del Me a las posiciones 4 y 3 del anillo aromático de piridina (ver las fórmulas **39** y **42**). Sin embargo, estas energías de estabilización no se correlacionan con las selectividades observadas en las diferentes reacciones que se describen en la bibliografía, por lo que cabe concluir que el proceso de transferencia tiene lugar bajo condiciones de control cinético. Lo más probable es que, en esas condiciones, la selección del punto de ataque sea determinada principalmente por efectos tales como el impedimento estérico, o por la estructura de los orbitales frontera del intermedio $[M(BIP)]^{\ddagger}$. No obstante, los resultados que se observan cuando se permite evolucionar los productos a la temperatura ambiente o por encima de ella (es decir, cuando pasamos de condiciones de control cinético a otras más próximas a las de control termodinámico) están más de acuerdo con los resultados del cálculo, en el sentido de que los productos que predominan en las etapas finales son también los que el cálculo predice que son más estables.

En los estudios sobre la reactividad de los alquilos de manganeso que se llevaron a cabo en nuestro grupo de investigación con anterioridad a la presente Tesis, se observó que la transferencia del grupo CH_2SiMe_3 desde el metal al ligando es más lenta que la de otros grupos alquilo. Esto permitió investigar las diferentes etapas por las que atraviesa la reacción. Como los complejos de Mn(II) son paramagnéticos y no producen espectros de RMN, estos estudios se basaron en la realización de experimentos en los que se variaba el tiempo y/o la temperatura de reacción, al cabo de los cuales se destruyeron las especies organometálicas por tratamiento con MeOH, analizando a continuación la mezcla de productos orgánicos. Estos resultados se resumen en el Esquema I.25.



Condiciones y rendimientos de reacción				
	BIP	54	55	56
RT, 96 h	20%	25%	35%	20%
60°C, 30 min	-	30%	60%	20%
60°C, 96 h	-	-	-	100%

Esquema I.25.

En el primero de dichos experimentos se permitió al complejo **44** evolucionar a la temperatura ambiente, condiciones bajo las cuales se forma el producto **47**. Tras aplicar el protocolo de desmetalación, se detectó el esperado derivado BIP sustituido en C4, **56**, así como el propio ligando *i*Pr⁴BIP, que procede del complejo **44** inicial que permanece incólume. Junto con estos compuestos, se observan otros dos productos, las dihidropiridinas **54** y **55**. Estos últimos deben proceder de los complejos **52** y **53**, especies de tipo dihidropiridinato que son el resultado directo de la migración del grupo alquilo a los átomos C2 y C4 del anillo central. Al calentar la disolución a 60 °C durante 30 minutos, y proceder después de idéntico modo, se obtiene otra mezcla de productos, en la que se encuentra ausente el ligando *i*Pr⁴BIP, lo

cual indica que todo el producto inicial ha experimentado la migración del grupo alquilo al anillo. Si la calefacción se extiende durante un tiempo muy prolongado (96 h), también desaparecen las dihidropiridinas **54** y **55**, quedando solo el compuestos **56**. De estos resultados se deduce que: i) La migración del grupo alquilo conduce a complejos de tipo dihidropiridinato, **52** y **53**; ii) el producto final, **47**, debe formarse cuando su precursor, el compuesto **53**, pierde hidrógeno de manera espontánea; iii) la migración del grupo alquilo al átomo C2 es reversible, ya que al cabo del tiempo solo se observan los productos de la migración a C4. Por tanto, el compuesto **52** se transforma en **53**. Este último hecho sugiere la secuencia de etapas que se muestra en la parte superior del esquema, pero no necesariamente implica que la migración del grupo alquilo ocurra de manera intramolecular.

Aunque los estudios anteriores aportan información sobre las etapas intermedias de la migración del alquilo, no permiten valorar la naturaleza íntima del proceso. Sin embargo, merece la pena mencionar que cuando el alquilo que migra es $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ (neofilo), también se observa el producto de transferencia de R al C4 (**46**, Esquema I.19), de manera selectiva y sin que se detecten otros productos diferentes. Este es un caso especial, ya que el radical neofilo se transpone de manera espontánea, por lo que si la transferencia de dicho grupo implicase la liberación del radical ($\bullet\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), cabría esperar que se pudiesen, detectar productos resultantes de dicha transposición. La proporción en la que se formasen dichos productos dependería del tiempo que el radical permanece en estado libre, y de la velocidad del proceso de transposición. Por esta razón se dice que el grupo neofilo es un "radical-reloj". El hecho de que no se hayan detectado tales productos de transposición durante la migración del fragmento neofilo demuestra que, o el radical no llega a liberarse, o bien que el tiempo que éstos permanecen en estado libre es muy inferior al que necesitan para transponerse. Desafortunadamente, el neofilo es un radical

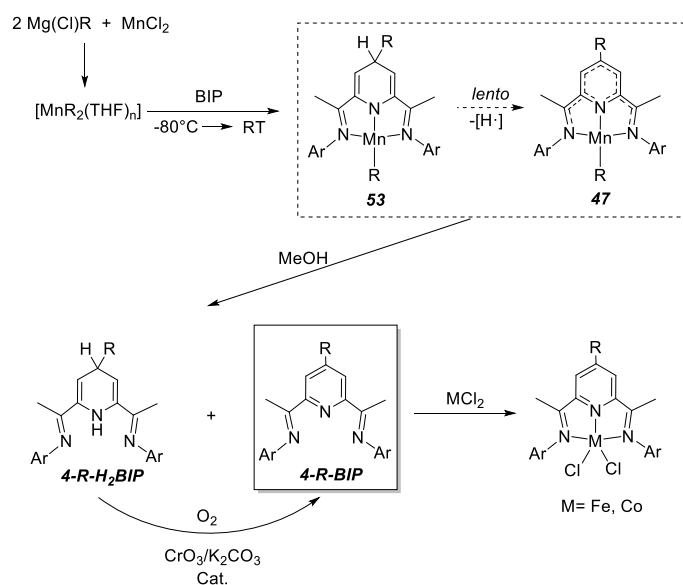
bastante estable, con un tiempo de vida medio muy largo ($t_{1/2} \approx 10^{-2}$ s),⁴⁴ por lo que la ausencia de productos de transposición no es demasiado sorprendente, incluso en el caso de que proceso implique radicales libres.

I.6. Transferencia de los sistemas BIP modificados.

Las secciones anteriores recogen diversos ejemplos de transformaciones que experimentan los ligandos BIP en la esfera de coordinación del metal. Estas transformaciones presentan un interés potencial como posibles rutas de acceso a sistemas de ligandos de estructura inusual, que a su vez podrían servir como base para la preparación de diferentes tipos de complejos con variadas aplicaciones, por ejemplo en Catálisis. Para ello, es necesario en primer lugar que tales transformaciones sean selectivas y eficaces, y en segundo lugar, que sea posible transferir los ligandos modificados a otros sistemas metálicos diferentes del entorno de coordinación en el que se originan. Estas operaciones de modificación y transferencia permitirían extender de manera muy importante la plataforma de ligandos basados en el diseño BIP, incrementando más aún la ya de por sí considerable versatilidad de esta clase de ligandos.

Una de las pautas de reactividad de los sistemas BIP que tienen más posibilidades como herramienta en síntesis es la transferencia de grupos alquilo al anillo de piridina. Aunque los métodos de síntesis de los ligandos BIP permiten modificar de manera muy sencilla los sustituyentes de las funciones imina, no existen métodos generales que permitan introducir sustituyentes en su anillo central. Como se indica en la Sección I.4, en nuestro grupo de investigación descubrimos que las reacciones de los compuestos organomanganesos con ligandos BIP conducen a la alquilación de la posición 4 del anillo central (Esquema I.19, pg 52. La transformación

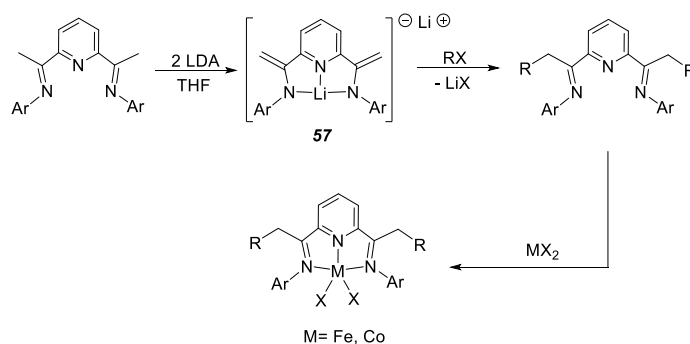
resultó ser muy selectiva en todos los casos estudiados. Solo en un caso especial ($R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) se han detectado otros productos resultantes de la transferencia del alquilo a otras posiciones del anillo, pero incluso en éste se puede lograr que la reacción conduzca a un único tipo de producto cuando se aplican las condiciones adecuadas (Esquema I.25, pg 41). En la práctica, la única dificultad que presenta esta reacción es el aislamiento de los complejos alquílicos de Mn(II), ya que estos son extremadamente sensibles al aire. Por tanto, nuestro grupo ha desarrollado un protocolo eficaz que permite la preparación de ligandos BIP alquilados en la posición 4 sin necesidad de aislar dichos intermedios (Esquema I.26).⁴⁵ Con este fin, generamos los compuestos dialquilmanganosos MnR_2 haciendo reaccionar los correspondientes reactivos de Grignard con MnCl_2 en THF. Se obtienen así disoluciones que contienen las especies alquílicas deseadas, solvatadas con un número indeterminado de moléculas de disolvente. La reacción de estas especies con los ligandos BIP transcurre con cambios de color muy similares a los que se observan cuando se emplean complejos alquilmanganosos puros. El tratamiento de la mezcla de reacción con metanol permite obtener los correspondientes ligandos BIP modificados. En el caso más general se obtienen dos productos orgánicos, la dihidropiridina **4-R-H₂BIP**, y el ligando BIP modificado en la posición 4 del anillo central, **4-R-BIP**. La proporción de ambos productos es variable, pero la dihidropiridina suele predominar sobre el ligando aromatisado. La razón de ello es que la transformación del complejo intermedio **53** en el **47**, que implica la pérdida espontánea de hidrógeno, es relativamente lenta. Como se recordará, este último es el único que cristaliza cuando se tratan de aislar los productos organometálicos de la reacción. En cualquier caso, la dihidropiridina **4-R-H₂BIP** se oxida con facilidad a la correspondiente piridina **4-R-BIP**, lo cual facilita la obtención de esta última en estado puro. Para ello basta exponer la mezcla de **55** y **56** al aire durante un tiempo, aunque esta oxidación se puede acelerar usando una cantidad catalítica de CrO_3 .



Esquema I.26.

Como se indica también en el Esquema I.26, los ligandos sustituidos **4-R-BIP** presentan características de coordinación muy similares a otros ligandos BIP. La introducción de sustituyentes en el anillo central mejora la solubilidad de los complejos, pero no altera de manera significativa la actividad catalítica de complejos de Fe y Co. Sin embargo, los complejos que presentan un sustituyente alilo en la posición 4 producen un polietileno de mayor peso molecular apreciablemente mayor que el resto de catalizadores. Este efecto podría ser debido a que el doble enlace del grupo alilo unido al ligando puede ser copolimerizado con el etileno, de manera que las moléculas del catalizador quedan fijadas en el polímero. Esta *auto-inmovilización* del catalizador modifica las propiedades del centro activo, por ejemplo, ralentizando el proceso de transferencia de cadena que limita el peso molecular del polímero.⁴⁶

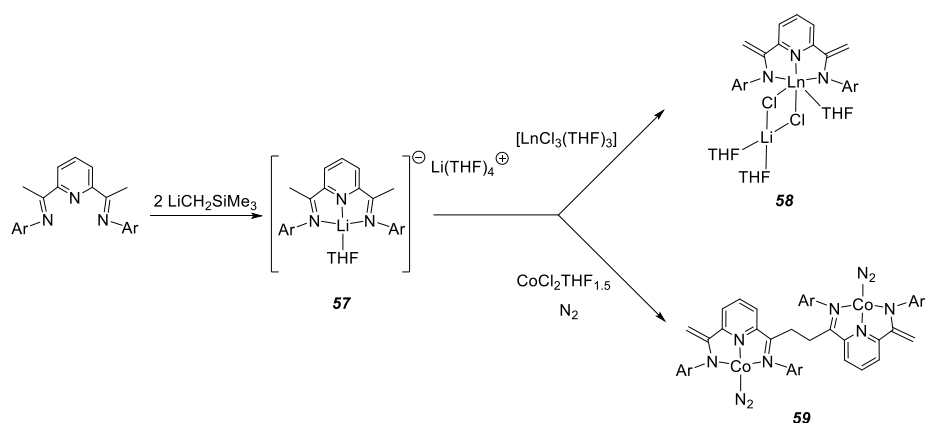
Descontando las contribuciones de nuestro grupo, no son numerosos los ejemplos en los que se saca partido de la reactividad de los ligandos BIP para transformar su estructura y propiedades. Se puede considerar que la preparación de derivados BIP por alquilación de las posiciones α del ligando (Esquema I.27), que es una metodología sintética clásica, constituye uno de los primeros ejemplos de dicha estrategia de síntesis. La primera etapa de este método consiste en la formación de un complejo de tipo enamidato de litio, **57**, desprotonando los ligandos precursores con dos equivalentes de LDA (diisopropilamida de litio) que a continuación se hace reaccionar con dos equivalentes de un haluro de alquilo primario. El resultado es un nuevo ligando BIP que contiene grupos R enlazados en las posiciones α -imino, los cuales se transfieren a la esfera de coordinación de diferentes metales del modo usual.⁴⁷



Esquema I.27.

Los derivados enamidato de litio de los ligandos BIP son accesibles también por reacción de los ligandos BIP con el reactivo $Li(CH_2SiMe_3)$. Este método de síntesis ha permitido su aislamiento y caracterización por difracción de rayos X.⁴⁸ Como se muestra en el Esquema I.28, los enamidatos **57** son compuestos iónicos en los que el fragmento aniónico está formado por el ligando BIP desprotonado coordinado a uno de los iones

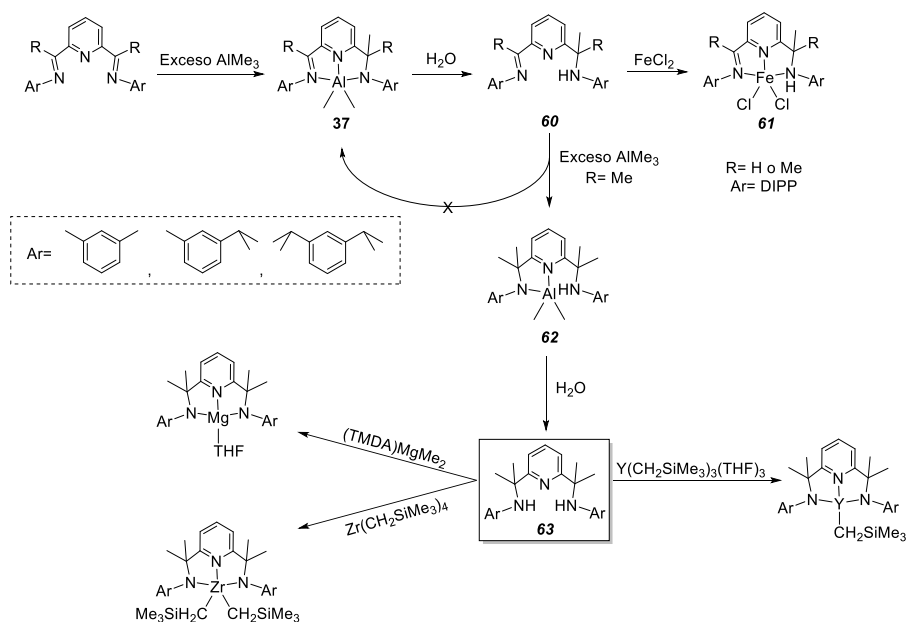
Li^+ , mientras el catión está formado por el segundo Li^+ , el cual se encuentra solvatado por cuatro moléculas de THF. Estos complejos litiados transfieren el ligando enamidato a otros metales. La reacción con $[\text{LnCl}_3(\text{THF})_3]$ conduce a los derivados enamidato de lantánido ($\text{Ln} = \text{La}$ o Nd), **58**. En cambio, con cloruro de cobalto se obtiene el complejo dímero de tipo **59**. Conviene destacar que algunos complejos similares, como los derivados de Mn **7** y **8** (Esquema I.6, pg 33) o el de Fe **17** y **18** (Esquema I.10, Pg 39) han sido detectados como componentes de las mezclas de productos que se obtienen en las reacciones de alquilación directa. Esta metodología permite obtener los complejos **58** y **59** de manera racional, y con elevados rendimientos.



Esquema I.28.

Los ligandos BIP pueden ser metilados en una de las funciones imina de forma selectiva con exceso de AlMe_3 (Sección, I.3 Esquema I.16). Tras la hidrólisis del producto de adición, **37**, se obtienen ligandos amino-imina, **60** susceptibles de ser empleados en la síntesis de nuevos complejos, como el derivado de Fe **61** (Esquema I.29).⁴⁹ Sorprendentemente, cuando **60** se trata de nuevo con AlMe_3 no se regenera el complejo original **37**, sino que se metila el segundo grupo imino (compuesto **62**, parte inferior del Esquema

I.29). Los ligandos correspondientes (**63**) se pueden liberar de nuevo por hidrólisis, y han sido empleados para preparar nuevos complejos de tipo piridina-bisamiduro de Y, Mg y Zr.

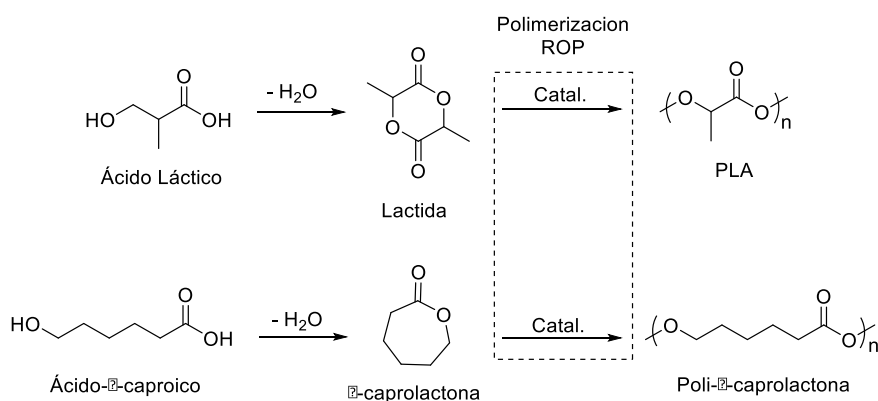


Esquema I.29.

I.7. Aplicaciones de los ligandos BIP en procesos de polimerización ROP de ésteres cíclicos.

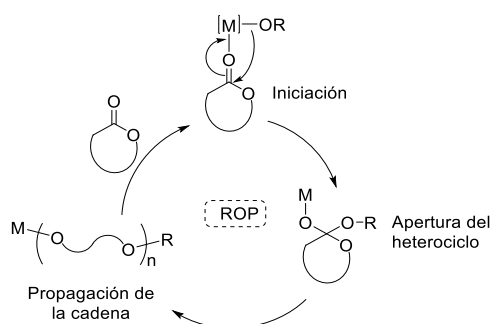
Como indicamos al comienzo de esta sección, el interés por el estudio de los ligandos BIP se inicia con el descubrimiento de la actividad catalítica de sus complejos de Fe y Co en polimerización de olefinas. En la actualidad, el polietileno y el polipropileno continúan siendo los polímeros sintéticos más importantes, sus usos son innumerables y su producción aumenta cada año. Sin embargo, estos polímeros presentan algunos inconvenientes muy serios. En primer lugar, sus materias primas, el etileno y

el propileno, dependen de un recurso no renovable como es el petróleo. Además, los residuos de estas poliolefinas permanecen en el medioambiente durante mucho tiempo sin que puedan ser degradadas, lo cual genera una considerable problemática medioambiental. Estos problemas están haciendo considerar cada vez más seriamente la posible sustitución de estos materiales poliolefínicos por otros tipos de polímeros. Los poliésteres representan la opción más evidente, pues algunos de ellos presentan propiedades físicas que les permiten competir con las poliolefinas en ciertas aplicaciones, al mismo tiempo que se degradan más fácilmente en el medio ambiente. El poli-tereftalato de etileno (PET) es ampliamente empleado en la fabricación de botellas y contenedores, pero es también un producto basado en la industria petroquímica, y su gran inercia química no facilita su degradación por los seres vivos. No obstante, la tecnología actual permite ya producir comercialmente otros poliésteres a partir de recursos renovables, en condiciones económicas competitivas. La polimerización del ácido láctico, obtenido por la fermentación de carbohidratos procedentes de fuentes vegetales (almidón de maíz, caña de azúcar), produce el ácido poliláctico o PLA, que además de ser un material biodegradable, puede ser empleado en la producción de bolsas de empaquetado.⁵⁰ El ácido láctico se deshidrata con facilidad formando un dímero, la lactida, que es mejor producto de partida que el propio ácido láctico para la obtención del PLA, ya que es susceptible de experimentar un proceso de polimerización por apertura de ciclo o ROP⁵¹ (por sus siglas del inglés *ring opening polymerization*), como se muestra en el Esquema I.30. Otros ésteres cíclicos pueden ser también polimerizados por este método, como es el caso de la ϵ -caprolactona (mismo esquema).⁵² Existe un gran interés en este segundo polímero por su excelente biocompatibilidad, que lo hace ideal para diversas aplicaciones en el campo de la biomedicina.



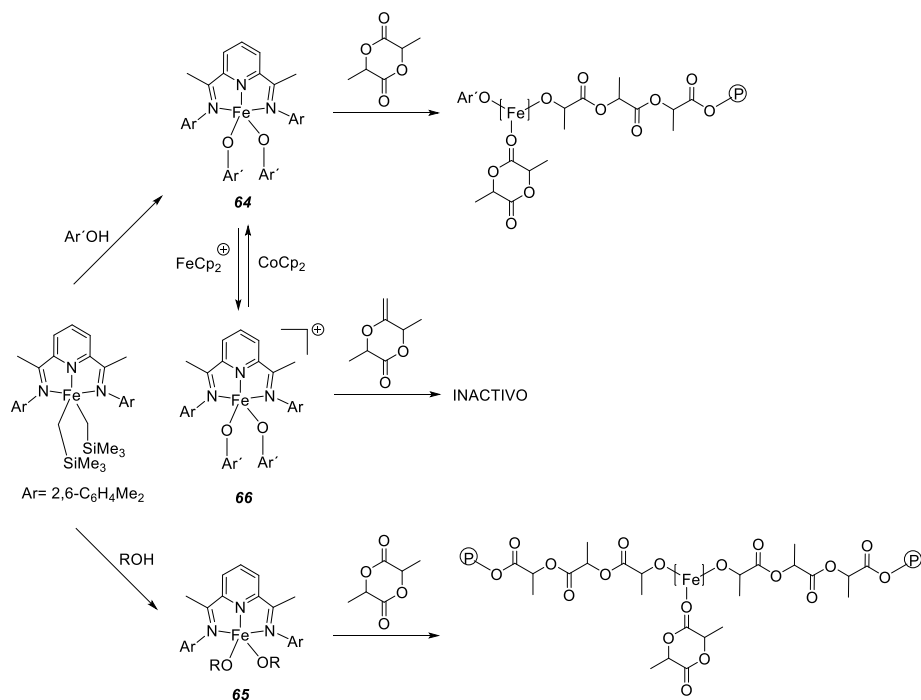
Esquema I.30. Polimerización ROP de ésteres cíclicos.

La polimerización de los ésteres cíclicos puede ser inducida por agentes muy diversos: nucleófilos, electrófilos y también enzimas. Sin embargo, es preferible el uso de catalizadores metálicos, ya que en general estos permiten un excelente control del peso molecular y de la polidispersidad. Durante las últimas dos décadas se ha realizado un importante esfuerzo para desarrollar nuevos catalizadores metálicos, en cuyo diseño se favorece el uso de elementos abundantes y no tóxicos, como el Al, Zn o los alcalinotérreos. En el Esquema I.31 se muestra el mecanismo más habitual en este tipo de reacciones. Este tema ha sido objeto de diversas revisiones en la bibliografía,^{51,53,54} y su discusión resultaría aquí demasiado prolija. No obstante, es conveniente mencionar que la mayor parte de dichos catalizadores presentan dos tipos de ligandos: ligandos espectadores (L), que estabilizan el entorno de coordinación del metal, y ligandos reactivos de naturaleza nucleófila (Nu), los cuales son responsables de inducir el crecimiento de la cadena polímera. Este diseño recuerda al de los catalizadores de polimerización de olefinas, por lo que no es extraño encontrar ejemplos en los primeros que contienen ligandos típicos de los segundos, como son los ciclopentadienilos⁵⁵ o las α -diiminas.⁵⁶



Esquema I.31. Un mecanismo frecuente de la polimerización ROP.

Los ligandos BIP representan una opción de gran interés para el desarrollo de nuevos catalizadores, también en el ámbito de la polimerización ROP de ésteres cíclicos. Sin embargo, hasta la fecha solo se ha informado de un ejemplo de tal tipo de aplicaciones. Byers ha descrito una nueva familia de catalizadores de hierro (II) activos en la polimerización de lactida (**64** y **65**, Esquema I.32).⁵⁷ Estos catalizadores se generan *in situ* haciendo reaccionar los complejos $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})]$ con dos equivalentes de un fenol (**64**) o de un alcohol (**65**). No fue posible la caracterización estructural de los alcóxidos resultantes de esta reacción, sin embargo la oxidación del derivado bis-(*p*-metoxifenóxido) produce un derivado arilóxido catiónico de Fe(III), **66**, cuya estructura fue confirmada por difracción de rayos X. Conviene aquí mencionar que nuestro grupo ha descrito la estructura cristalina de un derivado arilóxido de Fe(II), $[\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{Mes}^{\text{BIP}})]$, preparado por el mismo procedimiento.⁵⁸

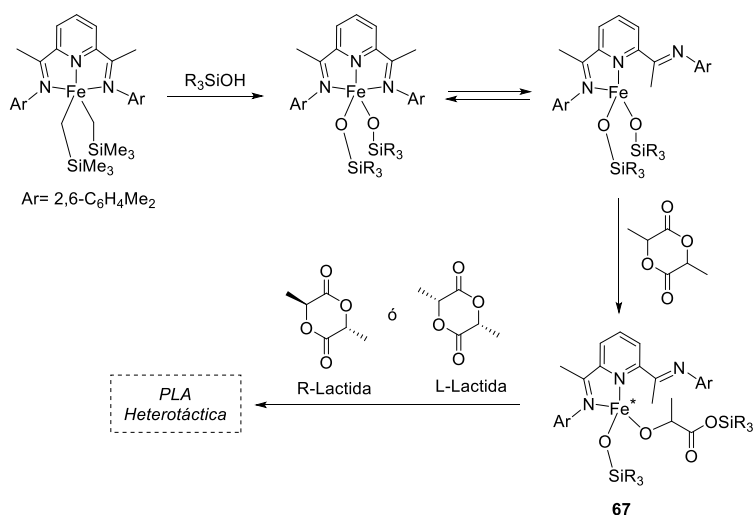


Esquema I.32

La medida de los pesos moleculares del PLA obtenido con los catalizadores Fe-BIP indica que, mientras los derivados de **65** inician dos cadenas polímeras por cada molécula de catalizador, es decir, una por cada ligando alcóxido, los de tipo **64** inician una única cadena, quedando intacto uno de los ligandos arilóxido. Esto podría ser atribuido a la menor nucleofilia del oxígeno en el derivado arilóxido, la cual reduce su capacidad para iniciar la apertura del éster cíclico. Esta explicación parece coherente con la observación de que el arilóxido catiónico **66** resulte ser catalíticamente inactivo, ya que la deficiencia electrónica en el metal contribuye también a reducir la nucleofilia de los enlaces Fe-O. La inactividad de los complejos de Fe(III) permite llevar a cabo la desactivación reversible del sistema catalítico

de Fe(II), por reacción con sales de ferricinio, FeCp_2^+ las cuales oxidan al catalizador convirtiéndolo en una especie catalíticamente inactiva. Esta desactivación es reversible porque la actividad se restaura al nivel anterior por adición del reductor CoCp_2 .

Recientemente, el grupo de Byers ha desarrollado un catalizador para la polimerización estereoselectiva de lactida, aplicando una metodología similar salvo que en este caso el precursor alquílico se hace reaccionar con silanoles voluminosos (Esquema I.33). La estereoselectividad del catalizador es debida a la formación de un centro activo de naturaleza quiral, **67**. La asimetría del centro activo parece que se atribuye a la disociación de uno de los grupos donadores imino del ligando BIP.⁵⁹



Esquema I.33.

-
- ¹ a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049. b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Mc Tavish, S. J.; Solan, White, A. J. P.; Williams, D. J. G. A.; *Chem. Commun.*, **1998**, 848.
- ² Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Brian S. Kimberley, Peter J. Maddox, Sergio Mastroianni, Stuart J. McTavish, Carl Redshaw, Gregory A. Solan, Staffan Strömberg, Andrew J. P. White, and David J. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.
- ³ a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143. b) Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; David Williams, J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2221. c) Boudier, A.; Breuil, R. P. A.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1398.
- ⁴ a) Li, L.; Gomes, P. en "Olefin Upgrading by Nitrogen-Based Metal Complexes". G. Giambastiani, J. Cámpora, eds. Springer, 2011. b) Claudio Bianchini, Giuliano Giambastiani, Lapo Luconi, Andrea Meli. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, *254*, 431. c) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I. Mantovani, G.; Meli, A., Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1391.
- ⁵ a) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 2718. b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Hoarau, O. D.; Spitzmesser, S. K.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3454. c) McGuinness, D. S.; Gibson, V. C.; Steed, J. W. *Organometallics*, **2004**, *23*, 6288. d) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Mastroianni, S.; Oakes, D. C. H.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 431.
- ⁶ Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1745.
- ⁷ Zhang, W.; Sun, W. H.; Redshaw, C. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *42*, 8988.
- ⁸ Reardon, D.; Conan, F.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9318.
- ⁹ Sugiyama, H.; Aharonian, G.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12268.
- ¹⁰ Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics*, **2003**, *22*, 395.
- ¹¹ Chirik, P. J., Wieghardt K. *Science*, **2010**, *327*, 794.
- ¹² a) Budzelaar, P. H. M.; de Bruin, B.; Gal, A. W.; Wieghardt, K.; van Lenthe, J. H. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4649. b) Knijnenburg, Q.; Hettterscheid, D.; Kooistra, T. M.; Budzelaar, P. H. M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1204. c) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Bill, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7055. d) Bart, S. C.; Chopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13901. e) Wile, B. M.; Trovitch, R. J.; Bart, S. C.; Tondreau, A. M.; Lobkovsky, E.; Milsman, C.; Bill, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4190. f) Tondreau, A. M.; Milsman, C.; Patrick, A. D.; Hoyt, H. M.; Lobkovsky, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15046.
- ¹³ Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 2994.
- ¹⁴ a) Cartes, M. A.; Rodríguez-Delgado, A.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora, J. *Organometallics*, **2014**, *33*, 1834. b) Cartes, M. A.; Rodríguez-Delgado, A.; Palma, P.; Sánchez L. J.; Cámpora, J. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 2504.

- ¹⁵ a) Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9660. b) Hojilla-Atienza, C. C.; Milsman, C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8143.
- ¹⁶ Sugiyama, H.; Aharonian, G.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12268.
- ¹⁷ Dias, E. L.; Brookhart, M.; White, P. S. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4995.
- ¹⁸ Nüchel, S.; Burger, P. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4345.
- ¹⁹ Kooistra, T. M.; Hetterscheid, D. G. H.; Schwartz, E.; Knijnenburg, Q.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2945.
- ²⁰ a) Kooistra, T. M.; Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Horton, A. D.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4719. b) Gibson, V. C.; Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.*, **2002**, 2252.
- ²¹ Knijnenburg, Q.; Hetterscheid, D.; Kooistra, T. M.; Budzelaar, P. H. M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1204.
- ²² a) Gibson, V. C.; Tellmann, K. P.; Humphries, M. J.; Wass, D. F. *Chem. Commun.*, **2002**, 2316; b) Steffen, W.; Blömker, T.; Kleigrew, N.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Chem. Commun.*, **2004**, 1188. c) Kleigrew, N.; Steffen, W.; Blömker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Erker, G.; Wasilke, J. C.; Wu, G.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13955. d) Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2039.
- ²³ Bouwkamp, M. W.; Bart, S. C.; Hawrelak, E. J.; Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Chem. Commun.*, **2005**, 3406.
- ²⁴ Fernández, I.; Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics*, **2008**, *27*, 109.
- ²⁵ Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics*, **2005**, *24*, 6298.
- ²⁶ Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13019.
- ²⁷ a) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5375. b) Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A. *Organometallics*, **2009**, *28*, 3225.
- ²⁸ Soshnikov, I. E.; Semikolenova, N. V.; Bushmelev, A. N.; Bryliakov, K. P.; Lyakin, O. Y.; Redshaw, C.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6003.
- ²⁹ Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Knijnenburg, Q.; de Bruin, B.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17204.
- ³⁰ Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Hitchcock, P. B.; Kimberley, B. S.; Rees, C. W. *Chem. Commun.* **2002**, 1498.
- ³¹ Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3088.

- ³² Bruce, M.; Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. P. J.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 2523.
- ³³ Milione, S.; Cavallo, G.; Tedesco, C.; Grassi, A. *Dalton Trans.* **2002**, 1839.
- ³⁴ Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Budzelaar, P. H. M., *Organometallics*, **2006**, 25, 1036.
- ³⁵ Layfield, R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1096.
- ³⁶ Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Palma, P.; Álvarez, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Cámpora, J. *Chem. Eur J.* **2010**, 16, 13834.
- ³⁷ a) Carmona, E.; González, F.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rodgers, R. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 777. b) Cámpora, J.; López, J. A.; Maya, C.; Palma, P.; Valerga, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643, 331.
- ³⁸ Cámpora, J.; Conejo, M. M.; Mereiter, K.; Palma, P.; Pérez, C.; Reyes, M. L.; Ruiz, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 220.
- ³⁹ a) Johnson, L. K.; Kilian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414. b) Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3068.
- ⁴⁰ Cámpora, J.; Naz, A. M.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2005**, 24, 4878.
- ⁴¹ Fernández, I.; Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics*, **2006**, 27, 109.
- ⁴² Zhu, D.; Janssen, F. F. B. J.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics*, **2010**, 29, 1897.
- ⁴³ Budzelaar, P. H. M. *Eur J. Inorg. Chem.* **2012**, 530.
- ⁴⁴ Griller, D.; Ingold, K. U. *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 317.
- ⁴⁵ Cámpora, J. Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2007**, 26, 1104.
- ⁴⁶ Cámpora, J. Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E.; Tritto, I.; Boggioni, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1871.
- ⁴⁷ McTaviush, S.; Britovsek, G. J. P.; Smits, T. M.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2007**, 261, 293.
- ⁴⁸ Sugiyama, H.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Möller, A.; Budzelaar, P. H. M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5771.
- ⁴⁹ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Mastroianni, S.; Oakes, D. C. H.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 431.
- ⁵⁰ a) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Borissou, D., en la ref. 52, cap. 10. b) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Borissou, D. *Chem. Rev* **2004**, 104, 6151.
- ⁵¹ Dubois, P.; Coulembier, Raquez, J. M. (Eds). *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. Wiley-VCH, 2009.
- ⁵² Arbaoui, A.; Redshaw, C. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 801.
- ⁵³ Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832.

⁵⁴ Sarzin, Y.; Charpentier, J. F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3564.

⁵⁵ a) Burlakov, V. V.; Letov, A. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Fischer, C.; Strunkina, L. L.; Minacheva, L. K.; Bigodskii, Y. S.; Rosenthal, U.; Shur, V. B. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2003**, *200*, 63. b) Ariffin, Z.; Wang, D. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 601.

⁵⁶ a) Hannant, M. D.; Schormann, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4071.

⁵⁷ Biernesser, A.; Li, B.; Byers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1653.

⁵⁸ Cartes, M. A.; Palma, P.; Sandoval, J. J.; Cámpora, J.; Álvarez, E. *Inorg. Chimica Acta*, **2014**, *412*, 73.

⁵⁹ Manna, C. M.; Kaur, A.; Yablon, L. M.; Haeffner, F.; Li, B.; Byers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14232.

II- Resultados y discusión

II.1. Funcionalización de los ligandos BIP voluminosos con reactivos dialquilmanganosos.

El presente trabajo tiene su punto de partida en las investigaciones realizadas en nuestro grupo de investigación acerca de la interacción de los compuestos organometálicos de manganeso (II) con los ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP), cuyos principales resultados han sido descritos en la Introducción (ver Esquema I.26., pg. 65).¹ La reacción de los dialquilos MnR_2 con los ligandos BIP que contienen sustituyentes arílicos alquilados en ambas posiciones *orto* conduce, en casi todos los casos estudiados, a la transferencia de uno de los grupo alquílicos R del reactivo organomanganeso a la posición 4 del anillo central de piridina del ligando BIP. Cuando las especies organometálicas resultantes se tratan con metanol, se obtienen mezclas de dos derivados orgánicos alquilados, 4-alquil-2,6-diiminopiridina (4-R-BIP) y 4-alquil-2,6-iimino-1,4-dihidropiridina (4-R-H₂BIP). Resulta fácil convertir las dihidropiridinas 4-R-H₂BIP en las correspondientes piridinas 4-R-

¹ Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Palma, P.; Álvarez, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Cámpora, J.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13834.

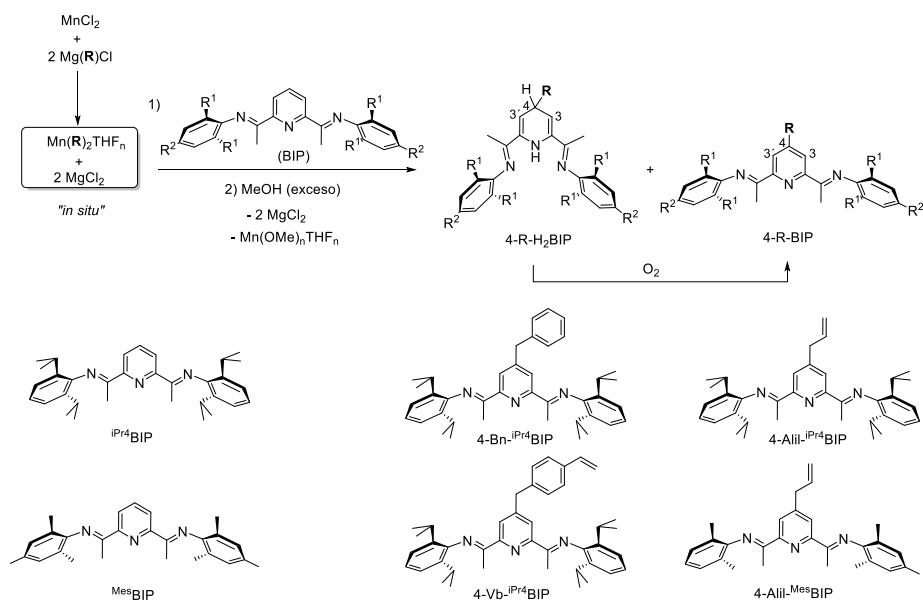
BIP, lo cual permite obtener este último componente en estado puro. Basta con exponer las mezclas de ambos compuestos al aire por un tiempo suficientemente largo, aunque el proceso se puede acelerar empleando una combinación de CrO_3 y K_2CO_3 como agente oxidante. Este procedimiento constituye la base de un método sencillo para la preparación de ligandos 4-R-BIP,² y además puede resultar útil para desarrollar sistemas catalíticos funcionales,³ inmovilizados sobre soportes inorgánicos, o conectados a otros sistemas moleculares. Para ello, sería necesario introducir grupos alquílicos que presenten un grupo funcional compatible con la formación de reactivos organometálicos polares, y que además posean la reactividad necesaria para su posterior transformación. En particular, los grupos que presentan un fragmento vinilo terminal se encuentran entre los que mejor se adaptan a estas condiciones.

II.1.1 Transferencia de grupos alquilo en sistemas BIP con sustituyentes arílicos disustituídos en *orto*: alquilación selectiva del anillo de piridina.

Entre los ligandos preparados en este trabajo se cuentan los derivados de bencilo y alilo con sustituyentes 2,6-diisopropilfenilo (4-Bn-^{iPr4}BIP y 4-Alil-^{iPr4}BIP) o mesitilo (4-Bn-^{Mes}BIP y 4-Alil-^{Mes}BIP), como se muestra en el Esquema II.1.

² Cámpora, J.; Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2007**, 5, 1104

³ Cámpora, J.; Naz, A. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Palma, P.; Álvarez, E.; Tritto, I.; Boggioni, L. *Eur J. Inorg. Chem.* **2008**, 1871



Esquema II.1.

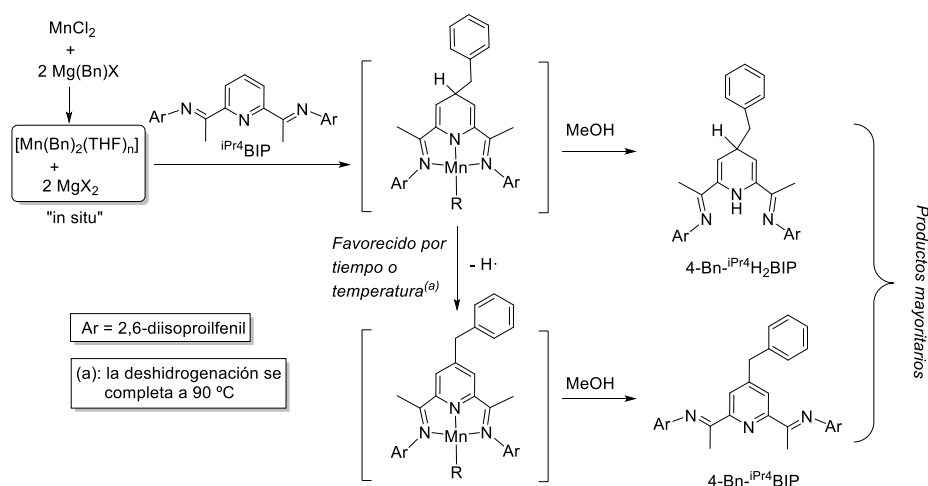
Con objeto de extender estos resultados, abordamos la síntesis de otros derivados que contuviesen grupos vinilo enlazados al anillo central a través de espaciadores, de los cuales el grupo alilo sería un caso particular cuyo elemento espaciador es un grupo metileno. Otro caso especial sería el del espaciador nulo, es decir, aquél en el que el grupo vinilo se enlaza directamente al anillo de piridina. Desafortunadamente, los ensayos que llevamos a cabo para introducir dicho sustituyente, fueron infructuosos, y recuperamos al cabo el ligando BIP inalterado. Este resultado sugiere que, o bien fracasa el intento de generar el reactivo intermedio divinilmanganeso(II), o bien los complejos que éste pueda formar con los ligandos BIP evolucionan de modo diferente al de sus análogos bencílicos y alílicos. En otra serie de experimentos tratamos de generar los derivados de 3-butenilo (es decir, con un espaciador -CH₂CH₂-). En este caso observamos la formación de productos esperados, pero con escaso rendimiento y baja selectividad. Sin

embargo, obtuvimos resultados positivos en la síntesis del derivado 4-VBn-^{iPr4}BIP, el cual presenta un sustituyente *p*-vinilbencilo en el anillo de piridina, el cual presenta el fragmento -CH₂-C₆H₄- como elemento espaciador. Para preparar este compuesto, procedimos a generar el intermedio [Mn(VBn)₂(THF)_n] (VBn = CH₂-*p*-C₆H₄), por reacción del correspondiente reactivo de Grignard con MnCl₂ en THF. Al contrario que el intermedio bis(alil)manganeso, el cual se descompone de manera gradual a la temperatura ambiente,² la especie [Mn(VBn)₂(THF)_n] se asemeja al derivado de bencilo, que es termoestable, y solo precisa la rigurosa estanqueidad del sistema al aire. El tratamiento del ligando ^{iPr4}BIP con este reactivo organomanganeso produce una mezcla de la dihidropiridina 4-VBn-^{iPr4}H₂BIP, y de la correspondiente piridina 4-VBn-^{iPr4}BIP en proporción 7:3, cuya oxidación permite obtener este último en estado puro.

Los espectros de RMN del compuesto 4-VBn-^{iPr4}BIP reflejan su simetría efectiva C_{2v}. Así, por ejemplo, los grupos acetaldimino (Me-C=N) dan lugar a una única señal a δ 2.27 ppm en el espectro de ¹H, o a 17.5 ppm en el de ¹³C{¹H}. Asimismo, se observa que los cuatro sustituyentes *i*-Pr originan un único juego de señales en ambos espectros. En el de ¹H, estas señales son un heptete a δ 2.88 ppm (³J_{HH} = 6.9 Hz) para el grupo metino, y dos dobletes a δ 1.11 y 1.13 ppm para los correspondientes metilos, cuyo carácter diastereotópico indica que el giro de los anillos de 2,6-diisopropilfenilo se encuentra bloqueado. El fragmento vinilo da lugar al esperado conjunto de tres dobletes de dobletes a δ 4.98, 5.49 (los protones del metileno, =CH₂) y 6.47 ppm (protón del metino =CH), los cuales configuran sistema de espín AMX, con una constante de acoplamiento geminal J_{AM} = 0.8, y dos constantes vecinales, J_{AX} = 10.9 y J_{MX} = 17.6 Hz.

Los intermedios orgánicos 2,6-diimino-1,4-dihidropiridina, 4-R-H₂BIP, son también ligandos muy interesantes, debido a que a diferencia de los BIP

actuarán como fragmentos aniónicos, y también por su potencial actividad *redox*. Como veremos más adelante, la reactividad característica de los ligandos BIP permite en determinados casos acceder de un modo muy directo a complejos que contienen ligandos 2,6-diimino-1,4-dihidropiridinato. Sin embargo, el disponer de métodos para de síntesis de los compuestos 4-R-H₂BIP permitiría generalizar la síntesis de sus complejos organometálicos. En este sentido, es importante destacar que en las mezclas de dihidropiridina y piridina que se muestran en el Esquema II.1., predominan casi siempre las primeras. En concreto, en las reacciones del reactivo dibencilmanganeso(II) con los ligandos ^{iPr}4BIP o ^{Mes}BIP se producen mezclas con bajo contenido del componente aromático. La proporción de este componente disminuye al acortar el tiempo de reacción, ya que de este modo se reduce al deshidrogenación espontánea del complejo manganeso (Esquema II.2). De este modo, partiendo del ligando más voluminoso, ^{iPr}4BIP, y evitando la exposición del producto orgánico al aire, se obtiene la dihidropiridina 4-Bn-^{iPr}4H₂BIP como un sólido de color amarillo. Resulta interesante destacar que, como se indica en el Esquema II.2., al calentar la mezcla de reacción se favorece la deshidrogenación del intermedio dihidropiridinato y se logra el efecto contrario, es decir, enriquecer el producto en el componente aromático.

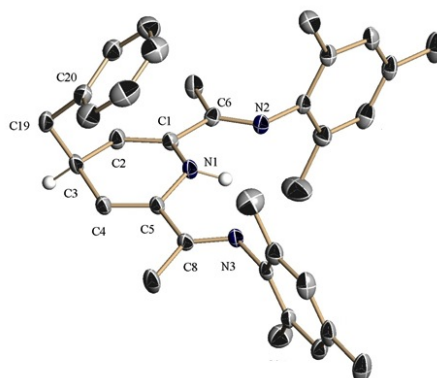


Esquema II.2.

En el caso de la reacción con el ligando $^{\text{Mes}}\text{BIP}$ no logramos evitar la formación de algo del producto aromático (relación $4\text{-Bn-}^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$: $4\text{-Bn-}^{\text{Mes}}\text{BIP} = 9:1$), pero la recristalización de esta mezcla desde pentano permitió obtener cristales de la dihidropiridina adecuados para la difracción de rayos X. En la Figura II.1 se muestra una representación ORTEP de la estructura de este compuesto. Aunque nuestro grupo describió hace años la preparación de este tipo de compuestos,^{1,2} y también se han descrito las estructuras de sendos complejos de Al^4 y Zn^5 que los contienen en forma de dihidropiridinato(-1), esta es la primera estructura cristalina de una 2,6-diimino-1,4-dihidropiridina en estado libre.

⁴ Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics*, **2006**, *25*, 1036.

⁵ Sandoval, J. J.; Palma, P.; Álvarez, E.; Rodríguez-Delgado, A.; Cámpora, J. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 6791.



Distancias (Å)		Ángulos (°)	
N(1)-C(5)	1.378(4)	N(1)-C(5)-C(8)	114.7(3)
N(2)-C(6)	1.264(4)	N(2)-C(6)-C(1)	117.6(3)
N(3)-C(8)	1.259(5)	C(2)-C(3)-C(19)	113.1(4)
C(5)-C(8)	1.480(5)	C(20)-C(19)-C(3)	112.7(3)
C(4)-C(5)	1.350(5)	N(1)-C(1)-C(6)-N(2)	0.9(5)
C(3)-C(4)	1.498(5)	N(1)-C(5)-C(8)-N(3)	-1.4(6)
N(3)-H(N1)	2.24(4)	N(1)-H(N1)-N3	107.0

Figura II.1. Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto 4-Bn-^{Mes}H₂BIP, con las distancias y ángulos de enlace más representativos.

El anillo heterocíclico de 4-Bn-^{Mes}H₂BIP es casi plano, excepto por el átomo de carbono C4, que presenta la esperada configuración tetraédrica sp^3 y se levanta ligeramente por encima del resto. En cambio, el átomo de nitrógeno N1 es solo ligeramente piramidal y prácticamente coplanar con los dobles enlaces C1-C2 y C4-C5, lo que indica que el sistema electrónico π se deslocaliza sobre dichos fragmentos, como suele ocurrir en las enaminas. De acuerdo con ello, las longitudes de ambos, 1.350(5) y 1.343(5) Å, respectivamente, son algo mayores que las correspondientes a enlaces dobles típicos (~ 1.32 Å), mientras que las distancias C1-N1 y C5-N1

(1.378(4) y 1.386(4) Å) son algo más cortos de lo normal y comparables con las que se dan en las enaminas conjugadas (~1.34 Å).⁶ A semejanza de los derivados BIP aromáticos, los grupos imina (>C=N-) se disponen en el mismo plano que el anillo. Las distancias C=N y C-C son comparables en ambos tipos de compuestos. Resulta interesante comparar la disposición de los grupos imina en este compuesto con la que se observa en las BIP y sus correspondientes ácidos conjugados, HBIP⁺,¹ (Figura II.2). En el derivado 4-Bn-MesBIP, estos grupos se orientan de manera cisoide o *s-cis* con respecto al nitrógeno de la piridina, mientras que en los derivados aromáticos BIP se disponen siempre en posición contraria, transoide o *s-trans* respecto al heteroátomo.⁷ Por otro lado, en el catión ^{iPr}4HBIP⁺ la conformación de uno de los grupos imino es la *s-trans*, y la del otro es *s-cis*.

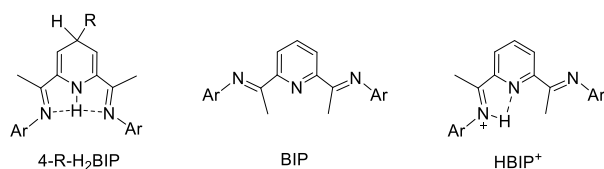


Figura II.2. Conformaciones preferidas de los compuestos 4-R-H₂BIP, BIP y HBIP⁺.

Claramente, los grupos imino muestran preferencia por la configuración cisoide cuando ésta encuentra estabilizada por puentes de hidrógeno. En el caso del catión HBIP⁺, existe un puente de hidrógeno sencillo que implica los nitrógeno de una de las funciones imina y de la piridina, mientras que en H₂BIP el puente de hidrógeno es de tres centros y enlaza ambos átomos de nitrógeno imínicos con el NH central. En este caso, las distancias N···H son comparables a las que se observan en compuestos que contienen

⁶ Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Bremmer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, S1.

⁷ Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.

interacciones de tipo $R_2NH \cdots N(sp^2)$ de fuerza moderada.⁸ En esta interacción de tres centros, el protón semeja al ión metálico en los complejos 2,6-diiminodihidropiridinato^{4,5} (véase más adelante). Por otro lado, también resulta digna de mención la disposición del sustituyente bencilo, el cual se orienta en dirección al anillo central, posiblemente debido a un fenómeno de apilamiento π . Se encuentra una disposición similar en el derivado 4-R-^{iPr4}BIP (R = CH₂CMe₂Ph), descrito por nuestro grupo de investigación.²

Para cerrar esta sección, podemos concluir que hemos extendido y consolidado la metodología para la funcionalización selectiva de los derivados 2,6-bis(imino)piridina (BIP) en la posición 4 del anillo central. Dicha funcionalización se ha llevado a cabo con varios reactivos alquilmanganosos, así como sobre sistemas BIP diferentes (^{iPr4}BIP y ^{Mes}BIP). A través de esta metodología hemos logrado acceder a dos tipos de compuestos, la 4-alquil-2,6-bis(imino)-1,4-dihidropiridinas 4-R-H₂BIP y 4-alquil-2,6-bis(imino)piridinas 4-R-BIP. Aunque se suele obtener una mezcla de productos, es posible preparar cada uno de ellos en forma pura. Las piridinas 4-R-BIP se obtienen puro al oxidar la mezcla de reacción, pero es posible favorecer la formación de la dihidropiridina, de forma que se obtenga solo este producto. No obstante, hemos puesto de manifiesto algunas limitaciones de esta metodología, ya que esta no es posible aplicarla cuando los grupos R a transferir son muy pequeños (R = vinil) o poseen hidrógeno en la posición β (R = butenilo).

⁸ Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, 1997. Pg 66.

II.1.2. Transferencia de grupos alquilo en sistemas BIP con sustituyentes arílicos monosustituídos en *orto*: Doble migración.

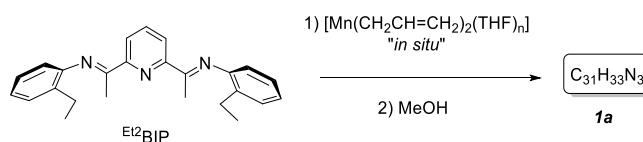
El impedimento estérico en los sustituyentes arílicos (N-Ar) de los ligandos BIP constituye uno de los elementos cruciales para el control de su reactividad y de la actividad catalítica de sus complejos metálicos.⁹ Por ejemplo, mientras que los complejos de Fe y Co en los que los grupos N-Ar presentan sustituyentes alquílicos en ambas posiciones *orto* catalizan la conversión del etileno en polímero de alto peso molecular, los complejos análogos cuyos grupos arilo tienen un único sustituyente *orto* se comportan como catalizadores de oligomerización, y producen mezclas de α -olefinas de bajo peso molecular.¹⁰ Por tanto, en el contexto de la presente investigación, resulta de gran interés estudiar el efecto del grado de sustitución de los anillos aromáticos sobre la selectividad de la migración de grupos alquilo desde el metal al ligando BIP. Con este objeto, estudiamos la reacción de los reactivos organomanganesos $[\text{MnR}_2(\text{THF})_n]$ (R = alilo, bencilo y 4-vinilbencilo) con los ligandos $^{\text{Et}2}\text{BIP}$ y $^{\text{iPr}2}\text{BIP}$, los cuales contienen grupos arilo monosustituídos 2-etilfenil y 2-isopropilfenil, respectivamente.

La interacción del reactivo $[\text{Mn}(\text{Alil})_2(\text{THF})_2]$ con el ligando $^{\text{Et}2}\text{BIP}$ a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ produce una disolución de color marrón oscuro, que vira al verde intenso al continuar la agitación durante 16 h a la temperatura ambiente. Tras aplicar el protocolo habitual (es decir, tratamiento con metanol en exceso, seguido de eliminación de los componentes inorgánicos por evaporación, extracción y filtración), obtuvimos un nuevo producto, **1a**, como un líquido

⁹ Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios; I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1391.

¹⁰ a) Small, B. L.; Brookhart, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143. b) Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2221. c) Small, B. L.; Marcucci, A. J. *Organometallics*, **2001**, *20*, 5738.

aceitoso de color beis cuyas características físicas distan de manera notable de las de los productos 4-R-^{Pr}4BIP o 4-R-^{Me}5BIP, los cuales son sólidos o aceites de color amarillo vivo casi anaranjado (Esquema II.3.).



Esquema II.3.

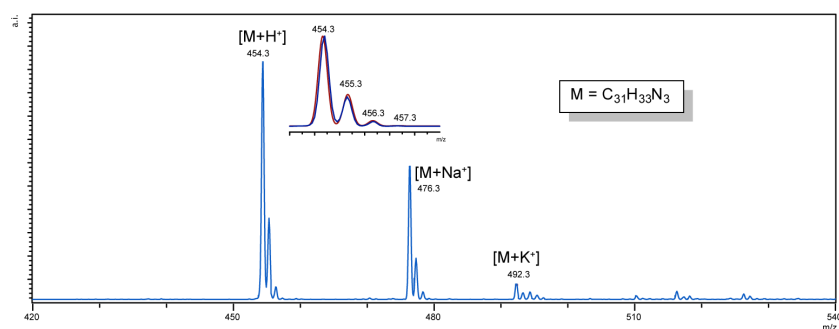


Figura II.3. Espectro de masas ESI del producto **1a**. En la ampliación se muestra la señal debida al ión $\text{M}+\text{H}^+$ (azul) y la correspondiente simulación de las intensidades de los picos isotópicos (rojo).

En la Figura II.3 se muestra el espectro de masas ESI de **1a**, registrado a partir de una disolución en diclorometano/metanol. Dicho espectro presenta tres picos principales que responden a una misma especie ionizada de tres formas diferentes según toma un protón o los cationes Na^+ o K^+ . La relación m/z y las intensidades de los picos isotópicos de estas señales corresponden a la fórmula molecular $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3$, como se puede

observar en la simulación de la señal principal, $M+H^+$. Esta composición, confirmada por el análisis elemental, indica que en esta ocasión el reactivo organomanganeso ha transferido ambos grupos alquilo al ligando BIP y no solo uno, como ocurría en las reacciones que describimos en la sección anterior.

Al comparar el espectro de RMN de 1H de **1a** con el correspondiente al ligando ^{Et_2}BIP (Figura II.4), se constata la diferente naturaleza de ambas sustancias, que se refleja en las distintas posiciones que ocupan las señales originadas por los sustituyentes etilo o los grupos metilo de las iminas. Los grupos alilo dan lugar a multipletes situados a δ 2.76 ppm (CH_2), y a 5.00 y 5.69 ppm ($CH=CH_2$), cuya intensidad relativa indica que existen dos de ellos en cada molécula. Resulta muy significativo que no se observen los característicos multipletes de dihidropiridina, lo cual indica que el anillo central mantiene inalterado su carácter aromático. Se observan, asimismo, dos señales anchas en las proximidades de 4.5 ppm (recuadro), las cuales no presentan acoplamientos. Estas señales tampoco presentan correspondencias en el espectro bidimensional de heterocorrelación 1H - ^{13}C HMQC, y por tanto deben corresponder a protones que no se enlazan a átomos de carbono, de tipo NH. Estos indicios, combinados, permiten concluir que la estructura del compuesto **1a** es la que se indica en la Figura II.5.

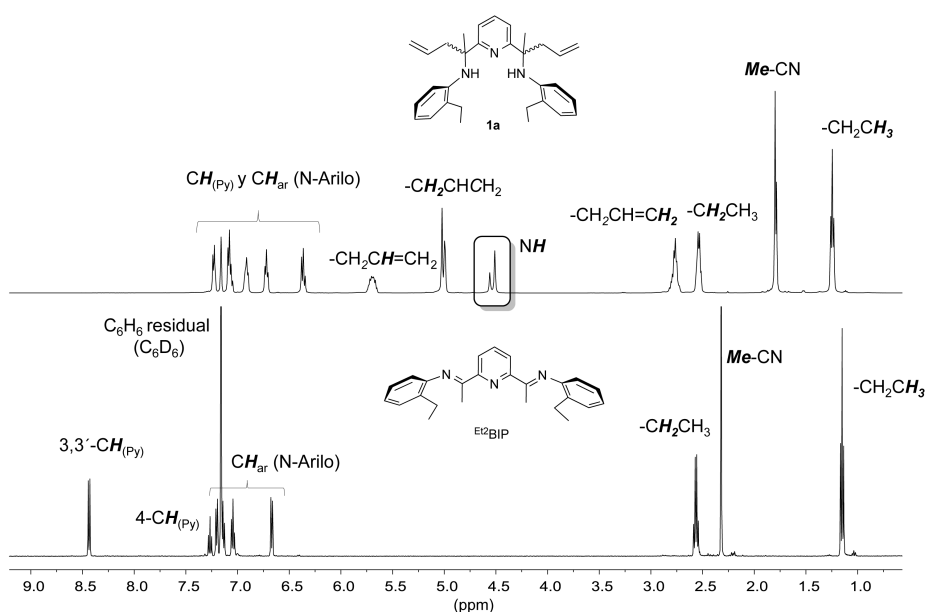


Figura II.4. Espectros de RMN de ^1H del ligando Et_2BIP (abajo) y del compuesto **1a** (arriba).

Por otro lado, **1a** existe como una pareja de diastereoisómeros en los que sus dos centros estereogénicos (los átomos de carbono que se enlazan a las posiciones 2 y 6 del anillo de piridina) presentan la misma configuración (par racémico $r,r + s,s$) u opuestas (forma *meso*, r,s). Esto se manifiesta en el desdoblamiento de las señales de RMN en parejas cuya superposición complica la interpretación de sus multiplicidades o su integración individual. El par mejor resuelto es el de las resonancias de los protones NH, cuyas integrales indican que los diastereoisómeros se encuentran en proporción aproximada 1:0.4. Esta proporción indica que la reacción de adición es muy poco diastereoselectiva, aunque varía de manera significativa de una preparación a otra.

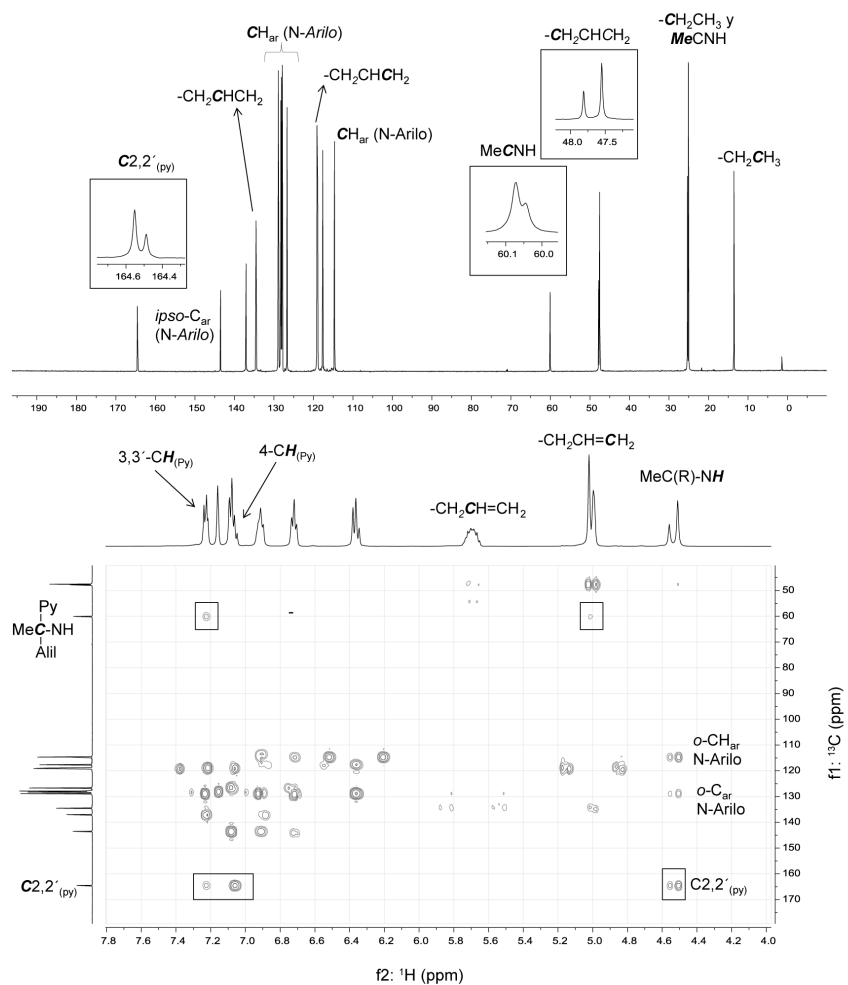
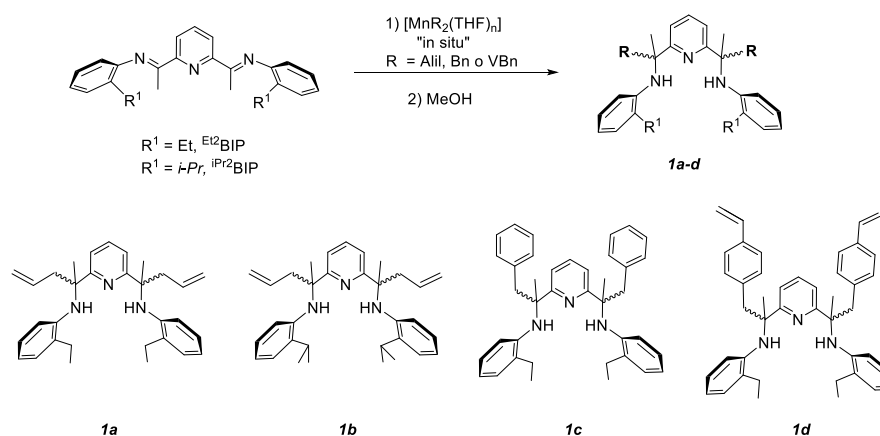


Figura II.5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1a** (parte superior) y heterocorrelación ^1H - ^{13}C de largo alcance (HMBC).

La estereoisomería de **1a** complica también su espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ya que se observa la duplicidad de algunas señales mientras en otras la diferencia es tan pequeña que no se llega a resolver la pareja. Sin embargo, dicho espectro presenta todas las características esperadas para la estructura propuesta (Figura II.5, parte superior). Por ejemplo, la señal que

aparece a campo más bajo, 164.5 ppm, corresponde a los átomos de carbono de la posición 2 del anillo de piridina, mientras que la resonancia del carbono cuaternario que procede de la imina en el precursor Et^2BIP se desplaza a 60.1 ppm en **1a**, como resultado del cambio de hibridación a sp^3 . La identidad de estas señales deduce de sus correlaciones de largo alcance, que se manifiestan en el espectro 2D HMBC (parte inferior).

La interacción de los ligandos Et^2BIP o iPr^2BIP con los reactivos dibencilmangenso(II) y bis(4-vinilbencil)manganeso(II) condujo en todos casos a la formación de los correspondientes productos que denominamos de *doble migración* (Esquema II.4.). La identidad de los productos **1b-d** se establece de manera unívoca sobre la base de sus datos analíticos y espectroscópicos. En la Tabla II.1 se presentan algunos de sus parámetros espectrales más relevantes. Tanto los datos de análisis elemental como los espectro de masas de electrospray están de acuerdo con la presencia de dos grupos R en cada molécula, y sus datos de RMN de 1H y ^{13}C apoyan la presencia en ellas de anillos de piridina aromáticos. En todos los casos se observa la resonancia característica del átomo de carbono cuaternario situado en α al anillo de piridina, que resulta de la migración del grupo R sobre la función imina. Además, en el espectro IR de estos compuestos se observan dos absorciones muy bien definidas correspondientes a la vibración de tensión N-H. El desdoblamiento de esta señal no se debe a la presencia de isómeros (cuyas frecuencias características NH deben ser prácticamente idénticas), sino que muy probablemente indica que uno de los grupos amino está formando un puente de hidrógeno con el nitrógeno de la piridina, mientras que el segundo no se encuentra comprometido en este tipo de interacción.



Esquema II.4.

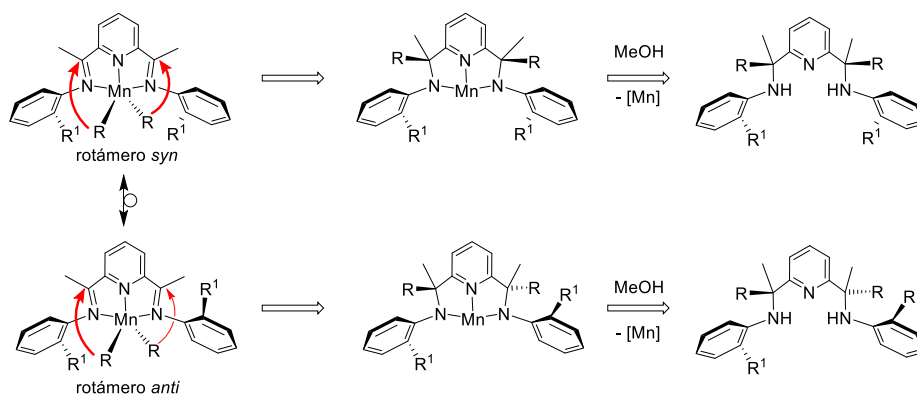
Tabla II.1. Datos espectroscópicos y analíticos seleccionados para los compuestos **1a-d**.

Comp.	RMN de ^1H , ^a ppm		RMN de ^{13}C , ^a ppm		IR ν_{NH} , cm^{-1}	MS-ESI M+H ⁺ (M)	A.E. ^b
	3- H_{Py}	4- H_{Py}	2- C_{Py}	α - C_{Py}			
1a	7.22 (d)	7.06 (t)	164.6	60.1	3439, 3369	454.4 (453.3)	✓
1b	7.23 (d)	7.05 (t)	164.3	59.9	--	--	✓
1c^c	7.31 (d)	7.53 (t)	163.8	60.9	3394, 3360	553.5 (553.4)	✓
1d	d	d	163.8	60.7	3438, 3374	606.4 (605.4)	✓

a) Datos de RMN para el isómero más abundante; espectros en C_6D_6 si no se especifica lo contrario. b) Análisis Elemental correcto para la fórmula propuesta. c) espectros de RMN en CD_2Cl_2 . d) No observadas por encontrarse solapadas con otras señales.

El contraste entre *la doble migración* de grupos R en las reacciones con los reactivos organomanganesos con los ligandos "semisustituídos" Et^2BIP y $i\text{Pr}^2\text{BIP}$ y *la migración sencilla* que tiene lugar con los doblemente sustituidos MesBIP o $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ indica que los sustituyentes en las posiciones *orto* de los grupos *N*-arilo dificultan la migración de los grupos alquilo desde el átomo de manganeso a la función imina. La presencia de dos sustituyentes

en las posiciones *orto* del grupo arilo la impide por completo, y el grupo alquilo migra entonces al anillo central. La supresión de uno de los sustituyentes *orto* de los anillos aromáticos disminuye la congestión estérica en ese punto, y permite que el grupo alquilo se transfiera al carbono imínico, como se indica en el Esquema II.5. La estereoselectividad de la migración podría ser controlada por la rotación de los anillos aromáticos, de manera que el rotámero *syn* daría lugar exclusivamente al diastereoisómero *meso*, y el *anti* al racémico. Los estudios realizados en nuestro grupo de investigación han puesto de manifiesto que los anillos aromáticos monosustituidos giran libremente a la temperatura ambiente, lo cual explica el bajo nivel de estereoselectividad en esta reacción.¹¹ Como se muestra también en el Esquema II.5, el producto inicial de la transferencia del grupo alquilo es un amiduro de manganeso (II) en el que el átomo metálico quedaría enlazado sólo a los átomos de nitrógeno del ligando piridina-diamiduro. Desafortunadamente, los intentos que se llevaron a cabo para aislar estos intermedios no tuvieron resultados positivos.



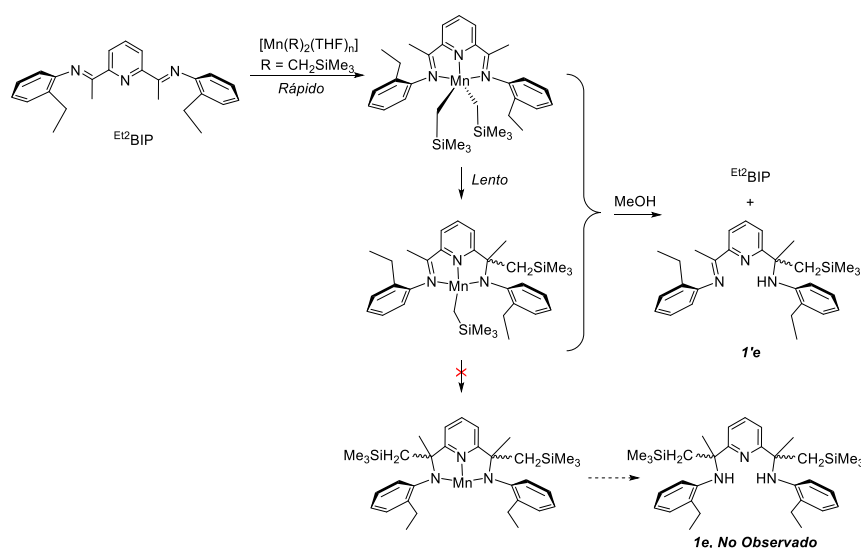
Esquema II.5.

¹¹ Cámpora, J. Cartes, M. A.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M. Palma, P.; Pérez, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3679.

Es de destacar que, a pesar de su baja estereoselectividad, las reacciones de los ligandos Et^2BIP y iPr^2BIP con reactivos dialquilmanganosos son altamente regioselectivas, ya que en todas ellas se obtienen exclusivamente los productos de la doble migración del grupo alquilo. Los compuestos **1a** – **d** fueron aislados sin necesidad de acudir a otras técnicas de purificación que una sencilla extracción para separar los componentes inorgánicos, y no detectamos la formación de otros productos, como por ejemplo los que resultarían de la migración de un solo grupo R. Es posible que ello sea debido simplemente a que en ausencia de sustituyentes *orto*, la alquilación de la imina se torne un proceso sumamente fácil, pero también pudiera ser que, por alguna razón, la migración de ambos grupos alquilo ocurra de manera concertada. Con objeto de mejorar nuestra comprensión del origen de esta selectividad, decidimos emplear el reactivo $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n]$, generado *in situ*, mediante la técnica habitual. En estudios anteriores se ha observado que el grupo CH_2SiMe_3 es el que presenta una menor capacidad migratoria. Así, los complejos como el $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{iPr}^4\text{BIP})]$ son particularmente estables y solo evolucionan al con lentitud a la temperatura ambiental.¹ La reacción del ligando iPr^2BIP con $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n]$ durante 17 h a temperatura ambiente produce una mezcla de productos (Esquema II.6.). El análisis por espectrometría de masas ESI de los productos orgánicos formados después de tratar con metanol nos indicó la presencia del ligando Et^2BIP inalterado, y de un nuevo producto, **1'e**, que contiene un solo grupo CH_2SiMe_3 . El espectro de RMN de ^1H de la mezcla indica que ambos productos se encuentran en proporción 1:1. El espectro de **1'e'** presenta tres señales aromáticas para los átomos de hidrógeno del anillo de piridina 4, 3 y 5 (a δ 7.18 (t), 7.35 (d) y 8.32 (d)), y que, por tanto los sustituyentes en las posiciones 2 y 2' son diferentes, mientras que en la región de campo alto se observan señales para un solo grupo CH_2SiMe_3 que, además, se encuentra vecino a un centro estereogénico, el cual confiere carácter diastereotópico a los protones del

grupo metileno (dos dobletes a 1.44 y 1.58 ppm, con $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz). Estas características indican que **1'e** es el resultante de la migración de una unidad CH_2SiMe_3 a una de las funciones imina.

La formación del compuesto de adición sencilla **1'e** demuestra que la migración de grupos alquilo tiene lugar de manera consecutiva y no concertada, al menos cuando $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$. El que este producto no se obtenga de manera exclusiva, sino mezclado con Et^2BIP sugiere que, como se muestra en el Esquema II.6, el complejo dialquílico de Mn(II) es relativamente estable y la migración del grupo CH_2SiMe_3 transcurre con lentitud. Esta propuesta encuentra apoyo en el aumento gradual de la proporción de **1'e**/ Et^2BIP que se observa cuando la mezcla obtenida al hacer reaccionar el ligando y el reactivo organomanganoso se calienta a 60°C , analizando alícuotas a intervalos regulares. Al cabo de 5 días se alcanza la relación 3:1, pero no se observaron indicios de la formación del producto que resultaría de la doble migración de grupos CH_2SiMe_3 (**1e**).



Esquema II.6.

La alquilación fragmento imino de derivados BIP es muy inusual, ya que los reactivos organometálicos suelen atacar en el anillo central de piridina.¹² Los ejemplos de adición sobre el grupo imino se limitan a las reacciones con trimetilaluminio que se discuten en la Introducción (Esquemas I.27. a I.29, pgs. 66 - 68),^{13,14,15} Sin embargo, en estos casos la transferencia del grupo metilo a la función imina no es selectiva a menos que se empleen condiciones drásticas (reflujo) y un exceso del reactivo organometálico, posiblemente porque éste facilita isomerización de los productos para alcanzar la situación de control termodinámico.

En conclusión, la reacción de los reactivos dialquilmanganeso(II) con los ligandos BIP que contienen sustituyentes aromáticos en los que al menos una de sus posiciones *orto* no contiene sustituyente transcurren con migración de alquilo a los grupos imina. Esta selectividad difiere de la observada con los ligandos más voluminosos ^{R4}BIP, lo cual sugiere que la tendencia de estos últimos de los a experimentar reacciones en el anillo de piridina es el resultado del bloqueo estérico de las posiciones imina por los sustituyentes *orto* de los grupos arilo. Es muy probable que la escasez de ejemplos en los que el grupo alquilo se transfiere a la imina se debe a que en la mayor parte de los estudios sobre la reactividad de los ligandos BIP se han empleado derivados en los que ambas posiciones *orto* de los anillos aromáticos se encontraban sustituidas.

¹² Blackmore, I. J.; Gibson, V. C.; Hitchcock, P. B.; Rees, C. W.; Williams, D. J.; White, A. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6012.

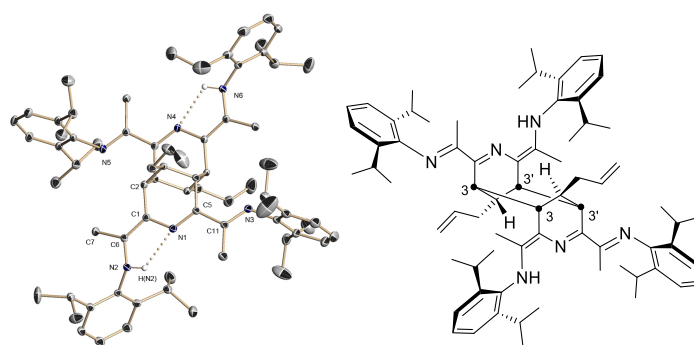
¹³ a) Bruce, M.; Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; David, J. *Chem. Commun.* **1998**, *990*, 2523. (b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Mastroianni, S.; Oakes, D. C. H.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 431.

¹⁴ Tay, B.; Wang, C.; Chia, S.; Stubbs, L. P.; Wong, P.; van Meurs, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 6028.

¹⁵ Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Budzelaar P. H. M. *Organometallics*, **2006**, *25*, 1036.

II.1.3 Dimerización de los ligandos BIP: Síntesis de complejos bimetálicos.

Con objeto de facilitar el desarrollo de las posibles aplicaciones de los de ligandos BIP funcionalizados en la posición 4 que se describen en la sección II.1.1, abordamos el escalado preparación en escala multigramo. En uno de estos intentos, en el que se trataba de preparar el ligando 4-alil-^{iPr4}BIP en escala de 1g, se obtuvo un producto aceitoso de color amarillo, cuyo color recordaba al producto deseado, pero cuyo espectro de RMN de ¹H indicaba la formación de una mezcla de productos orgánicos, que incluía los productos esperados (4-alil-^{iPr4}H₂BIP y el propio 4-alil-^{iPr4}BIP), junto con un nuevo producto de estructura desconocida. Para esclarecer la naturaleza de este producto, procedimos a purificarlo por cristalización fraccionada. Para ello, el aceite se disolvió en hexano y la disolución se dejó evaporar lentamente a la temperatura ambiente. De este modo se obtuvieron una cierta cantidad de cristales de color amarillo sobre las paredes del matraz, los cuales se separaron de forma manual y se sometieron a un estudio de difracción de rayos X, cuyos resultados se presentan en la Figura II.6.



Distancias	(Å)	Ángulos	(°)
N(2)-C(6)	1.387(2)	N(1)-C(5)-C(11)	117.5(2)
C(1)-C(6)	1.350(2)	C(1)-C(6)-N(2)	120.9(2)
C(1)-N(1)	1.406(2)	N(3)-C(11)-C(5)	116.3(2)
N(1)-C(5)	1.304(2)	C(4)-C(3)-C(8)	114.3(2)
C(5)-C(11)	1.476(2)	N(1)-C(1)-C(6)-N(2)	7.7(4)
C(11)-N(3)	1.274(2)	N(1)-C(5)-C(11)-N(3)	166.5(3)
C(1)-C(2)	1.509(4)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	89.6(3)
N(1)···H(N2)	2.16(2)	N(2)-H(2N)···N(1)	115.9

Figura II.6. Representación ORTEP (izquierda) y fórmula estructural (derecha) del compuesto dímero (4-allyl-ⁱPr⁴BIP)₂, y algunas distancias y ángulos de enlace seleccionadas.

La estructura del producto muestra una molécula tricíclica conformada dos unidades BIP fusionadas a través de sus posiciones 3 y 3'. Esta combinación da lugar a un anillo carbocíclico central, el cual presenta conformación de silla, con los sustituyentes alilo ocupando las posiciones axiales. Como resultado de la fusión de los anillos de dihidropiridina, desaparece el carácter olefínico de sus enlaces C-C, y se generan dos sistemas N₃ enamina-imina-imina independientes. En tanto que los grupos imina adoptan la conformación *s-trans* respecto al nitrógeno heterocíclico, ambos dobles enlaces enamínicos adoptan la configuración *cis*, la cual se ve

estabilizada por la aparición de un puente de hidrógeno de dos centros entre la función enamínica y el nitrógeno central. Las distancias N-H \cdots N, 2.16(2) y 2.19(2) Å, son algo más cortas que las interacciones de tres centros observadas en la dihidropiridina 4-Bn-M^{es}H₂BIP. Como los fragmentos N₃ no son simétricos, existen al menos dos posibles tautómeros, según ambos grupos presenten la misma orientación u orientaciones contrarias. En la estructura cristalina se observa solo uno de ellos, aquel en el cual ambos grupos se disponen de manera antiparalela. Aunque los espectros de RMN de ¹H de la muestra son complicados, debido a la presencia cantidades significativas tanto del producto de partida ⁱPr⁴BIP, como de sus derivados 4-alil-ⁱPr⁴BIP y 4-alil-ⁱPr⁴H₂BIP, éstos parecen confirmar la existencia de un único isómero del producto dímero. La existencia de este producto principal se confirma en el espectro de masas de electrospray (ESI-MS), tanto en polaridad positiva como negativa, los cuales muestran una señal muy nítida y predominante, con las masas y distribuciones isotópicas esperadas para la especie dímera (positivo, M+H⁺, 1047.8; negativo, M-H⁺, 1045.9).

En experimentos posteriores, verificamos de forma especialmente cuidadosa la pureza de los disolventes y reactivos empleados o el tiempo empleado. Estos experimentos permitieron comprobar formación del dímero fue debida a un accidente fortuito, y que no que no existen dificultades importantes para aumentar la escala de la preparación del ligando 4-alil-ⁱPr⁴BIP. No obstante, al examinar de manera más detenida los espectros de las mezclas de reacción, tanto de estos experimentos como de otros realizados con anterioridad, comprobamos que en casi todos ellos se observaban señales de baja intensidad que revelan la presencia de pequeñas cantidades del dímero, por ejemplo una resonancia a δ 7.8 ppm asignada al NH, que su huella más característica. Esta observación nos animó a investigar las causas que pueden favorecer la aparición de dicho producto.

Puesto que dihidropiridina 4-alil-^{iPr4}H₂BIP libre no muestra tendencia alguna a dimerizarse, no cabe duda de que el proceso que da origen al producto dímero implica al correspondiente complejo intermedio con Mn. Sin embargo, tampoco se favorece la formación del dímero cuando se aplican condiciones de reacción más rigurosas a la reacción del ligando ^{iPr4}BIP con el derivado organomanganeso Mn(alilo)₂. Ya hemos mencionado con anterioridad (pgs 75-76 y Esquema II.2.) que, empleando tiempos de reacción más largos (hasta 24 h), o bien aumentando la temperatura (90 °C), la única diferencia con el resultado habitual es la disminución de la proporción producto dihidropiridina 4-alil-^{iPr4}H₂BIP en favor del producto aromatizado 4-alil-^{iPr4}BIP. En ningún caso se detectó la formación de cantidades importantes del dímero (4-alil-^{iPr4}H₂BIP)₂. Estas observaciones permiten concluir la dihidropiridina tampoco se dimeriza de manera espontánea cuando está formando un complejo con Mn(II). Dado la formación del dímero tuvo lugar de manera accidental, lo más probable es que fuese inducida por la acción inadvertida de un agente externo que se encuentra en el ambiente, como la luz, o de pequeñas cantidades de aire sobre la mezcla de reacción. El primero de estos agentes quedó descartado cuando comprobamos que tampoco se obtienen resultados diferentes al llevar a cabo la reacción del reactivo Mn(alilo)₂ con ^{iPr4}BIP bajo un haz de luz visible (una lámpara de incandescencia dirigida directamente al matraz de reacción). Sin embargo, la introducción deliberada de una pequeña cantidad de aire (0.2 ml, aprox. 2 μmol de O₂) inmediatamente después de combinar 1.2 mmol de dialilmanganeso con una cantidad equivalente de ^{iPr4}BIP a -60 °C, seguido del tratamiento habitual (agitación durante 90 minutos a la temperatura ambiente, seguido de la adición de metanol en exceso), produjo cambios visibles en la evolución la mezcla, cuya tonalidad cambió de azul-morado oscuro a púrpura. El análisis de los productos orgánicos por espectrometría de masas ESI y por RMN de ¹H permitió identificar la formación de una cantidad sustancial del dímero (4-alil-^{iPr4}H₂BIP)₂, junto con

los productos habituales, es decir, 4-alil-^{iPr4}H₂BIP y 4-alil-^{iPr4}BIP. Comparando las intensidades de las señales de los protones 3,3' de la piridina en estos últimos con la señal característica a δ 7.28 ppm del dímero (NH), estimamos que los tres productos se encontraban aproximadamente en proporción molar 1:3:1.5, y por tanto se puede decir que basta una cantidad muy pequeña de aire para inducir la dimerización de al menos mitad del complejo intermedio dihidropiridinato de Mn(II).

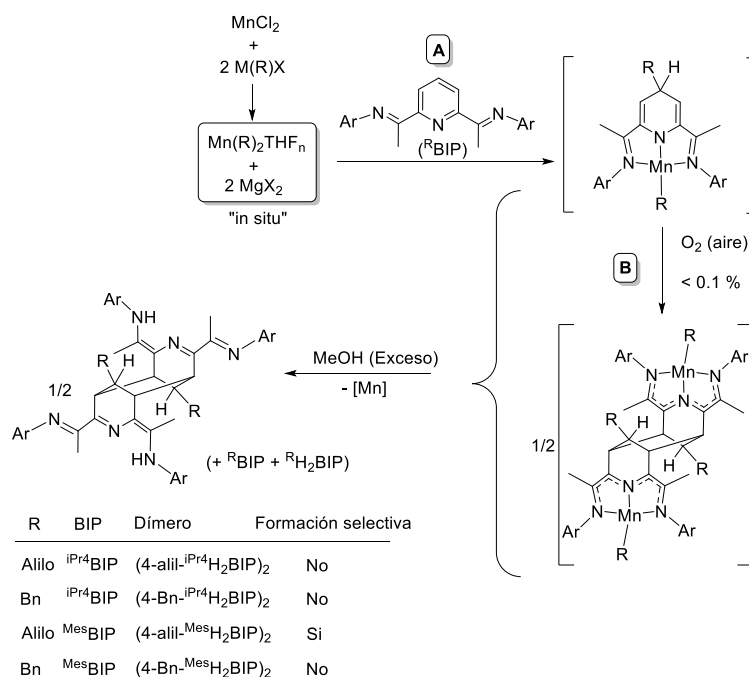
Para mejorar el rendimiento de la reacción de dimerización, llevamos a cabo diversos experimentos en los que investigamos de manera sistemática los principales parámetros del proceso: el tiempo y temperatura de reacción, y la cantidad de oxígeno. Comprobamos asimismo que el dímero se forma también si se sustituye el aire por oxígeno seco. Estos experimentos confirmaron que el factor clave para desencadenar el proceso es la presencia de pequeñas cantidades de aire, si bien no logramos definir unas condiciones que permitan obtener el producto de manera eficiente y reproducible. En particular, el efecto del oxígeno se demostró difícil de controlar. Al repetir el experimento anterior aumentando la cantidad de aire introducido en el sistema (2 ml, unos 20 μ mol de O₂), observamos un acusado cambio de color de la mezcla hacia una tonalidad roja, y la aparición de un precipitado muy voluminoso, que sugería que podría haber tenido lugar la descomposición de las especies organometálicas intermedias. En efecto, al tratar la mezcla con metanol y analizar los productos orgánicos resultantes por RMN de ¹H no detectamos producto dímero, sino que recuperamos el ligando ^{iPr4}BIP inalterado. Esto indica que el reactivo organomanganeso se descompuso por interacción con el oxígeno antes de que pudiese tener lugar la migración y alquilación de la piridina. Tampoco observamos una mejora significativa de los rendimientos al fraccionar la dosis de aire en porciones sucesivas, introducidas una vez la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiental y se puede asegurar que todo el reactivo dialilmanganeso ha

reaccionado con la diiminopiridina. Aunque en la mayor parte de estos experimentos se produjo el dímero (4-*alil*-^{*iPr*4}H₂BIP)₂, los rendimientos de éste fueron erráticos (~ 20 – 50 %), y siempre se formó acompañado de los habituales productos ^{*iPr*4}BIP y 4-*alil*-^{*iPr*4}BIP, que resultan muy difíciles de eliminar por tanto cristalización fraccionada como por cromatografía.

Con seguridad, el producto dímero observado procede de un complejo intermedio de Mn, cuya estructura se sugiere en el Esquema II.7. Como se ha indicado en la Introducción, se ha observado la formación de complejos similares de Cr¹⁶ y de Al,^{15,17} pero no es mucho lo que se sabe acerca del mecanismo o de la posible generalización de estas reacciones. Para indagar si la formación de productos dímeros es un proceso general, o se encuentra limitado al ligando 4-Bn-^{*iPr*4}H₂BIP, hemos estudiado la acción del oxígeno sobre los intermedios generados *in situ* por la interacción de diversos reactivos MnR₂ con ligandos BIP. Los resultados de este estudio se resumen en el mismo Esquema II.7.

¹⁶ Sugiyama, H; Aharonian, G; Gambarotta, S; Yap, G. P. A; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12268.

¹⁷ Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Budzelaar P. H. M. *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, 865.



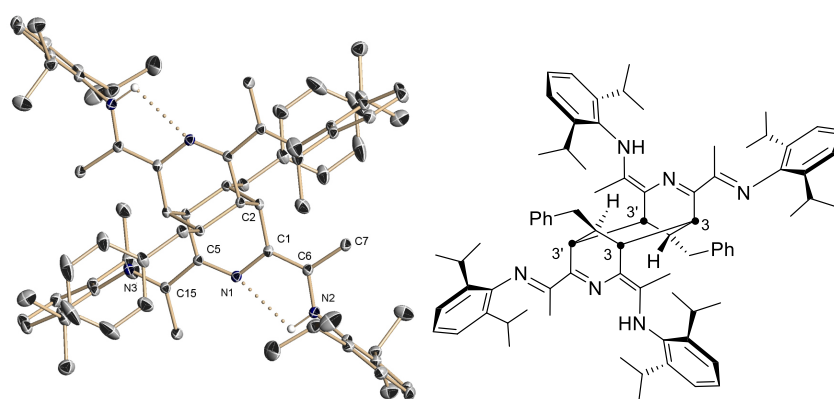
Esquema II.7.

Así, cuando tratamos la disolución obtenida haciendo reaccionar 0.3 mmol del reactivo $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})_2$ con el ligando ⁱPr⁴BIP (en ligero defecto respecto al reactivo manganeso) con 0.2 ml de aire seco (unos 2 μmol de O_2 , o 0.07 mol % respecto al Mn), observamos que el color morado original viraba lentamente hacia una tonalidad rojo Burdeos a lo largo de un período de 16 h. Tras aplicar el procedimiento habitual con metanol y eliminar los componentes inorgánicos de la mezcla, se obtuvo un extracto de productos orgánicos cuyo espectro de ¹H RMN presentaba la resonancia característica de los grupos NH del correspondiente dímero (4-*Bn*-ⁱPr⁴H₂BIP)₂ a δ 7.9 ppm. Sin embargo, el producto principal era la dihidropiridina 4-*Bn*-ⁱPr⁴H₂BIP, y también se apreciaban la presencia de cantidades menores de 4-*Bn*-ⁱPr⁴BIP, y del producto de partida ⁱPr⁴BIP. Comparando la intensidad de la señal de NH

del dímero $(4\text{-Bn-}^{i\text{Pr}}_4\text{H}_2\text{BIP})_2$ con las del $4\text{-Bn-}^{i\text{Pr}}_4\text{H}_2\text{BIP}$ (δ 8.9 ppm, 1 H, NH), $4\text{-Bn-}^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$ (δ 8.5, H-3,3' de piridina) y del $^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$ (doblete a 8.3 ppm, H-3,3' de piridina), se estimó que dichos productos se encontraban en proporciones relativas 1:6:2:1, es decir, que el rendimiento de la dimerización alcanzó aproximadamente el 20 % del producto de partida.

La identidad del dímero $(4\text{-Bn-}^{i\text{Pr}}_4\text{H}_2\text{BIP})_2$ fue confirmada por medio del espectro de masas de electrospray del extracto orgánico, el cual presenta la señal correspondiente al ión molecular protonado ($\text{M}+\text{H}^+$) a m/z 1147.8, así como por su estructura cristalina, la cual fue determinada empleando cristales obtenidos por evaporación lenta de una disolución de dicho extracto en hexano (Figura II.7). La molécula presenta la misma configuración que la del derivado análogo de alilo, salvo que en este caso el centro de simetría de la molecular coincide con un centro de simetría de origen cristalográfico que relaciona ambas mitades de la molécula. Las distancias y ángulos de enlace son muy semejantes a los que se observan en el derivado dímero de alilo, de la Figura II.6.

Juzgando que el impedimento estérico sustituyentes arilo del ligando BIP podrían dificultar el proceso de dimerización, decidimos investigar la reacción partiendo del ligando $^{\text{Mes}}\text{BIP}$, algo menos voluminoso que el $^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$. Los experimentos preliminares confirmaron que la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno durante la reacción del ligando con los reactivos MnR_2 bencílico y alílico conduce a la formación de los dímeros correspondientes. Sin embargo, la formación del derivado de alilo es más favorable, por lo que decidimos concentrar nuestros esfuerzos en este producto.



Distancias	(Å)	Ángulos	(°)
N(2)-C(6)	1.360(2)	N(1)-C(5)-C(15)	118.95(14)
C(1)-C(6)	1.370(2)	C(1)-C(6)-N(2)	120.02(15)
C(1)-N(1)	1.393(2)	N(3)-C(11)-C(5)	116.20(14)
N(1)-C(5)	1.300(2)	C(4)-C(3)-C(8)	111.61(13)
C(5)-C(15)	1.477(2)	N(1)-C(1)-C(6)-N(2)	0.0(2)
C(15)-N(3)	1.276(2)	N(1)-C(5)-C(11)-N(3)	177.95(15)
C(1)-C(2)	1.510(2)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	32.23(19)
N(1)⋯H(N2)	2.35(2)	N(2)-H(N2)⋯N(1)	101.5

Figura II.7. Representación ORTEP (izquierda) y fórmula estructural (derecha) del compuesto dímero $(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}_4}\text{BIP})_2$, y algunas distancias y ángulos de enlace seleccionadas.

Para optimizar el resultado, esperamos a que se completase la reacción del reactivo organomanganoso con el ligando $^{\text{Mes}}\text{BIP}$, agitando la mezcla a la temperatura ambiente durante un período de tiempo suficientemente largo (70 min), e introdujimos oxígeno seco (2.4 mol%) en seis porciones alícuotas espaciadas 1 h cada una de ellas (6 x 0.1 ml de aire seco). Este procedimiento permitió mejorar la conversión, hasta el punto de que en este caso no se observó la presencia de cantidades significativas de $^{\text{Mes}}\text{BIP}$, 4-alil- $^{\text{Mes}}\text{BIP}$ o 4-alil- $^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$. Tras aplicar el protocolo habitual, obtuvimos un

sólido amarillo con un 80 % de rendimiento. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indican que el producto está exento de las impurezas habituales en los experimentos anteriores. No obstante, son más complejos de lo esperado, pues la muestra parece estar compuesta por varias especies químicamente relacionadas. El espectro de RMN de ^1H , que se muestra en la parte superior de la Figura II.8 (a), presenta la señal de NH característica esperada para el dímero (4-alil- $^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$)₂. A pesar de su complejidad se pueden asignar regiones cuya integración de conjunto arroja valores que se corresponden con los esperados para los principales fragmentos de la molécula. Las asignaciones se han realizado teniendo en cuenta tanto los desplazamientos químicos como dichas intensidades, y se apoyan en los espectros bidimensionales 2D ^1H - ^1H COSY y de heterocorrelación ^1H - ^{13}C . Así, por ejemplo, es posible identificar las señales de la región comprendida entre 3 y 4.5 ppm, las cuales corresponden a los grupos metino cabeza de puente (indicadas en rojo), ya que se correlacionan con un grupo de resonancias de ^{13}C , las cuales se pudo establecer que corresponden a grupos CH con ayuda de la técnica DEPT.

A pesar del aspecto poco esclarecedor de los espectros de RMN, la identidad del producto fue confirmada por espectroscopía de masas. Los espectros de masas de electrospray (ESI-MS) presentan una única señal en la zona positiva a m/z 879.5 ($\text{M}+\text{H}^+$, figura II.8 (b)), y otra en la zona negativa a m/z 877.5 ($\text{M}-\text{H}^+$), con distribuciones isotópicas correctas correspondientes a la fórmula del producto. La fragmentación del ión positivo produce varios iones hijos, de los cuales los más importantes son el ión con $m/z = 399.4$ ($\text{M}/2\text{-alilo} + \text{H}^+$) y $m/z = 438.4$ ($\text{M}/2 + \text{H}^+$), que corresponden a la rotura del dímero en unidades monómeras. Así pues, se puede concluir que el producto obtenido de esta reacción corresponde al compuesto (4-alil- $^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$)₂, como se muestra en el Esquema II.8. Desafortunadamente, los intentos que

llevamos a cabo para obtener cristales de calidad de este compuesto no obtuvieron resultados positivos.

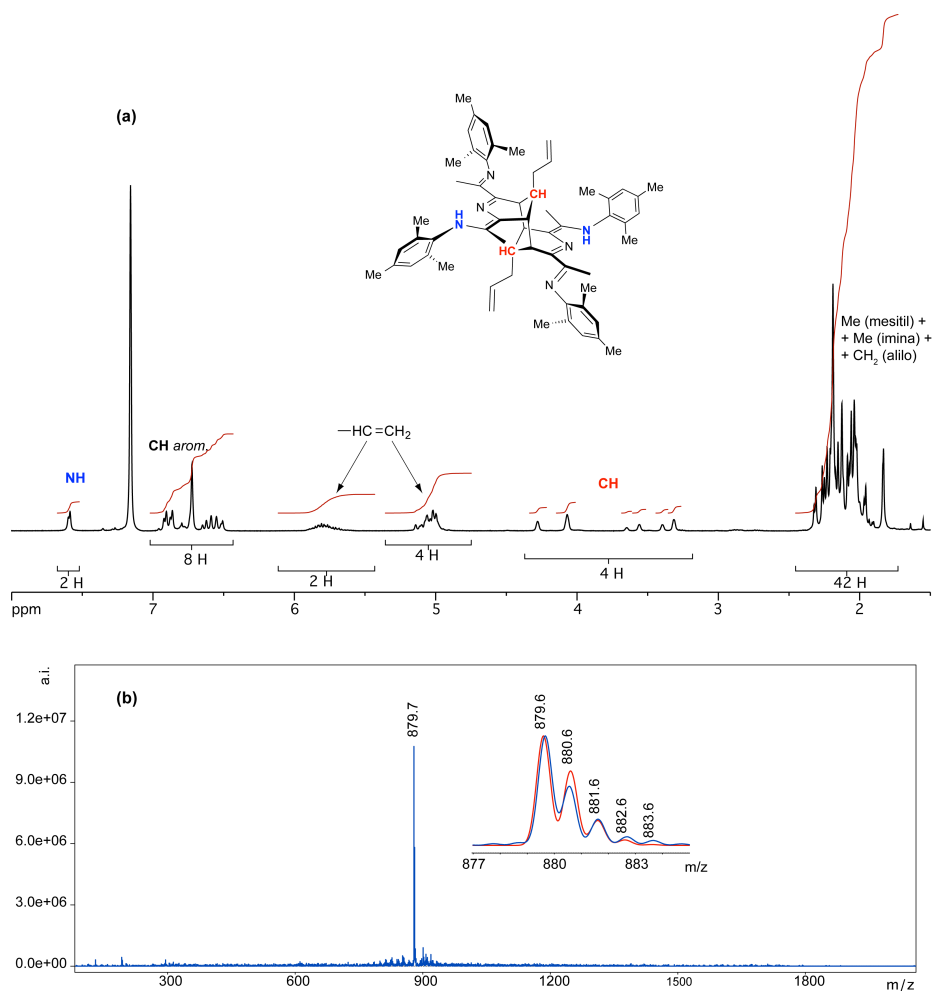


Figura II.8. Espectros del dímero (4-allyl- $^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$) $_2$: (a) Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 ; las intensidades recogidas en la parte inferior son valores idealizados). (b) Espectro de masas de electrospray (modo positivo). En la ampliación se muestra la señal para el ión $\text{M}+\text{H}^+$ y su simulación (línea roja).

La complejidad de los espectros de RMN de este compuesto parece desconcertante, en especial si tenemos en cuenta que el espectro de masas sugiere que tenemos una muestra caracterizada por un único peso molecular, pero podría ser debida a que el complejo existe como una mezcla de isómeros, tanto geométricos como tautómeros. La isomería geométrica podría tener su origen en la diferente configuración (*z/e*) de los dobles enlaces C=C de enamina y C=N de imina o por la rotación restringida de los sustituyentes de que presentan estos grupos funcionales, mientras que la tautomería sería debida, como indicamos al discutir la estructura del dímero (4-alil-^{iPr4}BIP), a que los fragmentos imina-enamina N₃ pueden existir al menos en dos formas prácticamente equivalentes (paralela y antiparalela), y existen otras configuraciones posibles que podrían ser también estables.

Con objeto de proporcionar un apoyo adicional a las conclusiones anteriores, realizamos varios experimentos que sugieren que en el producto existen especies isómeras que se intercambian entre sí. Por ejemplo, cabría esperar que dicho intercambio se acelerase al aumentar la temperatura. En efecto, cuando el espectro de RMN de ¹H de (4-alil-^{Mes}H₂BIP)₂ fue registrado a 70 °C, se observó un ensanchamiento de las señales de la región aromática (6.4 -7.1 ppm) y en la zona debida a los sustituyentes Me de los grupos mesitilo (1.8 – 2.5 ppm), mientras que las atribuidas a los fragmentos CH=CH₂ correspondientes a los grupos alilo o a los CH cabeza de puente se afectan mucho menos. Esto sugiere que el cambio observado implica principalmente la rotación de los sustituyentes aromáticos. Por otra parte, sería previsible que la adición de pequeñas cantidades de ácido acelerase el intercambio entre los tautómeros. Sin embargo, al tratar una muestra del dímero en C₆D₆ con 0.5 equiv. de ácido trifluoroacético apenas apreciamos cambios significativos en su espectro de RMN de ¹H, si bien el color de la muestra viró de inmediato de amarillo a rojo oscuro. Al aumentar la dosis de ácido hasta 4 equivalentes, las señales se ensancharon y el espectro se

tornó escasamente informativo. El efecto del ácido es similar cuando se emplea disolvente más polar (CD_3CN).

Dado que los resultados de los estudios de RMN del dímero no resultaron concluyentes para establecer el origen su complejidad, decidimos someter la muestra del dímero a un análisis por cromatografía líquida de alta presión (HPLC). El objeto de este experimento fue confirmar la pureza de la muestra empleada en los estudios de RMN, o bien resolverla en componentes isómeros cuya interconversión es lenta. La parte superior de la Figura II.9 muestra el resultado del análisis de HPLC usando una columna de fase reversa, empleando acetonitrilo como disolvente. Como se puede ver, se observa una señal predominante con un tiempo de retención de unos 26 minutos, y algunos picos menores, el más importante a 29 minutos y otro mucho menor a 21 minutos. En la parte inferior de la figura se representan los espectros UV de las tres fracciones anteriores, registrados por el detector del cromatógrafo. De manera significativa, los espectros de las fracciones a principales a 26 y 39 minutos son muy similares, y se caracterizan por una absorción muy ancha entre 260 y 330 nm, y otra a 200 nm con un hombro a 230 nm, mientras que la correspondiente al pequeño pico a 20.9 min presenta un espectro diferente, que presenta su máxima absorción a 220 nm. Así pues, se puede concluir que la muestra presenta un componente principal y otros dos componentes menores, uno de los cuales parece estar muy relacionado con el principal, tratándose posiblemente de un isómero. El menor de los tres picos es posiblemente una impureza, si bien su intensidad sugiere que su proporción es demasiado pequeña para que pueda influir en la apariencia de los espectros de RMN de la muestra.

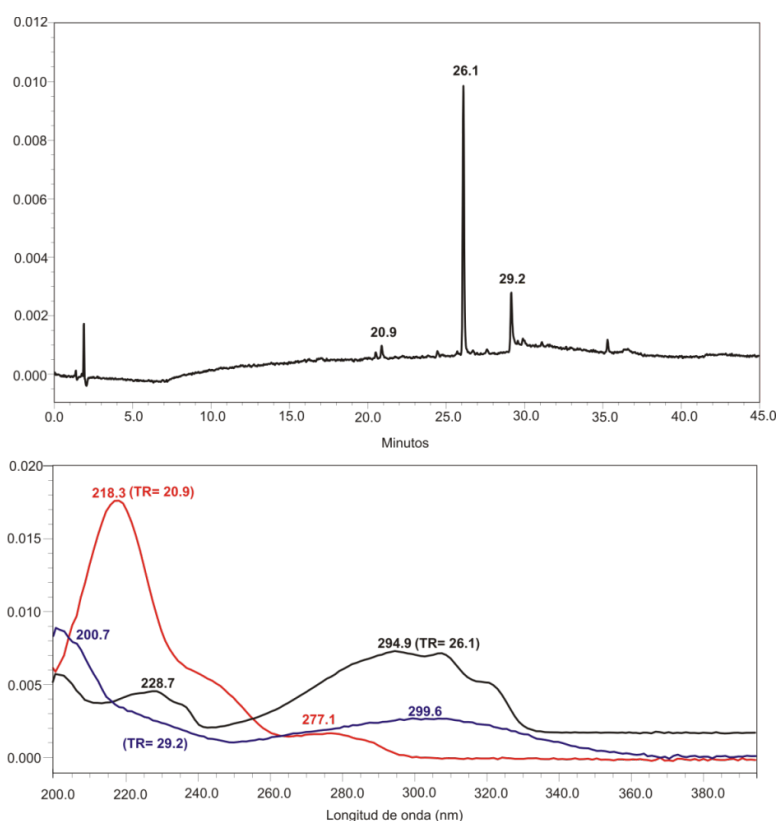
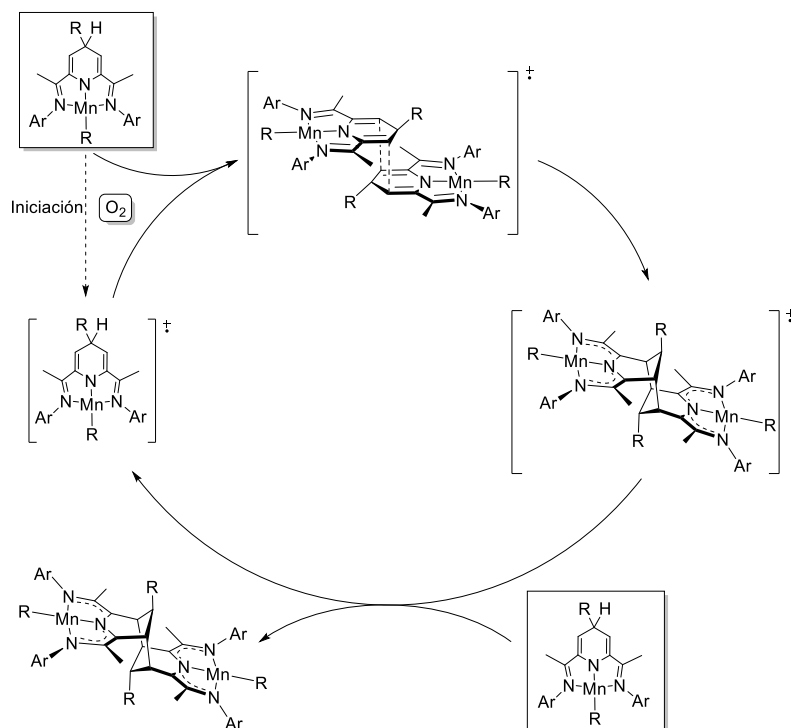


Figura II.9. Análisis cromatográfico por HPLC (arriba) del dímero (4-allyl-^{Mes}H₂BIP)₂ y espectros ultravioleta de las fracciones principales (abajo).

A continuación consideraremos brevemente el posible mecanismo a través del cual tiene lugar el proceso de dimerización. Como se ha indicado ya, en la bibliografía se recogen algunos precedentes de esta transformación. Gambarotta¹⁶ describió la formación de un complejo dímero de Cr(II) que se aisló con bajo rendimiento (21 %) a partir de la reacción del precursor [CrCl₃^{iPr}BIP] con Mg(Cl)Bn. Por su parte, Budzelaar ha observado^{15,17} que se forman dímeros semejantes en la reacción del ligando ^{iPr}4BIP con alquilos de aluminio, aunque por lo general como componentes minoritarios en mezclas bastante complejas que resultan la migración no selectiva del grupo R a

diferentes posiciones del ligando BIP. Tanto Gambarotta como Budzelaar proponen que las especies dímeras provienen de precursores mononucleares de tipo dihidropiridinato, como se muestra en el Esquema II.7. En el caso de los derivados de aluminio estudiados por Budzelaar, los complejos precursores 2,6-diimino-4-alkildihidropiridinato, $[\text{AlR}_2(4\text{-R}'\text{-}^i\text{Pr}^4\text{HBIP})]$, fueron detectados espectroscópicamente, y al menos en un caso se constató la conversión de uno de estos precursores en el correspondiente dímero (en concreto, para $\text{R} = \text{tBu}$ y $\text{R}' = \text{H}$). Este último autor ha estudiado la dimerización de los derivados de organoaluminio por medio de cálculos DFT, encontrando que ésta tiene lugar a través de un mecanismo *asíncrono* (es decir, que ambos enlaces σ C-C se generan de manera secuencial y no simultánea). Por nuestra parte, hemos constatado que los complejos intermedios dihidropiridinato de manganeso (II) no manifiestan tendencia a experimentar la dimerización de manera espontánea, sino que es necesaria la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno para que dicho proceso tenga lugar. La cantidad de oxígeno necesaria para inducir la dimerización es muy pequeña, del orden del 0.1 % de la cantidad inicial del complejo de manganeso. De hecho, los complejos organometálicos de manganeso implicados en la reacción se descomponen de manera irreversible si se incrementa la proporción de O_2 . En el caso más favorable, el del dímero (4-alil- $^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$)₂, la reacción de dimerización avanza a medida que se añaden pequeñas dosis de oxígeno, de lo que se deduce que éste se agota y por tanto no actúa como catalizador, sino más bien como un iniciador. Probablemente, su papel es el de oxidar una pequeña cantidad del complejo dihidropiridinato de manganeso, el cual actúa como verdadero *catalizador redox*. En el Esquema II.8. se sugiere un posible mecanismo para este proceso. Éste se inicia con la formación de una pequeña cantidad de la especie dihidropiridinato oxidada, $[\text{MnR}(4\text{-R-H}_2\text{BIP})]^{+\bullet}$ la cual reacciona con una segunda molécula del complejo neutro, dando origen al dímero en forma oxidada, $[\text{MnR}(4\text{-R-H}_2\text{BIP})]_2^{+\bullet}$. A falta de cálculos DFT, no es posible decidir

si la formación de la estructura binuclear tiene lugar de manera concertada o si sigue un mecanismo por etapas análogo al descrito por Budzelaar para los



Esquema II.8

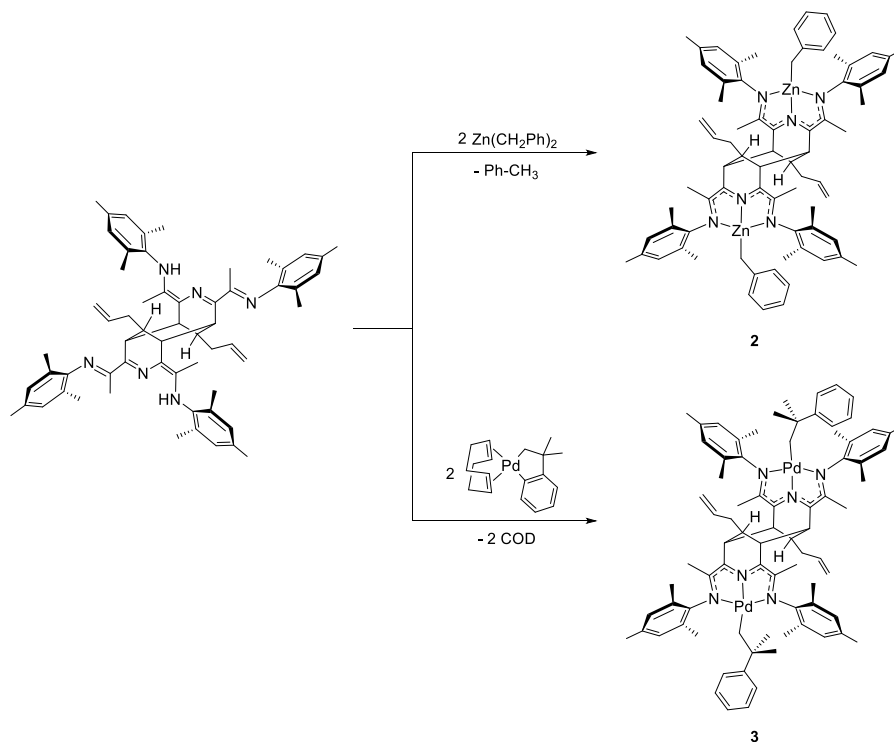
compuestos de aluminio. A continuación, el intermedio binuclear $[MnR(4-R-HBIP)]_2^{++}$ es reducido nueva molécula del complejo dihidropiridinato para dar el producto final, y con ello se regenera la especie mononuclear oxidada $[MnR(4-R-HBIP)]^+$. Este proceso catalítico redox requiere que los potenciales de oxidación de la especie dímica y el del monómero sean tales que permitan que la transferencia electrónica ocurra desde el complejo dihidropiridinato monómero al dímero oxidado y no a la inversa, ya que ello supondría la terminación del proceso. Asimismo, resulta muy destacable que,

dada la tendencia de los dihidropiridinos de manganeso [MnR(4-R-HBIP)] a aromatizarse de manera espontánea (dando lugar al correspondiente compuesto [MnR(4-R-BIP)]), la reacción con oxígeno molecular no conduzca de manera predominante a la aromatización del anillo heterocíclico.

Además del interés que por sí misma tiene la dimerización que hemos descrito en esta sección, los productos dímeros libres de metal poseen un extraordinario potencial como ligandos. Ya hemos indicado que varios autores han descrito la formación de complejos binucleares de Cr y Al con este tipo de ligandos,¹⁵⁻¹⁷ pero esta es la primera ocasión en que se aíslan los correspondientes ligandos a través de un protocolo sintético bien establecido. Estos compuestos dímeros presentan varias características que los hacen muy atractivos: i) se trata de ligandos *pinza* monoaniónicos de tipo NNN, cuya carga negativa se reparte de manera homogénea debido a su carácter deslocalizado; ii) las características estereoelectrónicas del ligando pueden ser reguladas con precisión a través de los sustituyentes aromáticos de los átomos de nitrógeno; iii) Los sustituyentes R exocíclicos pueden constituir un punto de reactividad adicional, sobre los cuales se podrían efectuar anclajes con otros sistemas; iv) se trata de un ligando binucleante *ditópico* (es decir que presenta dos posiciones de coordinación independientes), lo que podría dar lugar a interacciones entre ambos centros metálicos, los cuales podrían incluso ser diferentes.

La disponibilidad del derivado (4-*alil*-^{Mes}H₂BIP)₂ en forma pura nos ha permitido investigar brevemente su uso para preparar dos ejemplos de este tipo de complejos, el derivado de cinc [(ZnBn)₂(4-*alil*-^{Mes}HBIP)₂] (**2**) y el de paladio [(PdCH₂CMe₂Ph)₂(4-*alil*-^{Mes}HBIP)₂] (**3**), los cuales hemos sintetizado como se muestra en el Esquema II.9. De este modo se pone de manifiesto la capacidad de este tipo de ligandos para formar complejos con metales de características muy diversas. Como se ha indicado con anterioridad, la bibliografía recoge varios ejemplos de complejos binucleares que contienen

ligandos dímeros (4-Bn-ⁱPr⁴H₂BIP)₂, pero los complejos **2** y **3** son los primeros que se sintetizan y aíslan de manera planificada, y también los primeros en recibir una caracterización completa.



Esquema II.9.

Aunque un método clásico para la preparación de complejos de coordinación (p.ej. haluros) hubiese requerido la conversión previa del ligando en su forma aniónica por tratamiento con una base adecuada, en los ejemplos que hemos desarrollado, hemos optado por estudiar la reacción directa del dímero (4-*alil*-^{Mes}H₂BIP)₂ con precursores organometálicos de tipo alquílico. Estas reacciones transcurren con eliminación de un equivalente del correspondiente alcano y son muy selectivas. Aunque los rendimientos

finales de los productos fueron limitados por las pérdidas usuales en la recristalización, en ambos casos la conversión fue cuantitativa, lo cual constituye una prueba adicional de que las muestras del dímero utilizados contienen una única especie química, que existe como una mezcla de isómeros.

En el primero de los ejemplos, investigamos la reacción del dímero con dibencilcinc, ya que este compuesto, aunque moderadamente básico, reacciona fácilmente con los ácidos orgánicos débiles. La adición lenta de una disolución del ligando en tolueno sobre una cantidad $ZnBn_2$ en el mismo disolvente a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a una disolución de color anaranjado. El análisis directo por RMN de ^1H de la mezcla de reacción, una vez evaporado el disolvente, indicó la formación selectiva del producto **2**, el cual obtuvimos como un sólido microcristalino de color anaranjado por recristalización desde hexano, aunque desafortunadamente no se obtuvieron cristales de calidad adecuada para la difracción de rayos X.

A diferencia del ligando (4-*alil*-^{Mes}H₂BIP)₂ libre, los espectros de RMN de **2** se encuentran perfectamente definidos y reflejan la simetría de su molécula (Figura II.10). Así, la equivalencia de los cuatro grupos Me de las funciones imina, que originan un singlete a δ 1.76 ppm, o de los cuatro átomos de hidrógeno enlazados a los carbonos cabeza de puente, cuya señal aparece como un singlete a δ 2.79 ppm ponen de manifiesto la existencia de un centro de inversión. Del mismo modo, esta simetría molecular se manifiesta en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en el que dichos grupos dan lugar a señales situadas a δ 15.4 y 44.0 ppm, respectivamente. La existencia de un centro de inversión es consecuencia de la perfecta deslocalización electrónica que se extiende sobre ambos sistemas donadores N_3^- .

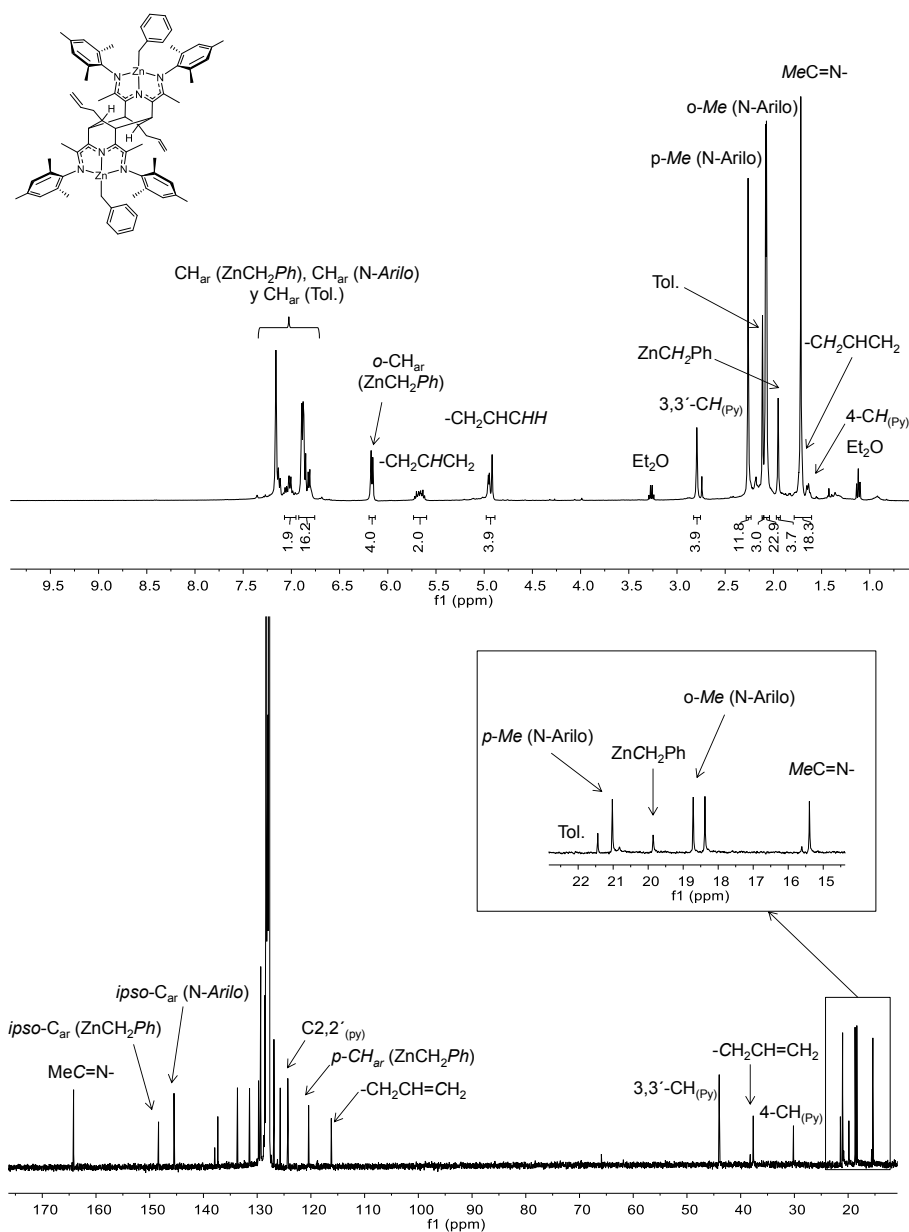


Figura II.10. Espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **2** en C_6D_6 . Las señales marcadas Tol. (Tolueno) y Et₂O se deben a pequeñas cantidades de disolvente de cristalización.

Por otra parte, los sustituyentes mesitilo dan origen a tres señales en la región alifática de ambos espectros, correspondientes al metilo situado en la posición *para* y los dos que ocupan las posiciones *orto* y *orto'*. Esto se observa con mayor nitidez en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ya que en el espectro de protón las señales de los sustituyentes *orto* se solapan, aunque sin llegar a confundirse por completo. La inequivalencia de estos grupos refleja la ausencia de simetría respecto al plano medio de coordinación, e indica que la rotación de los anillos de mesitilo se encuentra restringida en la escala de tiempo de RMN.

Otras características destacables en los espectros de RMN de este compuesto son las señales del grupo vinilo del alilo y las del grupo bencilo unido al cinc. Las primeras se encuentran en posiciones muy similares a las que originan en el espectro del ligando libre (4-alil- $^{\text{Mes}}\text{H}_2\text{BIP}$)₂, y por tanto se puede concluir que el enlace C=C no interacciona con el átomo metálico. Por otro lado, los protones *orto* y *orto'* del fragmento bencílico originan un doblete situado a δ 6.17 ppm, que destaca del resto de señales aromáticas, estrechamente empaquetadas en una zona comprendida entre 6.75 y 7.0 ppm. El apantallamiento de los protones *orto* y *orto'* es debido a que experimentan la anisotropía magnética que generan los anillos de mesitilo que los flanquean rígidamente. Sin embargo, a diferencia de estos últimos, que están inmóviles, el fenilo bencílico gira libremente, lo cual se manifiesta en la equivalencia de ambos protones *orto*.

Para preparar el derivado [(PdCH₂CMe₂Ph)₂(4-alil- $^{\text{Mes}}\text{HBIP}$)₂], **3**, partimos del metalacido de paladio estabilizado con 1,5-ciclooctadieno (COD) que se muestra en el Esquema II.9. Éste es un producto de partida muy versátil para la preparación de derivados organometálicos de paladio

desarrollado en nuestro grupo de investigación.¹⁸ Este compuesto también reacciona con facilidad con numerosos ácidos débiles, los cuales rompen selectivamente el enlace Pd-arilo, dando lugar a los correspondientes derivados de neofilo, [Pd]-CH₂CMe₂Ph. Además, el ligando COD es muy lábil, que puede ser desplazado con facilidad. El complejo **3** se forma de manera completamente selectiva cuando se hacen reaccionar el metalaciclo de paladio con el ligando dímero en proporciones estequiométrica (2:1) a la temperatura ambiente, y se aisló en 60 % de rendimiento en forma de sólido cristalino de color verde intenso por recristalización desde hexano.

Los espectros de RMN de **3** (Figura II.11) se asemejan a los de **2**, excepto en las señales correspondientes al grupo alquilo enlazado al metal. Como en el caso anterior, la equivalencia de las señales de los cuatro grupos metilo de la imina y los grupos CH cabeza de puente delata la simetría de la molécula. Asimismo, se pone de manifiesto la ausencia de giro de los anillos mesitilo, ya los correspondientes sustituyentes metilo originan tres señales, tanto en el espectro de ¹H como en el de ¹³C. Comparando estas señales con las correspondientes para **2**, se puede ver que los protones de los metilo *orto* se desapantallan. Este efecto tiene su origen en el acercamiento de los mencionados grupos metilo al átomo de paladio en la dirección perpendicular al plano de coordinación, en la cual se deja notar la anisotropía magnética del fragmento plano cuadrado.¹⁹ Asimismo, se puede descartar que el fragmento vinilo del ligando interactúe en modo alguno con el átomo de paladio, ya que sus señales aparecen prácticamente en las mismas posiciones que en los espectros de **2**, en especial en el espectro de ¹³C{¹H}. Cabe destacar que la señal correspondiente al átomo carbono cuaternario de la función imina de **3** se encuentra desplazada más de 10 ppm.

¹⁸ Cámpora, J.; López, J. A.; Palma, P.; del Río, D.; Carmona, E.; Valerga, P.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4116.

¹⁹ Pregosin, P. S. *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley, 2012, pp. 65 – 66.

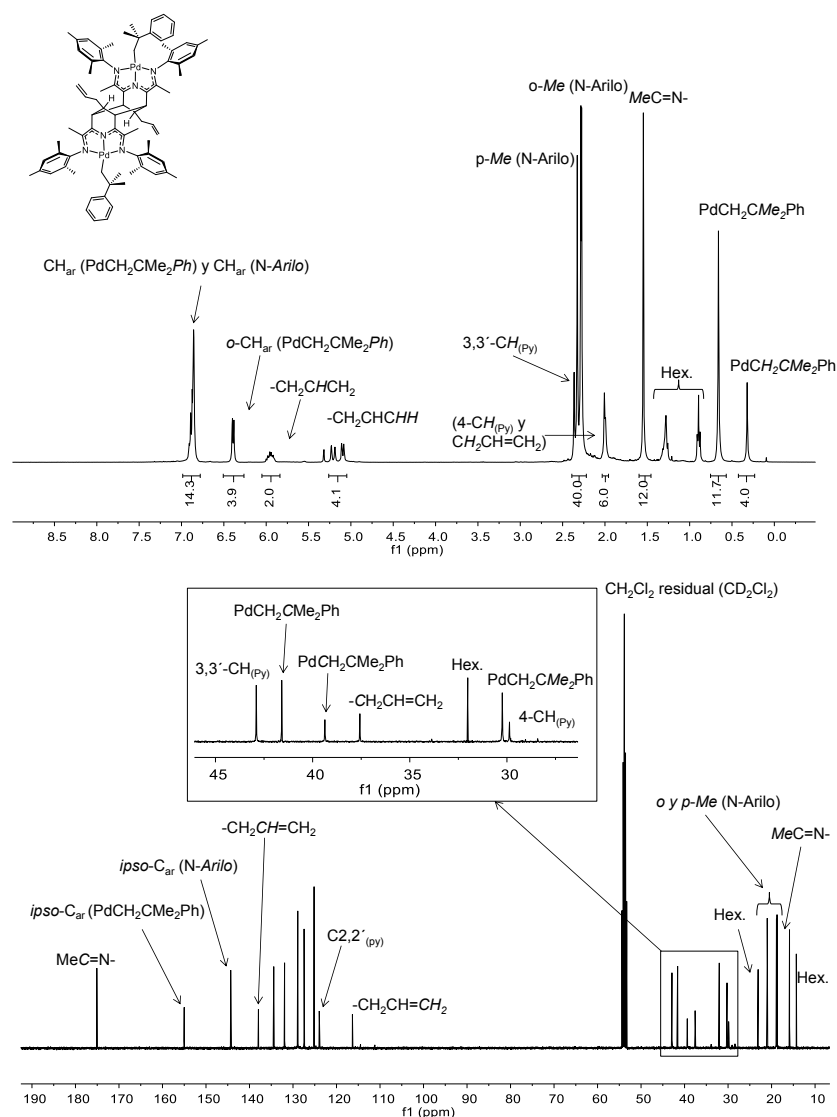
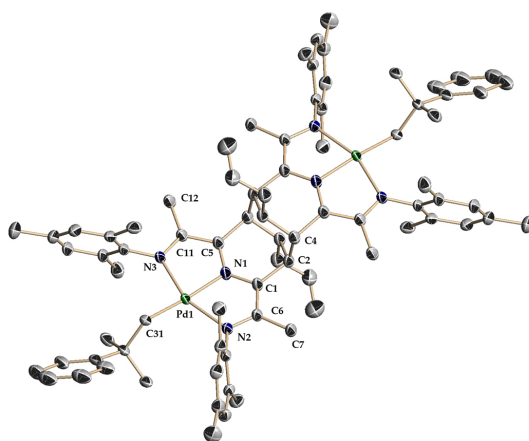


Figura II.11. Espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **3** en CD_2Cl_2 . Las señales marcadas Hex. se deben a pequeñas cantidades de disolvente de cristalización (hexano) hacia campo bajo respecto a la posición que ocupa en el compuesto **2** (**3**: 175.0 ppm; **2**, 164.2 ppm). Dado que este átomo no se enlaza directamente al metal, y en el espectro de ^{13}C no suelen ser importantes los efectos de campo como en el de ^1H , la diferencia se puede achacar a que la distribución de carga eléctrica sobre el sistema donador N_3^- difiere significativamente en ambos compuestos.

En la Figura II.12 se muestra la estructura cristalina del complejo **3**. La simetría molecular se muestra en buen acuerdo con los datos de RMN en disolución. Las dos unidades que componen el dímero son idénticas entre sí, ya que se relacionan a través de un centro de inversión de origen cristalográfico. Aunque no existen planos de simetría impuestos por el cristal, se da también una correspondencia efectiva a ambos lados del plano longitudinal que atraviesa ambos átomos de paladio bisecando el sistema bicíclico. Por ejemplo, en cada uno de los fragmentos metálicos, las diferencias entre las longitudes de los enlaces C(6)-N(2), 1.311(9), y C(3)-N(11), 1.321(9) Å (es decir, los de las funciones "imina", C=N), son menores que el error experimental, y lo propio sucede con otras distancias y ángulos análogos a uno y otro lado de la molécula. Las longitudes de estos enlaces C=N "imina" son algo más largas que lo típico para un doble enlace de tipo imino (del orden de 1.27 Å en ligandos BIP), y se asemejan mucho a los de los enlaces C-N endocíclicos (C(1)-N(1), 1.342(9) y N(1)-C(5), 1.335(10)). Al mismo tiempo, los enlaces C-C que conectan los fragmentos de imina al anillo central (C(1)-C(6) y C(5)-C(11)) miden ambos 1.44 Å, una distancia que es intermedia entre un enlace doble y otro sencillo. Estas medidas apoyan la existencia de un sistema electrónico π deslocalizado sobre el sistema donador N₃, el cual se puede describir de manera cualitativa con las formas resonantes que se muestran en la Figura II.13. Esta descripción sugiere que los enlaces implicados en el sistema π tendrían todos ellos órdenes de enlace próximos a 1.5. Aunque el enlace Pd-N central corresponde a un enlace puramente dativo, mientras que los enlaces Pd-N(imina) (2.077(6) y 2.098(6)



Distancias	(Å)	Distancias	(Å)	Ángulos	(°)
Pd(1)-N(1)	2.025 (6)	N(2)-C(6)	1.321 (9)	N(1)-Pd(1)-C(31)	171.6 (3)
Pd(1)-C(31)	2.060 (7)	C(6)-C(1)	1.441 (10)	N(1)-Pd(1)-N(3)	79.0 (2)
Pd(1)-N(3)	2.077 (6)	C(1)-N(1)	1.342 (9)	C(31)-Pd(1)-N(3)	99.9 (3)
Pd(1)-N(2)	2.098 (6)	N(1)-C(5)	1.335 (10)	N(1)-Pd(1)-N(2)	79.1 (2)
C(1)-C(2)	1.529(10)	C(5)-C(11)	1.441 (10)	C(31)-Pd(1)-N(2)	101.1 (3)
C(2)-C(3)	1.543(10)	C(11)-N(3)	1.311 (9)	N(3)-Pd(1)-N(2)	157.6 (2)
C(2)-C(4)	1.533(12)				

Figura II.12. Representación ORTEP compuesto **3**, y algunas distancias y ángulos de enlace seleccionadas.

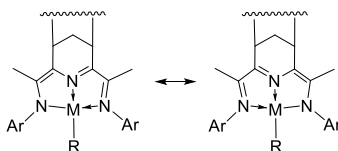


Figura II.13. Representación cualitativa del enlace en los complejos **2** y **3** como híbridos de resonancia.

Å) tienen un carácter de amiduro parcial, estos últimos son algo más largos, posiblemente debido al impedimento estérico que imponen los sustituyentes

aromáticos mesitilo. Estos anillos aromáticos se orientan perpendicularmente al plano medio de coordinación de los átomos de paladio y flanquean al sustituyente alquílico, que por esta razón se extiende de modo que se evitan interacciones desfavorables. Los sustituyentes alilo ocupan posiciones axiales en el anillo C₆ central del dímero, y se proyectan hacia el exterior de la molécula. De este modo, los dobles enlaces terminales se alejan de ambos centros metálicos, también en buen acuerdo con las conclusiones del análisis espectroscópico.

En resumen, en esta sección hemos presentado el descubrimiento fortuito de la reacción de dimerización que afecta a los complejos dihidropiridinato de manganeso, y hemos establecido que esta reacción es inducida por la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno. Al aplicar el protocolo habitual de desmetalación con metanol, se obtienen los correspondientes ligandos dímeros. Los espectros de RMN de estos compuestos se complican, bien debido a que no han podido ser aislados en estado puro, o bien a que existen como mezclas de isómeros, pero su identidad se ha establecido más allá de toda duda por difracción de rayos X, espectrometría de masas y por análisis cromatográfico HPLC. En estado sólido, estos compuestos presentan una estructura tricíclica caracterizada por la presencia de un carbociclo C₆ central, una función imina inalterada, y la otra tautomerizada en forma de enamina.

En general, estos procesos de dimerización no son fáciles de controlar, pero es posible mejorar los rendimientos de estas reacciones ajustando la dosis de oxígeno y fraccionándola en adiciones sucesivas. La eficiencia de la reacción parece aumentar cuando disminuye el impedimento estérico, en particular al aumentar el tamaño del sustituyente alquílico de la posición 4 del anillo de piridina, y también de los grupos arilo. Esto explica que solo hayamos logrado completar la conversión del precursor monómero (4-alil-^{Mes}H₂BIP)₂, que es el que presenta sustituyentes de menor tamaño.

La disponibilidad de los dímeros tricíclicos abre numerosas posibilidades en cuanto al estudio de su coordinación a diferentes centros metálicos. Estos compuestos pueden ser considerados como un nuevo tipo de ligando pinza monoaniónico NNN, de características muy poco comunes. En este trabajo nos hemos limitado a preparar dos complejos, uno de cinc y otro de paladio, con objeto de ilustrar las posibilidades de dichos ligandos. Estos son los primeros complejos de este tipo que han sido preparados siguiendo un procedimiento planificado, y también los primeros en ser completamente caracterizados.

II.2 Reacciones de los ligandos BIP con reactivos diorgancínicos y diorganomagnesianos.

La interacción de los reactivos organomanganesos con los ligandos BIP conduce a transformaciones inusuales, en general altamente selectivas, que no solo tienen interés en el contexto de la química de la coordinación de estos ligandos y de sus aplicaciones en catálisis, sino que también presentan un considerable potencial para la síntesis de nuevos ligandos de tipo *pinza*. Sin embargo, el estudio de estas reacciones se ve dificultado por el carácter paramagnético de los complejos involucrados en tales procesos, ya que impide su estudio espectroscópico en disolución por RMN.

La química del manganeso en su estado divalente diverge de la que cabría esperar para un metal de transición típico.²⁰ La elevada estabilidad de su configuración electrónica d^5 de alto espín, en la que todos los orbitales se encuentran semillenos, tiene como consecuencia que éstos apenas participen en los enlaces que forma este ión. En consecuencia, el carácter químico del Mn(II) se compara mejor con el de los iones divalentes de los grupos principales, como el Zn(II) (d^{10}) o el Mg(II) (d^0) que con otros iones divalentes de transición. Además, aunque el radio covalente del Mg(II) es significativamente mayor que el del Mn(II), el del Zn(II) es aproximadamente el mismo (Mg(II), 1.39 Å; Mn(II), 1.19 Å; Zn(II), 1.18 Å).²¹ Así pues, resulta natural interrogarse por las similitudes y diferencias de la química organometálica de estos elementos en combinación con los ligandos BIP.

Las reacciones de los derivados alquílicos de los elementos de grupo principal con los ligandos BIP ha sido objeto de diversas investigaciones que hemos resumido en la Introducción de la presente Memoria. En concreto,

²⁰ Layfield, R. A., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1098.

²¹ Pykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.

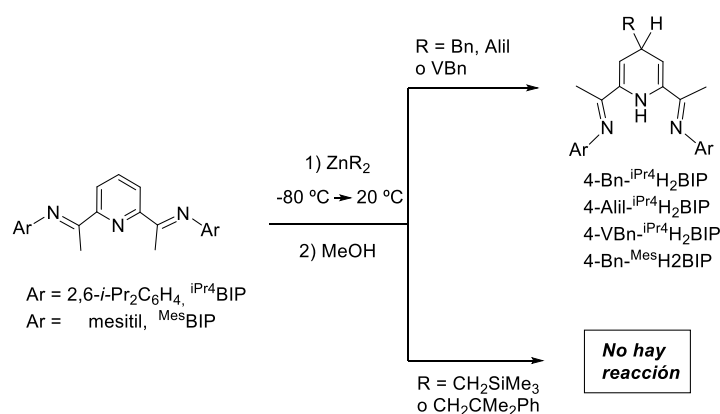
Gibson y colaboradores estudiaron las reacciones de algunos derivados alquílicos de Zn y Mg.²² Estas investigaciones revelaron algunas pautas de comportamiento poco común que sugieren la existencia de diferencias importantes en la reactividad de dichos compuestos organometálicos y sus análogos de transición. No obstante, los estudios de Gibson sobre las reacciones derivados alquílicos MR_2 de Zn y Mg quedaron limitados a aquellos que se comercializan, en los en que R es un radical alquílico sencillo (R = Me, Et, *i*-Pr). Sin embargo, el uso de esos grupos alquilo queda normalmente excluido de los estudios centrados en elementos de transición, debido a la dificultad que presenta la presencia de átomos de hidrógeno en la posición β , o la elevada reactividad de los derivados metílicos. Por tanto, nos pareció que el estudio de las reacciones de los dialquilos de Zn y Mg con los mismos grupos R que empleamos con Mn en la sección anterior, podría contribuir a establecer con mayor precisión las similitudes y diferencias en la reactividad de dichos iones. Además, este trabajo permitirá conocer si la sustitución del Mn por Zn o Mg aporta ventajas prácticas para la funcionalización de los ligandos BIP.

II.2.1 Reacciones de los ligandos BIP con dialquilos de cinc.

En su estudio de la reacción del ligando iPr^4 BIP con alquilos de cinc, ZnR_2 , Gibson mostró que su resultado depende en buena medida de la naturaleza del alquilo R.²² Así, mientras que el dimetilcinc no reacciona en absoluto, el dietilcinc conduce a la formación selectiva de un complejo que resulta de la transferencia de uno de los grupos etilo al átomo de nitrógeno del anillo de piridina. Por nuestra parte, decidimos ampliar estos resultados investigando las reacciones de los ligandos iPr^4 BIP y Me^s BIP con varios

²² Blackmore, I. J.; Gibson, V. C.; Hitchcock, P. B.; Rees, C. W.; Williams, D. J.; White, A. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6012.

derivados diorganocíclicos que contienen grupos R de los más comúnmente empleados en la química organometálica de los elementos de transición, como son el neofilo ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), trimetilsililmetilo, bencilo y alilo, así como el potencialmente útil grupo 4-vinilbencilo. Dado que los correspondientes alquilos de cinc no se comercializan, en la primera etapa de esta investigación decidimos aplicar la misma metodología de generación "*in situ*" que describimos en las secciones precedentes para los derivados diorganomanganesos (Esquema II.10.). Para ello, hicimos reaccionar ZnCl_2 con dos equivalentes del correspondiente reactivo organomagnesiano, y la disolución resultante, enfriada a $-80\text{ }^\circ\text{C}$, se trató con el ligando BIP elegido para el caso. La interacción de los ligandos BIP con los derivados de bencilo, 4-vinilbencilo o alilo produjeron de manera inmediata cambios de color muy llamativos a medida que la mezcla alcanzaba la temperatura ambiente, para terminar formando disoluciones de tonalidades azul-morado intenso. En contraste, los reactivos de neofilo y trimetilsililmetilo no indujeron cambio de color alguno. El tratamiento habitual con metanol, seguido de extracción y filtración permitió identificar la formación prácticamente cuantitativa de las dihidropiridinas 4-Bn- H_2BIP , 4-VBn- H_2BIP o 4-Alil- H_2BIP prácticamente puras, conteniendo solo una pequeña cantidad ($< 5\%$) de los correspondientes derivados aromatzados. Como era de esperar a la vista de la ausencia de cambios en su aspecto, el tratamiento de las mezclas obtenidas a partir de



Esquema II.10

los derivados bis(neofil)- o bis(trimetilsililmetil)cinc condujo a la recuperación de los correspondientes derivados BIP inalterados. No observamos la formación de productos al prolongar el tiempo de reacción, ni al calentar las mezclas de reacción a 90 °C.

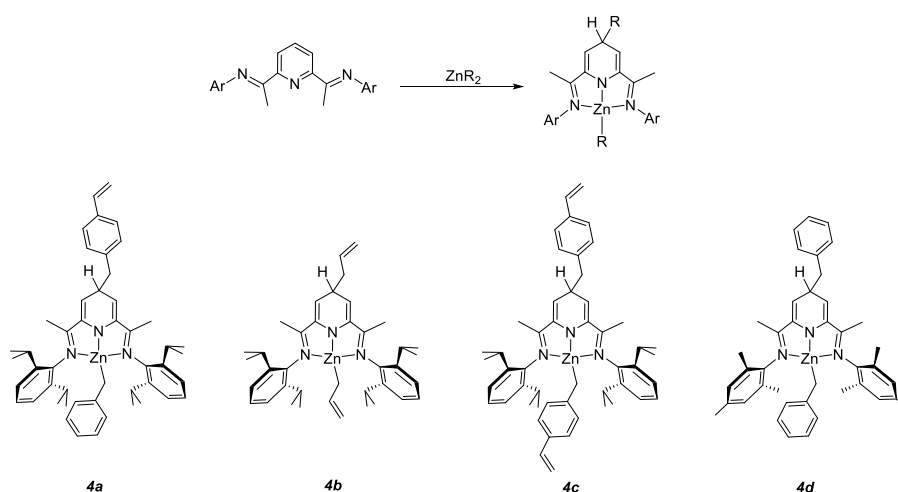
Los alquilos de cinc también reaccionan de manera semejante a los de Mn(II) con los ligandos BIP que contienen solo un sustituyente *orto* en los grupos arilo de la imina. Así, el reactivo $\text{Zn}(\text{alilo})_2$ generado en disolución en THF a partir de ZnCl_2 y del correspondiente organomagnesiano reacciona con E^{i2}BIP , dando lugar a una disolución de color marrón-verdoso. Al tratar esta disolución con metanol y separar la fracción orgánica por los procedimientos habituales, obtuvimos con buen rendimiento el correspondiente producto de doble migración, **1a**, cuyos espectros de RMN son indistinguibles del que se produce con reactivos organomanganosos.

Aunque los resultados anteriores presentan un indudable parecido entre la reactividad de los organomanganosos y organocíncicos con los ligandos BIP, existen dos diferencias fundamentales entre ambos:

- i) La reacción de los compuestos de cinc con los ligandos BIP es menos general que la de los derivados manganosos, ya que en el primer caso solo se produce con determinados grupos alquilo, como alilo, bencilo o 4-vinilbencilo, y no tiene lugar con otros, tales como el trimetilsililmetilo o el neofilo.

- ii) Las pequeñas cantidades de ligandos aromatzados 4-R-BIP (R = Bn, alil o VBn) que detectamos en los productos finales tras el tratamiento con metanol no aumentan al extender por más de 24 h el tiempo durante el cual se permite evolucionar la mezcla de los correspondientes ligandos BIP con $ZnBn_2$ o $Zn(Alil)_2$. Esto indica que, a diferencia sistema de Mn, en el que las especies intermedias no se aromatizan de manera espontánea. Tampoco hemos observado la formación de dímeros cuando las mezclas de reacción se exponen a pequeñas cantidades de oxígeno, como ocurre con los derivados de Mn(II).

Las observaciones anteriores indican que los complejos dihidropiridinato que derivan dibencilcinc o el dialilcinc son considerablemente más estables que sus análogos de manganeso. Para confirmarlo, decidimos aislar y caracterizar estos complejos (Esquema II.11.).



Esquema II.11.

Aunque los análisis espectroscópicos indican que estas especies se forman con rendimientos muy elevados o prácticamente cuantitativos, su aislamiento no es fácil debido a su elevada reactividad. Los compuestos **4a** y **4c** se obtuvieron ambos como sólidos cristalinos de color azul. En cambio, solo pudimos aislar una pequeña cantidad del derivado alílico **4b** debido a que a su sensibilidad extrema al oxígeno y a la humedad se una su elevada solubilidad, que dificulta su cristalización.

Con objeto de confirmar los resultados anteriores, y descartar que la falta de reactividad de los reactivos de neofilo o trimetilsililmetilo estuviese motivada por la presencia de sales o de disolventes coordinantes, decidimos llevar a cabo la preparación de los compuestos de tipo **4** partiendo de muestras puras de los derivados organocínicos y no de reactivos generados *in situ*. Para ello, preparamos los dialquilos ZnR₂ con R = trimetilsililmetilo, neofilo y bencilo, empleando métodos descritos en la bibliografía o ligeramente modificados, los cuales obtuvimos como líquidos incoloros, muy sensibles al aire (véase la Materiales y Métodos Experimentales). En cambio, la inestabilidad y los bajos rendimientos con que se obtiene el derivado

$\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ nos disuadieron de abordar el aislamiento de este compuesto.²³ A continuación, ensayamos las reacciones de los alquilos puros con el ligando ${}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$ en un disolvente no coordinante, como es el tolueno. Como observamos al emplear la metodología *in situ*, los dos primeros derivados ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) no reaccionaron de manera visible, en tanto que el dibencilcinc condujo a la formación del correspondiente derivado **4a**. Como era de esperar, el uso de compuestos puros facilita el aislamiento de los productos. Esto supone una ventaja para la preparación de los compuestos más reactivos por lo cual lo aplicamos con preferencia sobre el método *in situ* para aislar el derivado análogo del ligando ${}^{\text{Mes}}\text{BIP}$, **4d**, el cual se obtuvo de este modo como un sólido de color verde oscuro.

Se conocen desde hace años varios ejemplos de reacciones en las que los ligandos BIP experimentan la migración de grupos alquilo o hidruro a la posición más remota (4) del anillo de piridina, los cuales involucran, además de los ya citados complejos de Mn, otros de Al,⁴ Cr, Rh,²⁴ y Fe,²⁵ pero estos productos han sido obtenidos en forma de mezclas, o bien su existencia ha conjeturado sobre evidencias indirectas. Por el contrario, los compuestos **4** han sido los primeros de su clase que han sido obtenidos de manera reproducible y caracterizados de manera completa.²⁶ A modo de ejemplo, en la Figura II.14 se representan los espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ y de ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ del compuesto **4d**, los cuales permiten deducir de manera unívoca la estructura de este compuesto. Entre las características más relevantes del espectro se encuentran las señales correspondientes al anillo de piridina, el cual pierde su aromaticidad como consecuencia de la alquilación de la

²³ Lemkuhl, H.; Doering, I.; MacLane, R.; Nehl, H. J. *Organomet. Chem.*, **1981**, 221, 1.

²⁴ Kooistra, T. M.; Hettterscheid, D. G. H.; Schwartz, E.; Knijnenburg, Q.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357, 2945.

²⁵ Fernández, I.; Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2008**, 27, 109.

²⁶ Sandoval, J. J.; Palma, P.; Álvarez, E.; Rodríguez-Delgado, A.; Cámpora, J. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6791.

posición **4**. Los átomos de hidrógeno 3, 3' y 4 del heterociclo dan lugar a dos señales en el espectro de ^1H , un doblete a δ 5.26 ppm (*H3-Py*), y un multiplete a δ 3.72 ppm (*H4-Py*), los cuales se encuentran acoplados con una constante $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz. A su vez, el H en posición 4 se acopla con los protones del metileno del grupo bencilo, el cual da origen a otro doblete de intensidad relativa 2H a δ 2.82 ppm, con $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz. Así pues, el multiplete del *H4-Py* debe corresponder a un triplete de tripletes, aunque su multiplicidad no es evidente a causa del solapamiento de sus componentes. La agrupación a la que hemos hecho referencia da origen a tres señales en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 105.9 ppm (*C3-Py*), 46.5 ppm (*Py-CH₂Ph*) y 39.5 ppm (*C4-Py*).

La presencia de un sustituyente bencilo en átomo de carbono tetraédrico **4** quiebra la simetría respecto al plano de medio molécula, lo que causa la pérdida de la equivalencia de los sustituyentes metilo *orto* y de los protones *meta* de los anillos de mesitilo, que no pueden girar libremente. El metileno que queda unido al átomo de Zn se identifica en las señales que aparecen en la región de campo alto del espectro (δ 1.35 y 19.0 ppm en ^1H y ^{13}C , respectivamente). Conviene mencionar que, como se observó al estudiar los espectros del complejo **2**, los protones *orto* del bencilo unido al metal se encuentran magnéticamente apantallados por la influencia de los grupos N-arilo que lo flanquean, y por esto su señal se desplaza a campo más bajo de lo que cabría esperar (a δ 5.91 ppm). Este efecto se observa en los espectros de otros complejos similares y permite distinguir los grupos que se enlazan al metal en el plano de la molécula.

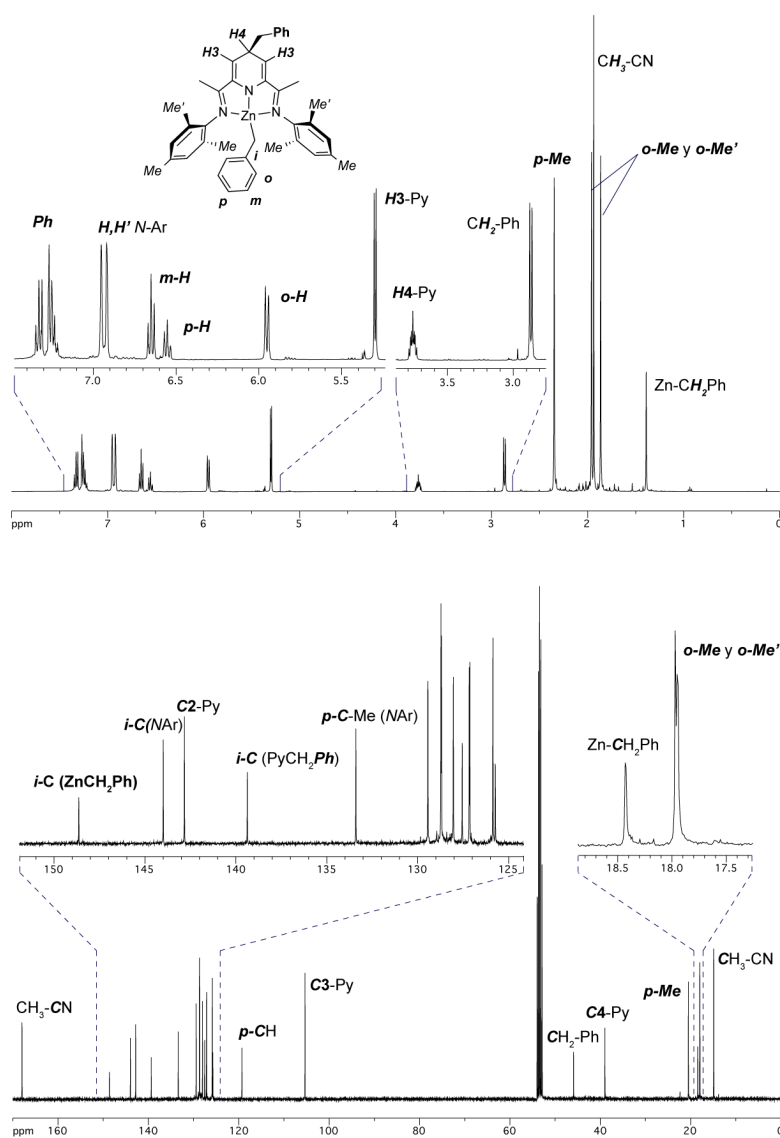
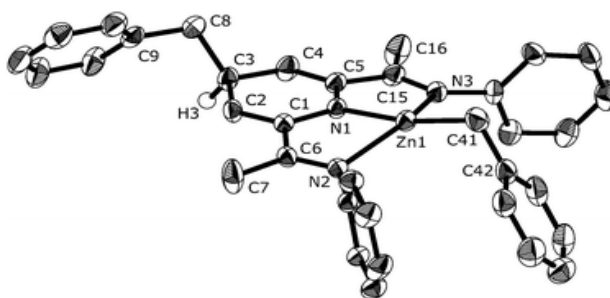


Figura II.14. Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4d** en CD_2Cl_2 .

Los espectros de RMN de los restantes compuestos de tipo **4** presentan las mismas características básicas, que demuestran la analogía de

sus estructuras moleculares. En todos los casos se observa el característico sistema de señales al que da origen el anillo de dihidropiridina enlazado a través de la posición 4 a uno de los grupos alquilo, mientras el segundo se mantiene unido al metal.

Nuestros esfuerzos para obtener cristales de calidad para estudios de difracción de rayos X se vieron recompensados con el complejo **4a**. Este compuesto cristalizó desde hexano a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, formando prismas, a partir de uno de los cuales se determinó la estructura que se muestra en la Figura II.15.



Distancias (Å)		Ángulos ($^{\circ}$)	
Zn(1)-N(1)	1.9093(16)	N(1)-Zn(1)-C(41)	169.47(9)
Zn(1)-N(2)	2.3006(16)	N(1)-Zn(1)-N(2)	76.42(6)
Zn(1)-C(41)	1.980(2)	C(41)-Zn(1)-N(2)	107.55(9)
N(1)-C(1)	1.380(2)	N(1)-Zn(1)-N(3)	75.07(6)
N(2)-C(6)	1.286(3)	C(41)-Zn(1)-N(3)	103.98(9)
C(1)-C(2)	1.350(3)	N(2)-Zn(1)-N(3)	145.50(6)
C(1)-C(6)	1.479(3)		
C(2)-C(3)	1.499(3)		

Figura II.15. Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **4a**, con algunas distancias y ángulos representativos.

La geometría del entorno de coordinación del átomo de cinc en el compuesto **4a** se puede describir como plano cuadrada ligeramente distorsionada. Las distancias del cinc a los nitrógenos imínicos N2 y N3 (2.3006(16) y 2.3545(17) Å, respectivamente), pueden ser consideradas típicas para enlaces de tipo dativo, mientras que la distancia al nitrógeno central N1 es más corta (1.9093(16) Å), como cabría esperar para un enlace no dativo de tipo amiduro. Los enlaces C-C anillo central 1,4-dihidropiridina muestran la previsible alternancia de longitudes, que indica la presencia de enlaces π localizados. Por ejemplo, el enlace C1-C2 (doble) mide 1.350(3) Å, mientras el C2-C3, 1.499(3) Å, corresponde a un enlace sencillo. Por otra parte, ambos grupos bencilo, uno de ellos enlazado a la posición 4 del anillo central, y el otro al átomo de cinc, se orientan evitando el plano medio de la molécula con objeto de minimizar las repulsiones estéricas. El segundo se encuentra inmerso en la cavidad que forma el átomo de cinc y los sustituyentes 2,6-diisopropilfenilo. La distancia Zn-C (1.980(2) Å) se puede considerar normal para este tipo de enlaces.

El mecanismo de formación de los complejos de tipo **4** debe implicar en primera instancia la formación de un intermedio organometálico pentacoordinado de tipo $[ZnR_2(BIP)]$ (**4'**). En general, los precedentes bibliográficos indican este tipo de complejos dialquílicos suelen inestables con independencia del tipo de metal, salvo en casos especiales en los que R contiene un grupo β -sililo que lo estabiliza, como es el caso de los complejos $[M(CH_2SiMe_3)_2(BIP)]$, de los cuales se han logrado aislar y caracterizar algunos ejemplos (M = Mn,¹ Fe²⁷). Con objeto de identificar los intermedios implicados en la formación de los compuestos **4**, decidimos investigar la interacción de los dialquílicos de cinc ZnR_2 (R = CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_2Ph o

²⁷ a) Bowkamp, M. W.; Bart, S. C.; Hawrelak, E. J.; Trovitch, R. J.; Lobkovski, E.; Chirik, P. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3406. b) Cámpora, J.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E.; Reyes, M. L. *Organometallics*, **2005**, 24, 4878.

CH₂Ph) con el ligando ^{iPr}4BIP por medio de experimentos de RMN de ¹H de temperatura variable.

En buen acuerdo con los resultados anteriores, los espectros de RMN de ¹H de disoluciones de los dialquilos de cinc ZnR₂ con R = CH₂SiMe₃, o CH₂CMe₂Ph, y del ligando ^{iPr}4BIP en CD₂Cl₂ no muestran indicios de interacción alguna entre -80 °C y la temperatura ambiente. Por el contrario, al mezclar cuidadosamente una disolución del dialquilo Zn(CH₂Ph)₂ en CD₂Cl₂ con el ligando en un tubo de RMN enfriado a -80 °C, se apreció un cambio de color de amarillo a marrón. Cuando registramos el espectro de RMN de ¹H, observamos que las señales de los compuestos precursores habían desaparecido, y en su lugar se observaban con claridad las del compuesto **4a'**, el cual se forma de manera cuantitativa (ver Figura II.16). El espectro de esta sustancia, que se observa con mayor nitidez a -70 °C, es consistente con la estructura que se indica en la misma figura. Se observan dos señales en la zona de campo bajo, un triplete a δ 8.01 ppm y un doblete a 7.55 ppm, con relación de intensidad 1:2 que corresponden a los protones de las posiciones 4 y 3 del anillo piridina, e indican que este no ha perdido aún su aromaticidad. A δ 1.22 ppm aparece un singlete atribuible al grupo metileno unido al átomo de cinc. En la región comprendida entre 5.5 y 6.5 ppm se observan cinco señales que indican la no equivalencia de los ligandos bencilo unidos al cinc: dos dobletes para los átomos de hidrógeno *orto*, dos tripletes para los *meta*, y un multiplete para las señales de los hidrógenos *para*, que solapan. Esta observación es compatible con una geometría de coordinación piramidal-cuadrada en el átomo de Zn, en la que uno de los grupos bencilo se encontraría en el vértice, y el otro en la base. Esta configuración rompe la simetría de la molécula, como permite constatar la observación de un doble juego de señales para los susituyentes isopropilo, y en particular las dos señales correspondientes a los grupos metino (CHMe₂). Al aumentar la temperatura, el espectro de **4'a** se simplifica, y a -30 °C presenta un solo

juego de señales para ambos grupos bencilo, y otro para los grupos isopropilo. Por encima de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, las señales de este complejo comienzan a perder intensidad al tiempo que se hacen visibles las de **4a**, que a la temperatura ambiente suplantán por completo a las del primero.

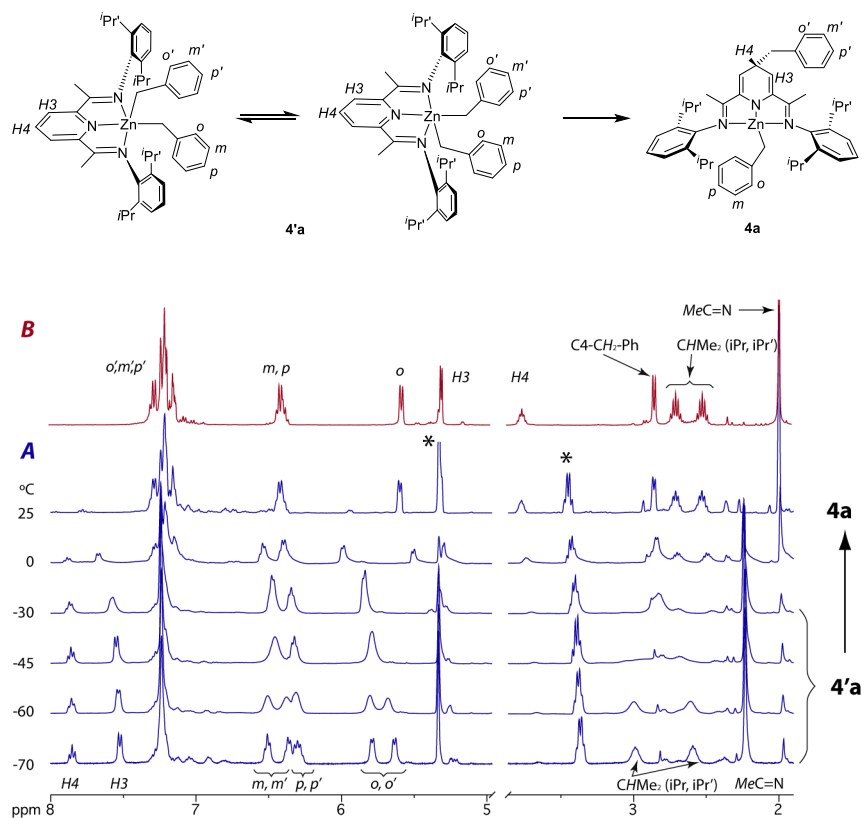


Figura II.16. A) Experimento de RMN de temperatura variable en el que se muestra la transformación del compuesto **4'a** en **4a** (CD_2Cl_2 , 400 MHz; se muestran solo regiones seleccionadas del espectro). B) El espectro de la parte superior (rojo) corresponde a una muestra pura del compuesto **4a**. Los picos marcados con asterisco corresponden a la señal residual del disolvente deuterado y a una impureza de éter dietílico.

En ningún momento se detectan otros intermedios en el proceso. Al incrementar la temperatura de la muestra hasta $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, no se observaron

signos de descomposición ni de deshidrogenación del ligando piridinato, como ocurre con los complejos análogos de Mn(II).

La simplificación del espectro de **4'a** indica que este compuesto experimenta un proceso fluxional. Como se muestra en la Figura II.16, este proceso consiste en un movimiento de oscilación que intercambia los ligandos bencilo entre las posiciones apical y basal. Al mismo tiempo, este mismo proceso promedia los entornos químicos de los sustituyentes isopropilo. La coalescencia las parejas de protones *orto* y *meta* de ambas parejas de señales ocurre a temperaturas comprendidas entre -60 y -50 °C. Por su parte, las señales de los grupos metino isopropílicos coalescen a en torno a -45 °C. Estas temperaturas de coalescencia permiten estimar la barrera de energía característica del proceso fluxional. Conocida la separación que presentan las señales cada pareja en el límite de intercambio lento ($\Delta\omega$, en Hz), la Ecuación II.1 permite calcular la velocidad (k , en seg^{-1}) a la que debe tener lugar el proceso para que se observe la coalescencia.²⁸ La barrera de energía (ΔG^\ddagger) a la temperatura de coalescencia se puede calcular entonces con la Ecuación de Eyring,²⁹ reorganizada como se muestra en (II.2). En esta ecuación, k' y h son las constantes de Boltzmann y de Planck, respectivamente, R es la constante de los gases, expresada en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ y T_c es la temperatura de coalescencia, en K. En la Tabla II.2 se muestran los valores de ΔG^\ddagger que se deducen de las coalescencias de las tres parejas de señales, las cuales son consistentes entre sí, y próximas a 10.5 Kcal/mol. Esta barrera de energía es esencialmente la misma que se observa en el proceso de intercambio análogo en el dialquilo $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{}^i\text{PrBIP})]$, unas 10 Kcal/mol.^{27b}

²⁸ Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallics*, a concise introduction. VCH, **1992**. p. 303.

²⁹ Atkins, P. W., *Physical Chemistry, 5th Edition*. Oxford University Press, **1995**, pp 940 – 944.

$$k = \frac{\pi\Delta\omega}{\sqrt{2}} \quad (\text{II.1})$$

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{k' \cdot T_c}{h \cdot k} \quad (\text{II.2})$$

Tabla II.2. Estimación de la barrera de energía para el intercambio en **4'a** a partir de las temperaturas de coalescencia.

Señales	$\Delta\omega$ (Hz)	T_c (K)	k (s^{-1})	ΔG^\ddagger (Kcal mol $^{-1}$)
<i>m</i> -H	25	215	56	10.7
<i>o</i> -H	55	220	122	10.4
CHMe $_2$	159	228	353	10.6

Uno de los aspectos más sorprendentes de la reactividad de los alquilos de cinc, ZnR $_2$, frente a los ligandos BIP es el contraste entre la inercia química de algunos de ellos (cuando R = Me,²² CH $_2$ SiMe $_3$ o CH $_2$ CMe $_2$ Ph), y la rapidez con que reaccionan otros (R = Et,²² Bn, alilo). Gibson ha sugerido que el diferente comportamiento del ZnMe $_2$ y el ZnEt $_2$ se debe que el enlace Zn-C es más estable en el derivado de metilo que en los *n*-alquilos superiores. Nuestros resultados parecen apoyar esa hipótesis, ya que el enlace Zn-C es particularmente fuerte en el Zn(CH $_2$ SiMe $_3$) $_2$,³⁰ pero es probablemente más débil en los derivados bencílico o alílico.³¹ El razonamiento de Gibson se basaba en la idea de que la transferencia del grupo alquilo será tanto más fácil cuanto más débil sea el enlace Zn-C. Sin embargo, nosotros hemos demostrado que, para que se dé la transferencia

³⁰ Haalan, A.; Green, C.; McGrady, S.; Downs, J.A. J.; Gallo, E.; Lysall, M. J.; Timberlake, J.; Tutukin, A. V.; Volden, H. V.; Øtsby, K. A. *Dalton Trans* **2003**, 4356.

³¹ Esto es de esperar porque la energía necesaria para disociar el enlace Zn-R será menor cuando los radicales R· sean más estables, lo cual es justamente el caso para R = bencilo o alilo, cuyos radicales están estabilizados por resonancia.

del alquilo, primero es necesario que se forme el correspondiente complejo $[\text{ZnR}_2(\text{BIP})]$ (**4'**). Los alquilos más estables ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ o $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), no forman este complejo, a diferencia del ZnBn_2 o el $\text{Zn}(\text{alil})_2$, que lo hacen de manera instantánea a baja temperatura. Parece, por tanto, que la fuerza del enlace Zn-C se relaciona de algún modo con la capacidad para formar tales complejos. Se sabe desde hace tiempo³² que la capacidad de los dialquilos ZnR_2 para coordinar el ligando 2,2'-bipiridilo (que es también un aceptor electrónico, como los ligandos BIP) se incrementa en el orden $\text{Me} < \text{Et} < i\text{-Pr}$. Este efecto se ha atribuido a la mayor capacidad de retrodonación por parte del fragmento ZnR_2 a medida que los grupos R incrementan su capacidad donadora de electrones. Más recientemente, se ha sugerido que dicha retrodonación implica la transferencia de densidad electrónica desde el enlace σ Zn-C a los orbitales π vacíos del ligando aceptor.³³ Así, por ejemplo, se ha encontrado que la distancia Zn-C en un complejo $[\text{ZnMe}_2(\alpha\text{-diimina})]$ es más larga que en el ZnMe_2 , debido precisamente al flujo de electrones desde el enlace Zn-C al ligando diimina.³⁴ Así pues, la relación entre la fuerza del enlace Zn-C en los dialquilos ZnR_2 y su capacidad para enlazar el ligando BIP (u otros ligandos electrón-aceptores) tiene su origen en que cuanto más estables son dichos enlaces, menor es la capacidad de retrodonación del fragmento metálico, como se muestra en la Figura II.17. No obstante, conviene matizar que el debilitamiento del enlace σ Zn-C tiene también como efecto el facilitar su disociación y la posterior transferencia del fragmento alquílico al ligando BIP, como ponen de manifiesto los cálculos DFT realizados por Budzelaar.³⁵

³² Noltes, J. G.; Boersma, J. J. *Organomet. Chem.* **1967**, *7*, P6.

³³ a) Kaim, W. *Top. Curr. Chem.*, **1994**, *169*, 231. b) Hasenzahl, S.; Kaim, W.; Stahl, T. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *125*, 23.

³⁴ Kaupp, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Kaim, W.; Stahl, T.; van Koten, G.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5606.

³⁵ Budzelaar, P. H. M., *Eur J. Inorg. Chem.* **2012**, 530.

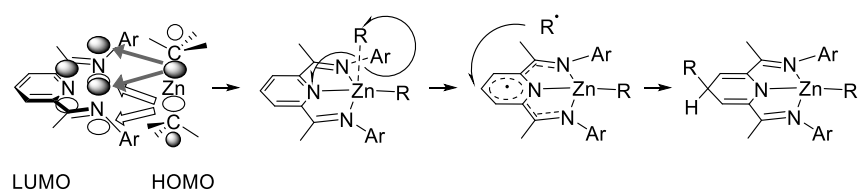


Figura II.17. Participación de los enlaces σ -metal-carbono en el enlace de los complejos $[\text{ZnR}_2(\text{BIP})]$, y papel de la retrodonación $\sigma(\text{Zn-C}) \rightarrow \text{ligando}$ en la transferencia del grupo alquilo al ligando BIP.

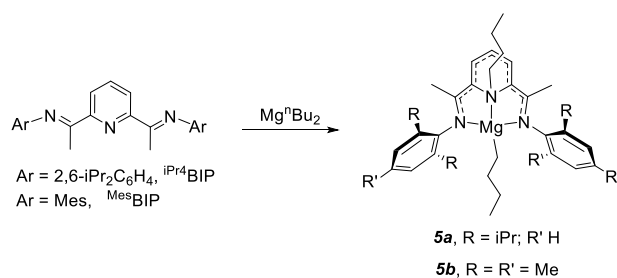
En esta sección, hemos discutido la influencia de la naturaleza del grupo R sobre la reactividad de los alquilos de zinc ZnR_2 frente a los ligandos BIP. Cuando $\text{R} = \text{bencilo}$, alilo o vinilbencilo , la reacción tiene lugar de manera instantánea, y el resultado es la migración de uno de los grupos R a la posición 4 del anillo de piridina, con la formación del correspondiente complejo dihidropiridinato, **4**. Sin embargo, los alquilos con $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ o $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ no reaccionan en absoluto.

La formación de los complejos **4** va precedida de la coordinación del fragmento ZnR_2 al ligando BIP. Los aductos resultantes, **4'**, son térmicamente inestables, y a temperaturas próximas a la ambiental el grupo R se transfiere sin que se observe ningún tipo de intermedio. Así pues, más que la rotura del enlace Zn-C, la etapa que controla la velocidad del proceso es la formación de los aductos tipo **4'**. Los alquilos $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ o el $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$ no interaccionan con el ligando BIP, mientras que la formación de los correspondientes aductos ocurre de manera instantánea con $(\text{Zn}(\text{Bn}))_2$ o $\text{Zn}(\text{alil})_2$ incluso a baja temperatura. Es muy probable que la capacidad de los compuestos para interaccionar con los ligandos BIP dependa de la energía de los enlaces Zn-C presentes en derivado organocínico.

II.2.2 Complejos organomagnesianos neutros con ligandos BIP alquilados en el anillo de piridina.

En el presente trabajo hemos abordado la investigación de la interacción de los ligandos ^{iPr}4BIP y ^{Mes}BIP con dialquilos de magnesio. Como punto de partida y elemento de comparación con el trabajo desarrollado con anterioridad por Gibson en este mismo terreno¹² iniciamos nuestra investigación con el di-*n*-butilmagnesio que, sorprendentemente, no había sido incluido en dicho estudio, aunque es un producto comercial usado con frecuencia en Química Organometálica. Sin embargo, nuestro interés tenía como objetivo principal investigar la reactividad otros derivados organomagnesianos que presentan grupos R más complejos y similares a los que habíamos estudiado con otros metales, como dibencilmagnesio, que examinaremos más adelante en esta misma sección.

Al añadir una disolución de di-*n*-butilmagnesio en heptano sobre una cantidad equimolar del ligando elegido, ^{iPr}BIP o ^{Mes}BIP disuelto en tolueno a -70 °C, observamos que el color amarillo de la suspensión vira inmediatamente a morado o rojo Burdeos, respectivamente. Partiendo de las disoluciones resultantes aislamos los compuestos **5a** y **5b** con buenos rendimientos (Esquema II.12.).



Esquema II.12.

Ambos complejos resultan de la transferencia selectiva de uno de los grupos *n*-butilo del alquilo de magnesio a átomo de nitrógeno del anillo de piridina, y por tanto sus espectros de RMN presentan características muy semejantes. En la Figura II.18 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **5a**. En la discusión que sigue nos centraremos en los datos de este compuesto, pero nuestras conclusiones se pueden extender a **5b**, cuyas principales características espectroscópicas son casi idénticas. Dicho espectro indica que la molécula del complejo presenta un plano de simetría perpendicular al anillo heterocíclico, ya que a δ 1.68 ppm se observa una única señal para los grupos metilo de imina. Sin embargo, los grupos isopropilo dan origen a dos juegos de señales distintos, cada uno de ellos compuesto por dos dobletes para los grupos metilo, que son diastereotópicos, y un heptete para el metino. Estas señales se encuentran en las regiones habituales del espectro (1.00 – 1.50 ppm los metilos y a 2.85 y 3.17 ppm los CH). Como se ha discutido en el caso de los complejos de dihidropiridinato de cinc (**4**), la inequivalencia de los sustituyentes *orto* de los anillos aromáticos indica, por un lado, que éstos tienen su giro restringido y, por otro, que no existe simetría en el plano ecuatorial de la molécula. La simetría molecular corresponde al grupo puntual C_s , ya que el único elemento presente es el mencionado plano perpendicular. La rotura de la simetría a lo largo del plano ecuatorial se debe, como en el caso de los compuestos **4**, a la migración de uno de los grupos alquilo al anillo de piridina, lo cual se confirma en la observación de dos juegos de señales distintos para los grupos *n*-butilo. Algunas de estas señales se encuentran parcialmente superpuestas entre sí y solapan con otras señales alifáticas (las de los sustituyentes *i*Pr), pero otras se distinguen con claridad, y con ayuda del espectro bidimensional COSY es posible realizar una asignación completa de las mismas. Las más significativas son las que corresponden a ambos grupos $\alpha\text{-CH}_2$. Una de ellas corresponde a la señal más apantallada del espectro, a -0.27 ppm, por lo que se asigna al grupo directamente enlazado al átomo de

magnesio. La otra, por el contrario, se desplaza a campo más bajo que las demás, y solapa con una de las señales de metino isopropílico a +2.85 ppm. Este desplazamiento sugiere que el grupo butilo se encuentra enlazado a un átomo electronegativo. Para no romper el plano de simetría longitudinal de la

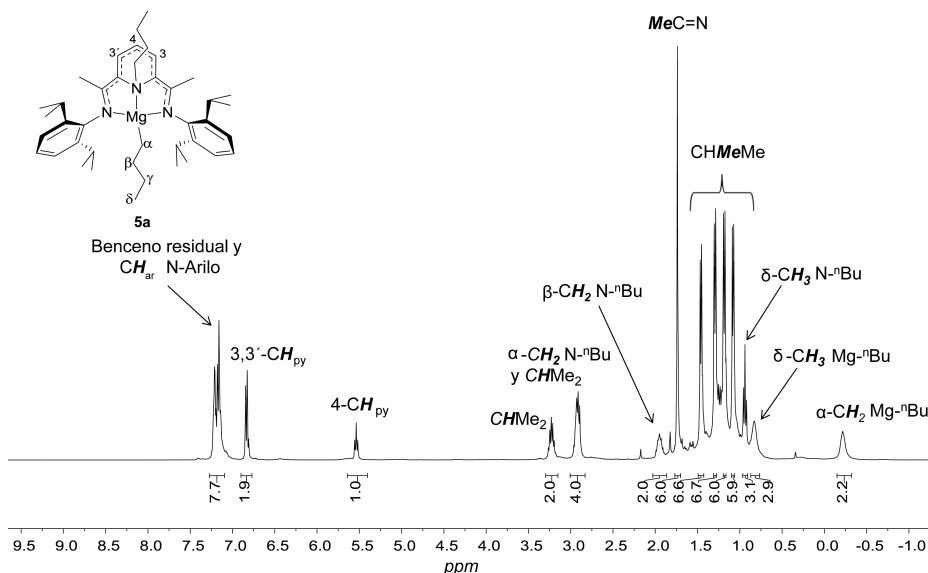


Figura II.18. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) del compuesto **5a**.

molécula, cabe deducir que este átomo electronegativo debe ser el nitrógeno del anillo de piridina. Esta propuesta se confirma al examinar la región aromática. En ella podemos ver que las señales de dicho anillo, un doblete (H_{3} y $3'$) y un triplete (H_4) con intensidades relativas 2:1, que en el ligando $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ se encuentran a 8.5 ppm, y 7.5 ppm, se desplazan a campo más alto, a 6.78 y 5.48 ppm respectivamente, aunque sin perder su aspecto y multiplicidad. Aunque ello sugiere que la aromaticidad del anillo de piridina se ve comprometida por la migración del alquilo, los desplazamientos observados indican que aquí se mantiene la hibridación sp^2 de los átomos de carbono, a diferencia de lo que ocurre en los compuestos **4**. La alteración y

pérdida de aromaticidad del anillo de piridina se refleja con claridad en el espectro de RMN de ^{13}C , en el cual las señales debidas a los átomos de carbono C4, C2 y C3, del anillo de se desplazan de manera notable hacia campo alto, a δ 104.4, 118.1 y 132.0 ppm respectivamente, si bien se encuentran aún dentro del rango esperado para carbonos con un tipo de hibridación sp^2 .

La cristalización de los compuestos **5** presenta dificultades debido a su gran solubilidad en todos los disolventes orgánicos, y a que son extremadamente sensibles a las trazas de oxígeno y humedad. A pesar de ello, y tras múltiples intentos, logramos obtener cristales de calidad del derivado **5b**, cuya estructura de difracción de rayos X se presenta en la Figura II.19.

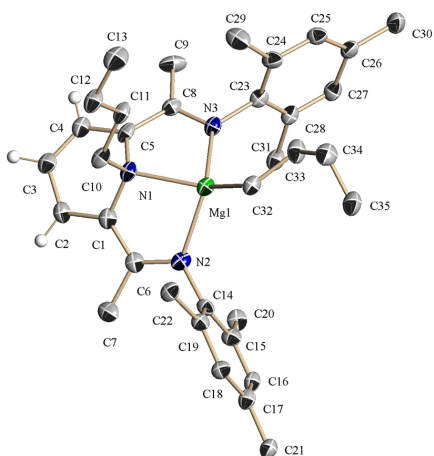
La estructura del complejo **5b** no presenta diferencias destacables con las de los *N*-etil y *N*-isopropil derivados análogos que se describen en la bibliografía.¹² Su característica estructural más llamativa es la configuración tetraédrica del nitrógeno del anillo de piridina, que indica hibridación orbital sp^3 . Este átomo se enlaza de manera simultánea al uno de los grupos butilo y al átomo de magnesio. La geometría de este último se podría describir como un tetraedro aplanado. Las longitudes de los enlaces C-C del anillo central, así como los C1-C6 y C5-C8 son similares y se encuentran en un intervalo comprendido entre 1.39 y 1.44 Å, que indica la existencia de un sistema deslocalizado π , el cual se extiende sobre el anillo heterocíclico (con la excepción del átomo N1), y los enlaces C=N ambas funciones imina. Estos últimos son algo más cortos que los que conectan con el nitrógeno central, cuyas longitudes son típicas de enlaces C-N sencillos (p.ej., C(1)-N(1), 1.451(1) Å). En definitiva, la estructura electrónica de este tipo de compuestos se puede entender en términos cualitativos sobre la base de las formas resonantes que se muestran en la Figura II.20. De acuerdo con esta,

el enlace Mg-N(1) (2.171(11) Å), cuyo carácter es dativo, debe ser ligeramente más largo que los enlaces Mg-N(2) y Mg-N(3) (2.112(13) y 2.116(13) Å, respectivamente), los cuales tienen carácter parcial de amiduro. Cabe comparar la estructura de **5b** con la del complejo **3**, en la cual se da una situación de enlace no muy diferente (ver Figura II.13). En este último caso, el átomo de nitrógeno era también un donador de un par de electrones, pero su hibridación era sp^2 .

Merece la pena mencionar que ambos compuestos **5** son estables en disolución por tiempo indefinido, aunque Gibson ha observado que algunos de los complejos análogos preparados en su laboratorio, en particular el análogo a **5a** con R = Et, experimentan de manera espontánea la migración del grupo R a la posición 2 del anillo. Este proceso es favorecido por el impedimento estérico, por lo que la estabilidad de **5a** resulta sorprendente. Creemos que, en tanto el impedimento estérico del grupo *n*-butilo no difiere mucho del que tiene el etilo, la capacidad migratoria del primero podría ser algo menor por razones electrónicas.

El dibencilmagnesio no es un producto comercial, por lo que fue necesario prepararlo para llevar a cabo la siguiente fase de este trabajo. El aducto $[Mg(CH_2Ph)_2(THF)_2]$ fue descrito en 1976 por R. R. Schrock,³⁶ quien lo obtuvo desplazando el equilibrio de Schlenk del cloruro de bencilmagnesio con dioxano, como se muestra en el Esquema II.13. Siguiendo un procedimiento similar, obtuvimos un material cuyos datos de RMN de 1H coinciden con los publicados por Schrock.

³⁶ Schrock, R. R., *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, 209.



Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mg(1)-N(2)	2.112(13)	N(1)-Mg(1)-C(32)	139.5(5)
Mg(1)-N(3)	2.116(13)	N(1)-Mg(1)-N(2)	80.7(5)
Mg(1)-C(32)	2.151(14)	N(1)-Mg(1)-N(3)	76.8(5)
N(1)-C(1)	1.451(19)	N(2)-Mg(1)-N(3)	129.6(4)
N(2)-C(6)	1.329(18)	N(2)-Mg(1)-C(32)	109.0(6)
C(1)-C(6)	1.390(2)	N(3)-Mg(1)-C(32)	117.6(6)
C(1)-C(2)	1.40(2)		
C(2)-C(3)	1.440(2)		

Figura II.19. Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **5b**.

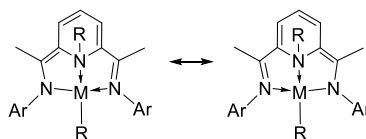


Figura II.20. Descripción del enlace en los compuestos **5** como híbridos de resonancia.

Sin embargo, la técnica de RMN no permite establecer con seguridad la identidad y estructura del compuesto, ya que no proporciona información sobre la presencia de restos de haluro en el sistema. Con el fin de asegurar que el producto corresponde efectivamente a la composición $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_2]$, determinamos su estructura de difracción de rayos X la cual no ha sido descrita aún en la bibliografía. Como se puede ver en la Figura II.21, el compuesto está formado por unidades discretas de dibencilmagnesio estabilizadas por dos moléculas THF. El entorno de coordinación del magnesio es tetraédrico, aunque considerablemente distorsionado, ya que el ángulo O-Mg-O ($94.49(16)^\circ$) es mucho más agudo que el C-Mg-C (120.0°).



Esquema II.13.

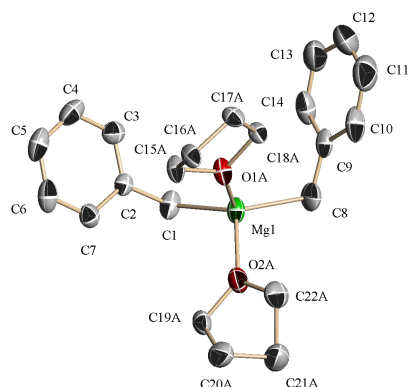
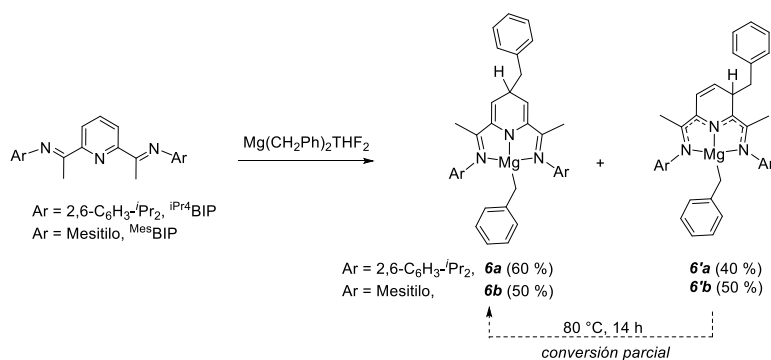


Figura II.21. Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_2]$. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados: Mg1-C1, 2.159(4), Mg1-O1A, 2.033, Mg1-C8, 2.142(5), C1-Mg1-C8, $120.0(3)$, O2A-Mg1-O1A, 94.49

Al añadir una disolución del dialquilo $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_2]$ en C_6D_6 sobre suspensiones que contiene el ligando ${}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$ o ${}^{\text{Mes}}\text{BIP}$ en el mismo disolvente a la temperatura ambiente, se observan cambios de color muy rápidos, y al cabo de unos instantes se obtienen disoluciones de color a azul intenso. Al estudiarlas por RMN de ${}^1\text{H}$ observamos la formación, en ambos casos, de dos productos, que identificamos como los isómeros **6a/6'a** y **6b/6'b**, respectivamente. Estos isómeros resultan de la migración de uno de los grupos bencilo al anillo de la piridina, bien a la posición 4 (**6a** o **6b**), bien a la posición 3 (**6'a** o **6'b**) (Esquema II.13). En el caso del ligando ${}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$, el producto de la migración del alquilo a la posición 4 predomina ligeramente sobre la que implica a la posición 3 (relación 60:40), mientras que con ${}^{\text{Mes}}\text{BIP}$ ambos productos se forman en proporciones prácticamente idénticas. Las proporciones de los productos **6/6'** no varían al dejar reposar las disoluciones temperatura ambiente o al calentar a 60 °C. Sin embargo, a 80 °C se observa que la proporción de los correspondientes isómeros **6** aumenta a expensas de **6'**. Al cabo de 14 h la relación **6/6'** alcanza su valor máximo ya que prolongar la calefacción se comienzan a observar signos de descomposición. La transformación es más completa en el caso de los isómeros **6a** y **6'a**, que llegan a alcanzar una relación 9:1, mientras que el caso de **6b** y **6'b** alcanza solo 2:1.³⁷ Como discutimos en la Introducción, Hill ha observado que los dialquilos alcalinotérreos $[\text{MR}_2(\text{THF})_n]$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba; R = CH(SiMe₃)₂) reaccionan de modo parecido con ${}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$, pero posiblemente debido al gran volumen del grupo R, los productos de migración son inestables por lo que estas reacciones terminan de manera invariable con la abstracción de

³⁷ El que la isomerización de los productos requiera temperaturas elevadas indica que las relaciones originales con que se obtienen quedan determinadas bajo condiciones de control cinético, es decir, que reflejan las velocidades relativas con que se forman los isómeros **6** y **6'**. Teniendo en cuenta que la migración del alquilo a la posición 4 es estadísticamente la mitad de probable que a 3, la proporción **6a/6'a** 60:40 (=3/2) que se observa con el ligando ${}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$ indica que la migración a 4 viene a ser 3 veces más rápida que a 3, mientras que sería el doble de rápida en el caso del ${}^{\text{Mes}}\text{BIP}$, ya que **6b** y **6'b** se forman en proporción 50:50 (=1/1).

hidrógeno de las posiciones α $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$ del ligando BIP por parte los grupos R con la consecuente eliminación dos equivalentes de R-H (ver Introducción, pg. 46).³⁸



Esquema II.14.

La reacción de los ligandos ⁱPr⁴BIP y ^{Mes}BIP con dibencilmagnesio es limpia, y los espectros de RMN muestran solo las señales de los productos **6** y **6'**, sin productos secundarios, lo cual nos ha permitido realizar la asignación completa de cada una de las señales de ambos isómeros. Para ello nos hemos apoyado en los espectros bidimensionales ¹H-¹H COSY, y las heterocorrelaciones ¹H-¹³C HMBC y HMQC, teniendo en cuenta las variaciones de la intensidad de las señales que se produce al calentar las muestras, a medida que tiene lugar la interconversión de los isómeros.

En la Figura II.22 se muestra el espectro de ¹H RMN de la mezcla de isómeros **6a** y **6'a**. Las señales de **6a**, el producto de la migración del bencilo a la posición 4, se identifican con mayor facilidad por la simetría de su molécula, así como por su parecido de su espectro con el de su análogo de Zn, **4a** (ver Figura II.14). Las señales más significativas son las que

³⁸ Arrowsmith, M.; Hill, M. S.; Kociok-Köhn, G. *Organometallics*, **2010**, 29, 4203.

corresponden al anillo heterocíclico y al metileno del fragmento bencilo que se le enlaza. El hidrógeno de la posición 4 del anillo central (4-CH_{Py}) da lugar a una señal a δ 4.13 ppm, que presenta una escisión compleja debido a su acoplamiento simultáneo con los dos protones de las posiciones vecinas 3 y 3', y el metileno bencílico, los cuales dan lugar a sendos dobletes a 5.02 ppm y 2.86 ppm, respectivamente. El espectro de **6'a**, resulta algo más complejo y para distinguirlas en la figura, las hemos destacado con recuadros. El número de señales y sus acoplamientos se muestran de acuerdo con la estructura propuesta. Por ejemplo, señal correspondiente al hidrógeno H4, que aparece a 5.25 ppm, se escinde en un doblete con dos constantes de acoplamiento muy diferentes, 9.3 y 5.8 Hz, que evidencian la diferente naturaleza de los protones que ocupan las posiciones vecinas 5 y 3, olefínico el primero de ellos y alifático el segundo. Las resonancias de estos últimos aparecen a δ 6.30 y 3.76 ppm, respectivamente. La escisión de señal del protón 3 es compleja debido al acoplamiento diferencial con cada uno de los protones del vecino metileno del bencilo, los cuales son diastereotópicos como consecuencia de la asimetría del propio átomo de carbono 3.

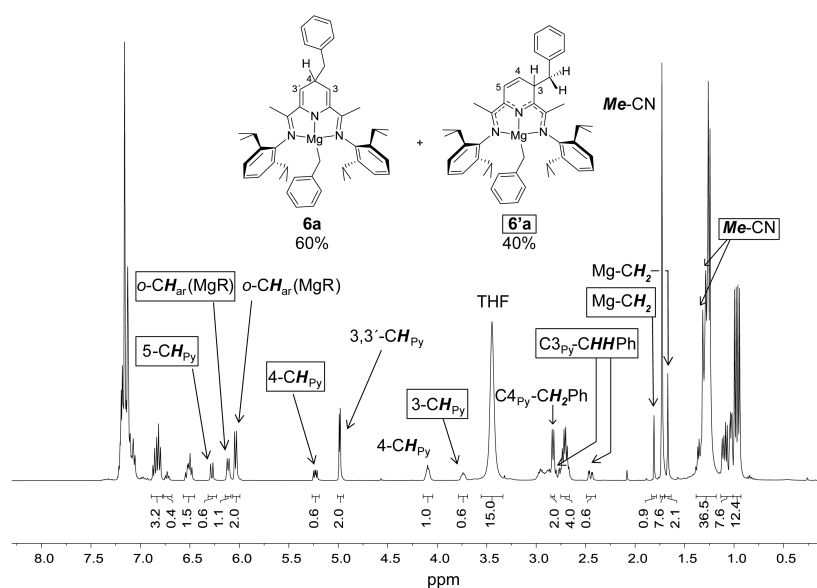
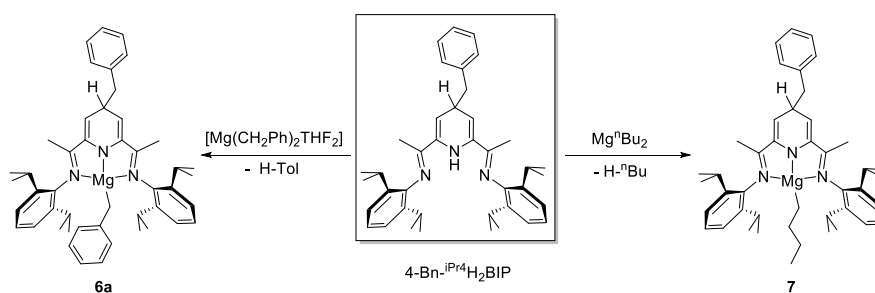


Figura II.22. Espectro de RMN de ^1H (C_6D_6 , 400 MHz) de la mezcla de isómeros **6a/6'a**. Las asignaciones de las señales de **6'a** se destacan en recuadros.

Con objeto de desarrollar una ruta alternativa que permita acceder a especies dihidropiridinato de magnesio de forma selectiva, decidimos investigar la reacción del ligando dihidropiridina 4-Bn- $^{\text{iPr}_4}$ H₂BIP con el complejo dibencilmagnesio-THF o con el reactivo comercial di-*n*-butilmagnesio. Para ello, empleamos una muestra de la dihidropiridina obtenida de manera independiente a través de la ruta del Mn(II). Como se muestra en el Esquema II.14, ambas reacciones transcurren con la abstracción selectiva del protón NH y la consiguiente eliminación de un equivalente de tolueno o butano. En ambos casos se produjo el esperado cambio de color hacia la tonalidad purpúrea característica de los derivados de tipo **6**. Como cabía esperar, la reacción del ligando 4-Bn- $^{\text{iPr}_4}$ H₂BIP con $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_2]$ da lugar un producto cuyo espectro de RMN presenta señales idénticas a las de **6a**, que de este modo pudimos aislar en estado puro, aunque desafortunadamente no nos fue posible obtener muestras

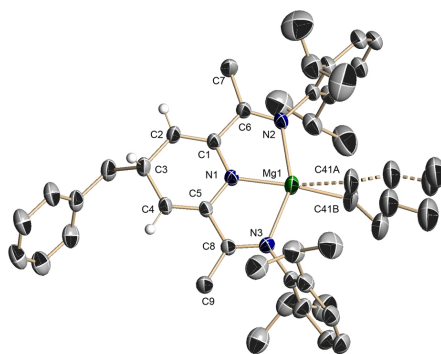
cristalinas de calidad suficiente para difracción de rayos X. Por otra parte, la reacción análoga con di-*n*-butilmagnesio conduce al dihidropiridinato “mixto” **7**, el cual presenta un sustituyente bencilo en el anillo central, mientras que el átomo de magnesio se une a un grupo *n*-butilo. Los espectros de RMN de este compuesto presentan todas las características esperadas como, por ejemplo, los correspondientes multipletes para sistema de espín A_2MX_2 compuesto por los átomos de hidrógeno 3, 3' (un doblete a 5.14 ppm) y 4 (multiplete 4.06 ppm) del anillo heterocíclico, y los protones metilénicos del bencilo, (otro doblete a 2.93 ppm). La presencia del sustituyente bencilo en C4 causa la pérdida de simetría en el plano de la molécula, que se refleja la observación de dos juegos de señales independientes para los grupos isopropilo.



Esquema II.15.

El compuesto **7** cristaliza desde pentano a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, y de este modo se obtuvieron los cristales necesarios para determinar su estructura por difracción de rayos X, la cual se muestra en la Figura II.23. Como en el caso del derivado de cinc **4a**, el ligando dihidropiridinato favorece un entorno de coordinación casi plano que es muy poco usual para el magnesio. Se

conocen algunos complejos de magnesio con ligandos porfirinato,³⁹ amino(imino)fosfonato,⁴⁰ acetamidinato⁴¹ y 2,6-diamidopiridinas,⁴² en los que el magnesio es casi plano-cuadrado, pero esta geometría no tiene



Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mg(1)-N(1)	1.989(4)	N(1)-Mg(1)-N(2)	74.83(17)
Mg(1)-N(2)	2.231(5)	N(2)-Mg(1)-C(41A)	101.2(4)
Mg(1)-C(41A)	2.240(12)	N(2)-Mg(1)-N(3)	149.7(18)
N(1)-C(1)	1.363(6)	N(3)-Mg(1)-C(41A)	106.1(4)
N(2)-C(6)	1.279(6)	N(1)-Mg(1)-C(41A)	154.0(5)
C(1)-C(6)	1.464(7)	N(3)-Mg(1)-C(32)	117.6(6)
C(1)-C(2)	1.348(7)		
C(2)-C(3)	1.498(8)		

Figura II.23. Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **7**, con algunas distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados.

³⁹ a) Mani, N. S.; Beall, L. S.; Miller, T.; Anderson, O. P.; Hope, H.; Parkin, S. R.; Williams, D. J.; Barrett, A. G.; Hofmann, B. M. *Chem. Commun.* **1994**, 2095. b) Chandra, T.; Kraft, B. J.; Huffman, J. C.; Zaleski, J. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5158.

⁴⁰ Fischer, G.; Herler, S.; Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A.; Weigand, J. J. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1740.

⁴¹ Nimitsiriwat, N.; Gibson, V. C.; Marshall, E. K.; Tackolpuckdee, P.; Tomov, A. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J.; Dale, S. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988.

⁴² Tay, B. Y.; Wang, C.; Chia, S. C.; Stubbs, L. P.; Wong, P. K.; Meurs, M. *Organometallics*, **2011**, *30*, 6028.

precedentes entre los compuestos organomagnesianos. La suma de los cuatro ángulos que forman los enlaces centrados en el átomo de magnesio, que sería 360° en un centro perfectamente plano, es de $358.0(4)^\circ$ en **7**. La mayor desviación corresponde al átomo de carbono unido al Mg, que se desvía ligeramente del plano medio de coordinación. Esta desviación da lugar a un desorden del grupo *n*-Bu, el cual puede adoptar una de dos conformaciones en las que el vector Mg-C apunta hacia uno u otro lado de dicho plano. Los ángulos que forman ambos elementos (el vector Mg-C y el plano de coordinación) en cada una de estas orientaciones son 26° y 32° . Las longitudes de los enlaces C-C y C-N del ligando dihidropiridinato son similares a las que se encuentran en **4a**, ya que ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura. En buen acuerdo con su carácter covalente de tipo amiduro, el enlace del magnesio con el nitrógeno central (Mg-N1, $1.989(4)$ Å) es muy corto en comparación con las interacciones puramente dativas con los nitrógenos imínicos (por ejemplo, Mg-N(2), $2.231(5)$ Å). Por otro lado, el enlace Mg-C ($2.240(12)$ Å) es apreciablemente más largo que su análogo en el derivado *N*-alquilado **5b** ($2.151(14)$ Å). Es posible que esto pueda ser debido a la influencia del átomo de nitrógeno situado en *trans*, que en **7** tiene carácter de amiduro y es por tanto donador electrónico mucho más poderoso que el donador dativo que encontramos en **5a**. En ese caso, estamos ante un caso poco común de *influencia trans* en un complejo plano-cuadrado de magnesio.

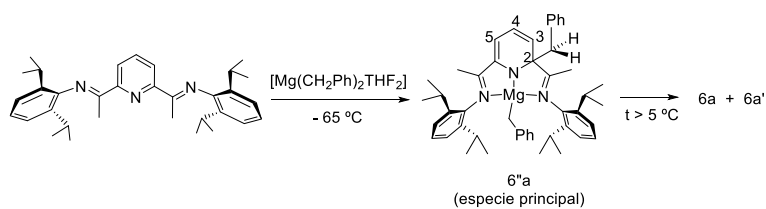
Tanto el complejo **7** como el **6a** son estables en disolución en C_6D_6 , hasta $90^\circ C$ sin que se observen signos de descomposición ni de migración del grupo bencilo desde su posición en el anillo. Con anterioridad mencionamos en esta misma sección que la mezclas de isómeros **6a/6'a** evolucionan a esa misma temperatura ($90^\circ C$), transformándose **6'a** en **6a** hasta alcanzar una relación límite, que era 9:1. La estabilidad de **6a** en disolución a $90^\circ C$ significa que la isomerización de **6'a** en **6a** es irreversible y

por tanto la mencionada relación límite 9:1 no refleja la existencia de un equilibrio químico, sino que se trata de la máxima conversión que se alcanza en la práctica, dada la lentitud de tal proceso. Por tanto, aunque la observación del proceso de isomerización nos permite deducir que **6a**, el producto de la migración del grupo bencilo a la posición 4 del anillo de piridina, es más estable respecto al producto de la migración a 3, **6'a**. Por extensión, cabe concluir que lo mismo ocurre con la pareja **6b/6b'**.

Al comparar las reacciones de los derivados dibencílicos de Mg y Zn, llama la atención la menor regioselectividad de la primera, que origina una mezcla de dos productos mientras la segunda se obtiene en exclusiva el producto de la migración a la posición 4. Todo parece indicar que esta diferencia no se origina en las estabilidades relativas de ambos isómeros, y por tanto hay que atribuirla a razones cinéticas. Para tratar de esclarecer las causas que originan estas diferencias, decidimos investigar la reacción del complejo $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_2]$ con ${}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$ por RMN de temperatura variable, de manera análoga a como hicimos con el complejo de cinc. Para ello, disolvimos cuidadosamente ambos reactivos, el dialquilo de magnesio y el ligando, en tolueno- d_8 enfriado a $-65\text{ }^\circ\text{C}$, transferimos la muestra a la sonda del espectrómetro, pre-enfriada a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ y registramos sus espectros a medida que elevamos la temperatura hasta alcanzar la ambiental (Figura II.24). De este modo observamos los procesos que se representan en el Esquema II.15.

El espectro que se registra a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ es considerablemente más complejo de lo que cabría esperar para una especie de tipo $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2({}^{\text{iPr}_4}\text{BIP})]$ con simetría C_{2v} . Aunque los reactivos se consumen por completo, el número de seno es compatible con la formación de una única especie química, sino que parecen haberse formado varias. No obstante, un estudio cuidadoso indica que hay una predomina, (**6''a**, en el Esquema II.15). Al elevar la temperatura mejora la resolución espectral, pero

por encima de +5 °C comienzan a ser visibles las señales características de los productos **6a** y **6'a**. Esta transformación es muy limpia y se completa al alcanzar la temperatura ambiental, desapareciendo por completo las señales de la mezcla inicial. Todo ello confirma que la complejidad del espectro observado a baja temperatura no obedece a un problema de contaminación de la muestra.



Esquema II.16.

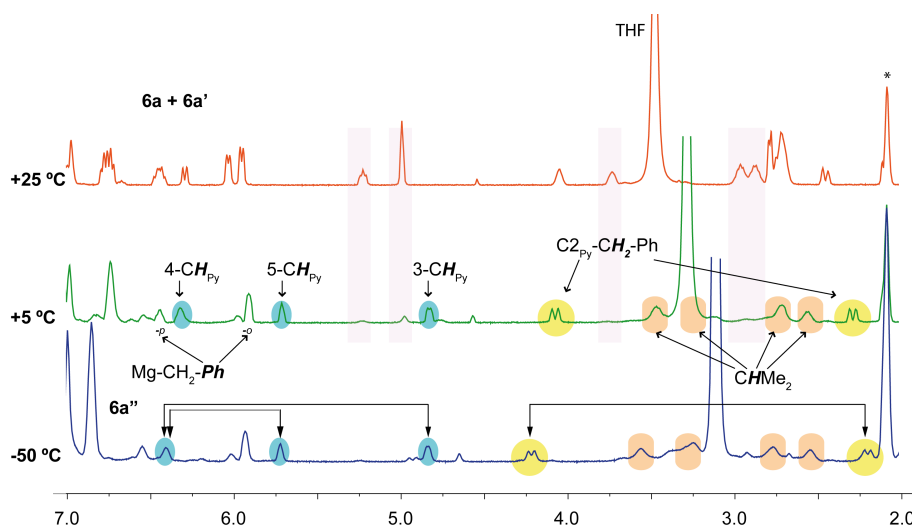


Figura II.24. Zona central del espectro de la mezcla $i\text{Pr}^4\text{BIP} + [\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{-(THF)}_2]$ (tolueno- d_6 , 400 MHz) registrado a diferentes temperaturas. Las flechas cuadradas del espectro inferior indican los acoplamientos más significativos observados en el COSY. El asterisco (*) indica la señal residual del disolvente. Las marcas rectangulares destacan las señales de los productos finales que comienzan a ser visibles a 5 °C.

El espectro de la especie precursora **6''a** se resuelve mejor a -50 °C. A esta temperatura se distinguen algunas características reveladoras. Por ejemplo, destacan dos dobletes situados a δ 2.24 y 4.22 ppm, cuyo mutuo acoplamiento se confirma en el espectro COSY. El valor de la constante de acoplamiento, 14.0 Hz, es superior a un típico acoplamiento vecinal (~7 Hz) y, en cambio, sería consistente con otro de tipo geminal, por lo que puede ser asignado al grupo CH₂ de uno de los grupos bencilo. El carácter diastereotópico de los protones de este metileno sugiere que **6''a** apenas posee simetría. Esto se confirma en la no equivalencia de los cuatro sustituyentes isopropilo de los anillos aromáticos, cuyos grupos metino dan lugar a cuatro señales anchas entre 2.50 y 4.00 ppm, los cuales han sido identificados sobre la base sus acoplamientos con las señales de los metilos isopropílicos (detectados en el espectro COSY).

Son concebibles varias estructuras para **6''a**. Por ejemplo, podría tratarse de un complejo dialquílico de tipo [Mg(CH₂Ph)₂(ⁱPr⁴BIP)], análogo al intermedio **4'a** detectado la reacción del ligando ⁱPr⁴BIP con Zn(CH₂Ph)₂. En este caso, la asimetría de **6''a** podría ser debida a que el ligando BIP actúa solo como bidentado (es decir, con un grupo imina descoordinado), lo cual generaría un centro quiral en el átomo de Mg. No obstante, esta configuración no permite una explicación sencilla para la serie de señales que se observan en la zona izquierda del espectro. Ya hemos mencionado que en **4'a** los protones aromáticos de los grupos bencilo enlazados al metal sufren un desplazamiento anómalo a campo alto debido a la influencia de los anillos de los sustituyentes arílicos del ligando BIP. Sin embargo, algunas señales, en particular la de intensidad relativa 1H situada a 4.84 ppm, se encuentran demasiado desplazadas a campo alto para que se puedan asignar a los protones aromáticos del bencilo, mucho menos si el ligando BIP no se encuentra rígidamente coordinado de manera tridentada. El espectro COSY revela que dicha señal se asocia con otras dos señales de la misma

intensidad situadas a 6.42 y 5.72 ppm, que se acoplan según el esquema que se indica en la parte inferior. Los desplazamientos de estas tres señales se podrían explicar si correspondiesen un anillo de piridina desaromatizado, como ocurre en **6a** y **6'a**. Dado que estos últimos resultan de la migración del bencilo a las posiciones 4 y 3, respectivamente, **6" a** debe corresponder al producto que implica la posición 2, como se muestra en Esquema II.15. Aunque este tipo de estructura no es muy habitual, se han descrito en la bibliografía algunos complejos de Mg, Zn y Al resultantes de la migración de alquilo a la posición 2 del anillo en el ligando BIP.^{12,15} Las señales de ¹H correspondientes a los hidrógenos H-3, 4 y 5 de la piridina son plenamente consistentes con las de **6" a**.⁴³ La considerable separación de los protones del grupo metileno diastereotópico sería también de esperar para el que se enlaza al carbono estereogénico C2. Entre las demás señales visibles en la misma zona, las situadas a 5.94 (2 H) y 6.55 ppm (1 H) se encuentran ambas acopladas con otra señal a 6.85 ppm, que se oculta bajo otras más intensas, siempre según el espectro COSY. Por su analogía con el espectro del compuesto de Zn **4'a**, estas señales pueden ser asignadas a los protones aromáticos *o*, *p* y *m* del bencilo unido al átomo de Mg.

La formación del producto **6" a** al hacer reaccionar el ligando ^{iPr}4-BIP con el dibencilmagnesio a baja temperatura contrasta con el comportamiento del compuesto análogo de cinc, que produce el aducto simétrico **4'a**, el cual es estable hasta temperaturas próximas a la ambiental. Sin duda, cabe atribuir la diferencia a la mucho reactividad de los enlaces Mg-C, que parece propiciar la migración del grupo alquilo ya a muy baja temperatura. No obstante, dos características resultan destacables: i) la migración inicial de la reacción favorece la posición 2 del anillo sobre la 3 y la 4, y ii) la labilidad extrema del enlace C2-CH₂Ph, que se rompe de manera espontánea a

⁴³ En estos complejos, las señales de los H-5, 4 y 3 aparecen a 6.0 – 6.3, 5.4 – 5.6 y 4.7 – 5.1 ppm, respectivamente.

temperaturas aún por debajo de la ambiental, para dar lugar a la mezcla de productos **6a/6'a**. La imagen que extraemos de estos experimentos es que la transferencia del grupo bencilo al anillo de piridina es reversible, de manera que tanto **6"a** como **6'a** se isomerizan para dar el producto más estable, que es **6a**, si bien la reversión del enlace C-C es mucho más rápida desde la posición C2 que desde C3. Como la formación del producto **6a"** no es completamente limpia, no podemos descartar que entre los productos minoritarios cuya identidad no se ha establecido, se encuentren también los que provienen de la migración del bencilo al N de piridina o al carbono imínico.

En resumen, las reacciones que tienen lugar al hacer reaccionar los dialquilos de magnesio con los ligandos BIP recuerdan a los que tienen lugar en los sistemas análogos de Zn(II) y de Mn(II), aunque con importantes diferencias. Como en el Zn(II), en el Mg (II) se da una dicotomía entre los grupos alquílicos sencillos, como el *n*-butilo, y otros que presentan fragmentos moleculares más complejos, como el bencilo. El grupo *n*-butilo favorece la migración al átomo de nitrógeno central del ligando, en buen acuerdo con los resultados de Gibson.¹² En cambio, el bencilo prefiere migrar al anillo aromático, aunque a diferencia de lo que se observa con Zn(II) y Mn(II), en las que la migración a la posición 4 parece estar claramente favorecida, en el caso del Mg(II) se da una competencia entre los procesos que implican las posiciones 3 y 4. Los compuestos que resultan de la migración a 3 (**6'a** o **6'b**) son termodinámicamente menos favorables, y se transforman en sus isómeros **6a** o **6b** al calentar a 90 °C, aunque de manera incompleta. El estudio de la reacción del dibencilmagnesio con ^{iPr}4BIP por RMN de temperatura variable nos ha permitido identificar el producto de la adición al C2, el cual es lábil y se isomeriza ya a temperaturas inferiores a la ambiental.

La disponibilidad de ligandos de tipo dihidropiridinato procedente de las reacciones más selectivas Mn nos ha permitido preparar los derivados 4-alkil-dihidropiridinato de Mg(II) **6a** y **7**, libres de otros complejos isómeros. La estructura cristalina de **7** presenta un caso muy poco usual de complejo organomagnesiano en el que el Mg se encuentra en un entorno de coordinación plano-cuadrado.

II.3 Síntesis y reactividad de los alquilcomplejos catiónicos de cinc con ligandos BIP.

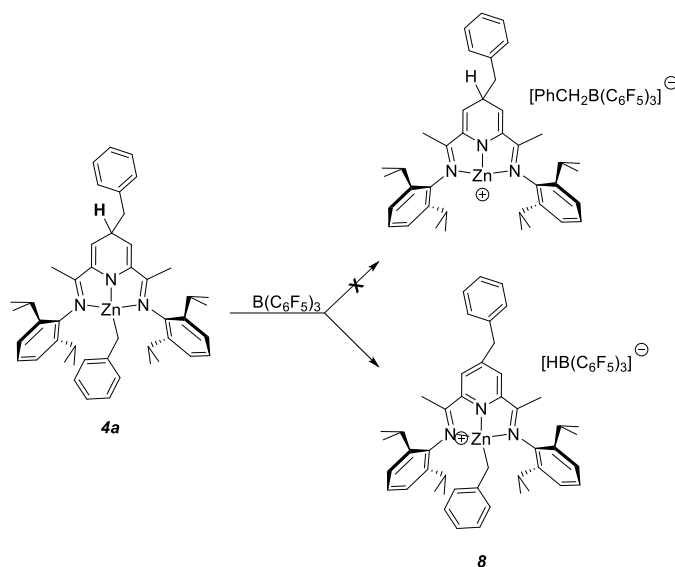
En varios puntos de esta Discusión, así como en la Introducción de la presente Memoria, hemos mencionado que los complejos alquílicos de aluminio, hierro o manganeso que contienen ligandos 2,6-dihidropiridinato son en general poco estables y experimentan de manera espontánea reacciones de dimerización¹⁵ o de deshidrogenación,^{1,2,25} según el caso. Sin embargo, los derivados de cinc no presentan estos comportamientos químicos, y en consecuencia son mucho más estables. Esto facilita su aislamiento y estudio.

Una de las líneas de investigación de nuestro grupo es el desarrollo de catalizadores para la polimerización de olefinas. Con frecuencia, los complejos alquílicos se activan por medio de reacciones con ácidos próticos o de Lewis.⁴⁴ Por tanto resulta natural que una de las primeros aspectos de la reactividad de los complejos dihidropiridinato que atrajo nuestra atención fuese el de su interacción con un ácido de Lewis típico, el tris-pentafluorofenilborano, $B(C_6F_5)_3$. Descubrimos que la reacción de este ácido con el complejo dihidropiridinato de cinc **4a** conduce limpiamente a la formación de un nuevo tipo de complejo catiónico, **8** (Esquema II.16).

Al tratar una disolución del complejo **4a** en C_6D_6 con una cantidad equivalente de tris(pentafluorfenil)borano, $B(C_6F_5)_3$, observamos un viraje inmediato de su color azul-morado a rojo. Los espectros de RMN de 1H y de ^{13}C de esta disolución muestran la formación limpia de **8**. Sorprendentemente, dichos espectros presentan evidencias de que ambos grupos bencilo presentes en **4a** se mantienen en **8**. En la Tabla II.3 se comparan algunas de las señales más relevantes de ambos compuestos.

⁴⁴ Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391.

Como se puede ver, la señal de ^1H correspondientes al grupo CH_2 del bencilo unido al metal se ve poco afectadas al pasar de **4a** a **8**, pero no así la del CH_2 enlazado al ligando, la cual se desplaza desde 2.85 a 4.32 ppm. También las señales del anillo de piridina muestran variaciones muy significativas, ya señal correspondiente al H-3 se desplaza casi 3 ppm hacia más campo bajo (de 5.31 en **4a** a 8.17 ppm en **8**) y pierde en la escisión en doblete que presenta en **4a**. El cambio más significativo es la desaparición la característica resonancia del H-4 de **4a** (un multiplete a δ 3.76 ppm), que no tiene contrapartida en el espectro de **8**. Estas características indican que el ácido de Lewis no extrae el grupo alquilo enlazado al metal, sino que en su lugar ataca al anillo de dihidropiridina, retirando el átomo de hidrógeno de la posición 4. Esta reacción genera un par iónico formado por el anión



Esquema II.17.

Tabla II.3 Datos seleccionados de RMN para **4a** y **8**.^a

		Zn-CH ₂ Ph	Py-CH ₂ Ph	4-C(H) _{Py}	3-CH _{Py}
¹ H	4a	1.52(s)	2.85(d)	3.76(m)	5.31(d)
	8	1.68(s)	4.32(s)	--	8.17(s)
¹³ C{ ¹ H}	4a^b	19.2	46.8	39.5	106.4
	8	18.9	42.4	129.7	129.7

(^a) Espectros registrados en CD₂Cl₂, excepto donde se indica.

(^b) Espectro registrado en C₆D₆.

[HB(C₆F₅)₃] y un complejo catiónico de Zn, el cual mantiene el grupo alquilo unido al metal, tal como se muestra en el Esquema II.16. Los espectros de ¹B{¹H} (δ - 27.3 ppm) y de ¹⁹F{¹H} (tres señales a δ -133.2 (d), -164.5 (t) y -167.5 (t), con J_{FF} ≈ 20 Hz) confirman la formación del anión [HB(C₆F₅)₃].⁴⁵

La reacción anterior difiere de la manera usual en la que el B(C₆F₅)₃ interacciona con compuestos organometálicos, que es abstrayendo un grupo alquilo unido al centro metálico y formando pares iónicos del tipo [L_nM]⁺[RB(C₆F₅)₃]⁻.^{46,47} Éste es un proceso muy relevante en la activación de catalizadores en reacciones de polimerización.⁴⁴ Por ejemplo, Chirik ha generado alquilcomplejos catiónicos de hierro con actividad catalítica en polimerización de etileno por reacción del precursor [Fe(CH₂SiMe₃)₂(BIP)] con B(C₆F₅)₃.⁴⁸ El B(C₆F₅)₃ abstrae también grupos alquilo de los compuestos

⁴⁵ Walker, D.; Woodman, T. J.; Schormann, M.; Hughes, D. L.; Bochmann, M. *Organometallics*, **2003**, *22*, 797.

⁴⁶ a) Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *26*, 345. b) Erker, G. *Dalton Trans.* **2005**, 1883. c) Piers, W. E. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *52*, 1.

⁴⁷ a) Bart, S. C.; Hawrelak, E. J.; Schmisser, A. K.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 237. b) Blackmore, I. J.; Gibson, V. C.; Hitchcock, P. B.; Rees, C. W.; Williams, D. J.; White, A. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6012. c) Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2039

⁴⁸ a) Bowkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660. b) Tondreau, A. M.; Milsman, C.; Patrick, A. D.; Hoyt, H. M.; Lobkovsky, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15046.

organocíclicos,⁴⁹ originando especies catiónicas que pueden ser activas en la polimerización ROP de ésteres cíclicos.⁵⁰ Sin embargo, el fragmento dihidropiridinato de **4a** es un nucleófilo más competente que la unidad organometálica Zn-R hacia el centro de B(III). La capacidad de las dihidropiridinas para transferir hidruro es bien conocida,⁵¹ y es muy relevante en sistemas biológicos, ya que el importante par redox formado por el coenzima NAD⁺ y su forma reducida NADH (dinucleótido de nicotinamida y adenina, Figura II.25.), que participa en muy diversas reacciones de intercambio de protones y electrones, pertenece a esta clase de compuestos.⁵² Existe una analogía entre la oxidación del NADH⁺ y la reacción de **4a** con el borano, ya que ambas implican la pérdida formal de H⁻ (= H⁺ y 2 e⁻), y conduce a la formación de derivados catiónicos de la piridina. La fuerza impulsora de ambas reacciones es la aromatización del heterociclo.

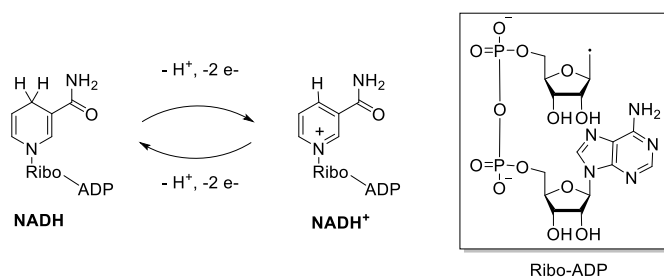


Figura II.25. Par redox NADH/NADH⁺

⁴⁹ Bochmann, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 235, 2000.

⁵⁰ a) Hannant, M. D.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4071. b) Romain, C.; Rosa, V.; Fliedel, C.; Bier, F.; Hild, F.; Welter, R.; Dagorne, S.; Avilés, T. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3377.

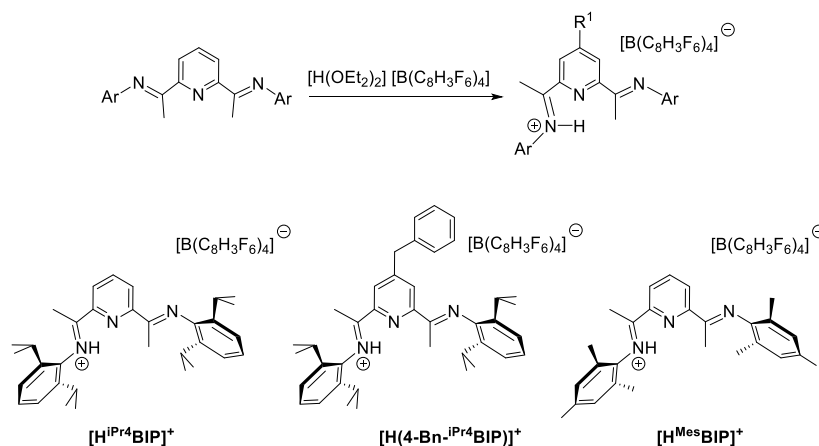
⁵¹ a) Simon, L.; Goodman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8741. b) Marcelli, T.; Hammar, P.; Himo, F. *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 8562. c) Rueping, M.; Antonchick, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4562. d) Adolfsson, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3340.

⁵² a) Schramm, M.; Thomas, G.; Towart, R.; Franckowiak, G. *Nature* **1983**, 303, 53. b) Hammes-Schiffer, S.; Benkovic, S. J. *Ann. Rev. Biochem.* **2006**, 75, 519.

Con objeto de facilitar la caracterización de los cationes $[\text{ZnR}(\text{BIP})]^+$, hemos diseñado una ruta de síntesis alternativa que es más general y permite obtenerlos con un contra-anión de baja capacidad de coordinación. Como se recordará, en el sistema de Zn con ligandos BIP no disponemos de ningún complejo dialquílico de tipo $[\text{ZnR}_2(\text{BIP})]$ estable que pueda servir como producto de partida para la síntesis de los derivados catiónicos, ya que, la reacción de los alquilos ZnR_2 con los ligandos BIP solo tiene lugar en algunos casos especiales, p. ej., $\text{R} = \text{bencilo}$ o alilo , y los complejos resultantes evolucionan hacia los correspondientes derivados dihidropiridinato **4**. En trabajos realizados con anterioridad en nuestro grupo, preparamos derivados alquilcomplejos catiónicos de Mn(II) haciendo reaccionar los precursores dialquílicos MnR_2Py_n ($n = 1$ o 2) con la sal $[\text{H}^{\text{iPr}^4}\text{BIP}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$).¹ Esta sal, que tiene como catión el ácido conjugado del ligando $^{\text{iPr}^4}\text{BIP}$, se prepara con facilidad haciendo reaccionar este último con un equivalente del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Su estructura de difracción de rayos X muestra que la molécula se protona en uno de los nitrógenos imínicos, y se estabiliza por medio de un enlace de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno de piridina, mientras el segundo grupo imino queda libre. Siguiendo un procedimiento análogo (Esquema II.16), en este trabajo hemos preparado otros dos derivados próticos de ligandos BIP, que contienen los cationes $[\text{H}^{\text{Mes}}\text{BIP}]^+$ y $[\text{H}(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{BIP})]^+$.⁵³ Estos compuestos fueron aislados como sólidos de color amarillo anaranjado. Sus espectros de RMN de ^1H son similares a los de los ligandos BIP de los que proceden pero presentan, además, una señal ancha las proximidades de 11.0 ppm para el protón ácido, así como las señales correspondientes al anión $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ambos consistentes en una resonancia sencilla a δ -6.61 y -62.9 ppm, respectivamente, aportan un

⁵³ Nuestros intentos de preparar los cationes HBIP^+ en forma de tetrafenilboratos no tuvieron éxito, debido a que, en disolución, el catión ácido reacciona con el anión, recuperándose el ligando libre. Debido a este problema, se hace obligado recurrir a aniones tetraarilborato particularmente estables, como el $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$.

método conveniente de comprobar que las sales se mantienen estables en disolución, es decir, que el anión $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ no es atacado por el catión ácido.

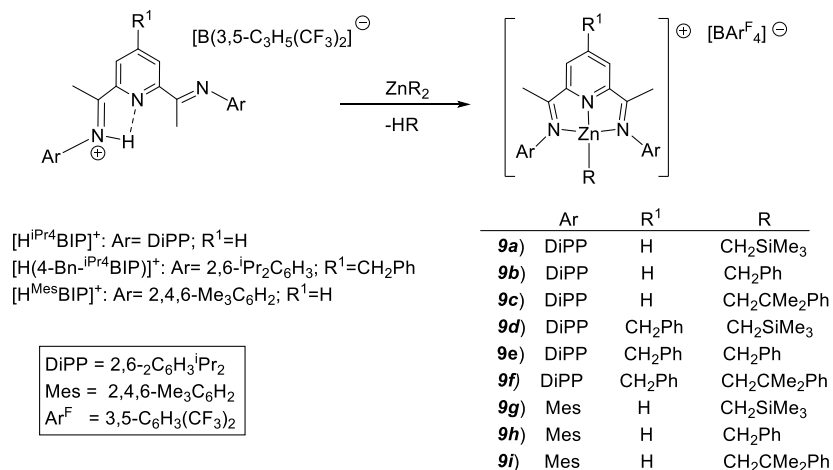


Esquema II.18.

La reacción de los dialquilo de cinc (ZnR_2 , $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, CH_2SiMe_3 o $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) con las sales ácidas $[\text{HBIP}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ transcurre sin cambio aparente de color, originando los correspondientes derivados catiónicos **9a** – **9i**, los cuales se aíslan como sólidos de color anaranjado con rendimientos prácticamente cuantitativos (Esquema II.18). En todos los casos estudiados, el protón del ligando ácido rompe uno de los enlaces Zn-R de forma selectiva, liberando un equivalente de R-H. En ningún caso hemos observado productos resultantes de la doble protonación de los enlaces Zn-R, aunque los hipotéticos productos de esta reacción, los derivados $[\text{Zn}(\text{BIP})_2]^{++}$ son compuestos conocidos.⁵⁴ Este método es, pues, muy general y permite la síntesis de derivados alquílicos de cinc, incluso en los casos en los que el

⁵⁴ de Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Weighardt, K. *Inorg Chem.* **200**, 39, 2936.

dialquilo precursor ZnR_2 no reacciona por sí solo con los ligandos BIP, por ejemplo para $R = CH_2SiMe_3$ o CH_2CMe_2Ph .



Esquema II.19.

Los espectros de RMN de estos compuestos presentan características muy similares entre sí. Como cabría esperar, en todos ellos se aprecian las señales características del grupo alquilo R, junto con las correspondientes al ligando BIP, el cual mantiene las características señales de su anillo central aromático y de los grupos arilo sustituyentes. En la Figura II.26 se comparan, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de 1H de los derivados que contienen el ligando ^{Mes}BIP (**9g – 9i**) con el del ligando ácido precursor $[H^{Mes}BIP]^+[BAR^F_4]^-$. Se puede apreciar que el conjunto de señales del ligando experimenta escasas variaciones al comparar con los espectros de los tres complejos, salvo por la llamativa inversión de las posiciones relativas de las señales debidas a los hidrógenos 4 y 3,3' (franja amarilla de la izquierda). Mientras que la posición de la señal de los sustituyentes *para* de los grupos mesitilo es prácticamente la misma en todos los compuestos (segundo recuadro amarillo), las de señales de los sustituyentes *orto* muestra

cierta variabilidad, probablemente debido a la proximidad de estos grupos al grupo alquilo enlazado al metal. Estas mismas tendencias se mantienen en los espectros de los restantes derivados catiónicos.

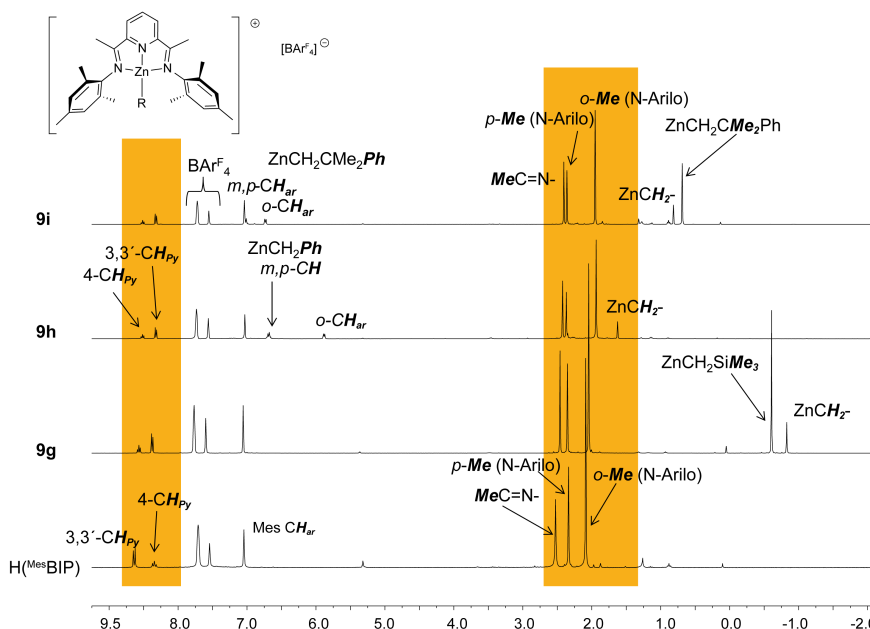
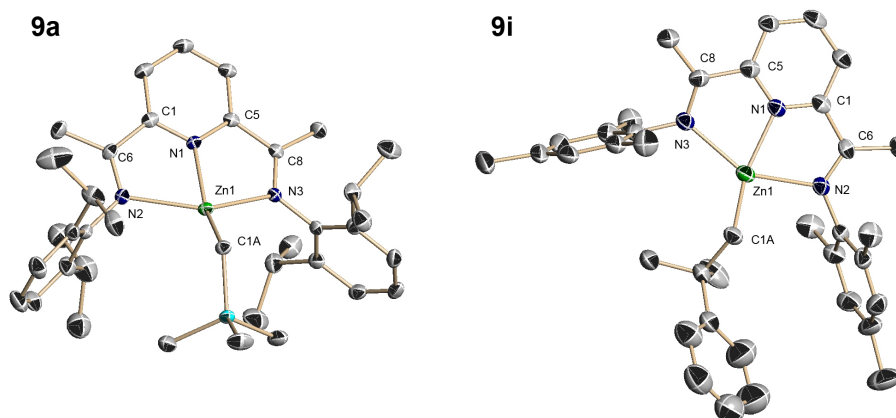


Figura II.26. Comparación de los espectros de RMN de ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) del ligando protonado $[\text{H}^{\text{Mes}}\text{BIP}]^+$ y de los complejos **9g-9i**.

Para completar la caracterización de los complejos catiónicos **9**, hemos determinado las estructuras cristalinas de dos ejemplos representativos, los compuestos **9a** y **9i**, las cuales se muestran en la Figura II.27. Ambas estructuras presentan características similares. En ellas, el átomo de cinc ocupa un entorno de coordinación plano cuadrado muy distorsionado, ya que el átomo de carbono se desvía fuera de dicho plano de manera muy acusada. Esta desviación se refleja en el ángulo N(1)-Zn(1)-C(1A), que sería llano en un plano cuadrado ideal, pero se reduce hasta

152.43(15)° o 157.8(2)° en **9a** y **9i**, respectivamente. En ninguno de los dos compuestos es el átomo de cinc coplanar con los tres átomos de nitrógeno del ligando, sino que se alza aproximadamente 0.5 Å por encima de ellos. El enlace Zn-C gira de manera que el grupo sustituyente β del alquilo (SiMe₃ o CMe₂Ph) se proyecta de nuevo en dirección al plano medio del ligando,



Distancias	(Å)		Ángulos	(°)	
	9a	9i		9a	9i
Zn(1)-C(1A)	1.951(4)	1.963(5)			
Zn(1)-N(1)	2.057(3)	2.061(4)	N(1)-Zn(1)-C(1A)	152.43(15)	157.8(2)
Zn(1)-N(2)	2.276(4)	2.363(4)	N(2)-Zn(1)-N(3)	141.39(11)	141.86(5)
Zn(1)-N(3)	2.299(4)	2.243(4)	N(1)-Zn(1)-N(2)	74.18(13)	72.00(16)
N(1)-C(1)	1.337(5)	1.341(7)	N(1)-Zn(1)-N(3)	73.33(13)	74.83(17)
N(2)-C(6)	1.286(5)	1.269(7)	N(2)-Zn(1)-C(1A)	107.84(15)	102.1(2)
N(3)-C(8)	1.284(5)	1.281(7)	N(3)-Zn(1)-C(1A)	110.64(15)	115.6(2)
C(1)-C(6)	1.492(6)	1.472(8)			

Figura II.27. Estructuras cristalinas de los cationes de los complejos **9a** y **9i**, y algunas distancias y ángulos seleccionados.

evitando así las repulsiones estéricas con los sustituyentes *orto* de los anillos aromáticos. Existen muy pocos ejemplos de complejos alquílicos catiónicos de esta clase. Sin embargo, la configuración general que adoptan **9a** y **9i** es prácticamente idéntica a la que se observa en los complejos de hierro(II) $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(^i\text{Pr}^4\text{BIP})]^+$ y $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(^i\text{Pr}^4\text{BIP})]^+$.⁴⁸ Por el contrario, los complejos metílicos $[\text{Fe}(\text{Me})(^i\text{Pr}^4\text{BIP})]^+$ y su análogo de cobalto presentan estructuras prácticamente plano-cuadradas.^{48,55} Por tanto, lo más probable es que las distorsiones del entrono plano-cuadrado que se observan cuando el grupo R es más voluminoso sean inducida por las interacciones estéricas del grupo R con los sustituyentes arílicos del ligando BIP. La distancia Zn-N(1) es mucho más corta que las correspondientes interacciones Zn-N con los nitrógenos imínicos. Estas distancias no se ven apenas afectadas por el carácter catiónico de los complejos, y son muy similares a las que se aprecian en los correspondientes derivados $[\text{ZnCl}_2(^i\text{Pr}^4\text{BIP})]^{56}$ y $[\text{ZnCl}_2(^{\text{Mes}}\text{BIP})]$.⁵⁷

Entre los complejos preparados por el procedimiento descrito en el Esquema II.18 resulta de particular interés el **9e**, ya que su catión corresponde exactamente al compuesto **8**. En la Figura II.28 (espectros A y B) se comparan los espectros de RMN de ^1H de ambos compuestos, los cuales son casi idénticos, como cabría esperar. La principal diferencia se encuentra en las señales correspondientes al anión. En el espectro de **8** no se observan, debido a que la señal del único protón del anión $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ es demasiado ancha. Además, la influencia del anión se refleja en pequeñas diferencias los desplazamientos químicos (p.ej, en los dobletes de Me de los grupos *iPr*), muy posiblemente debido a que estos compuestos forman pares iónicos en disolución. Del mismo modo, los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ambos

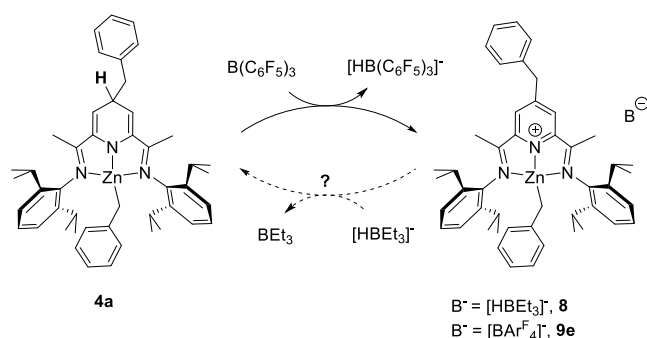
⁵⁵ Hojilla Atienza, C.; Milsmann, C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Angew. Chem Int. Ed.* **2011**, *50*, 8143.

⁵⁶ Fan, R.; Chen, H.; Wang, P.; Yang, Y.; Hasi, W. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1514.

⁵⁷ Fan, R.; Zhu, D.; Ding, H.; Mu, Y.; Su., Q.; Hong, X. *Synth. Meth.* **2005**, *149*, 135.

compuestos son casi idénticos, salvo en lo que respecta a las señales de los aniones. La estrecha similitud de sus espectros de RMN constituye una prueba adicional de la identidad del fragmento catiónico en ambos compuestos.

Como los compuestos **8** y **9e** difieren solo en el anión, cabe esperar que la reactividad de los complejos sea similar o idéntica. Por disponer de una ruta más sencilla al compuesto **9e** en forma pura, decidimos utilizar este compuesto para investigar la reversibilidad de la transferencia de hidruro desde el anillo de dihidropiridina, como se sugiere en el Esquema II.19, y con ello una posible analogía entre nuestro sistema y el sistema biológico $\text{NADH}_2/\text{NAD}^+$ (Figura II.25). Para ello, tratamos de comprobar la reacción de **9e** con un anión hidrobórico, como la sal $\text{Na}^+[\text{HBEt}_3]^-$ (“superhidruro”), un donador de hidruro muy energético. Asimismo, investigamos la reacción del compuesto catiónico análogo que carece del sustituyente bencilo, **9b**, con dicho reactivo.



Esquema II.20.

Haciendo reaccionar una disolución del compuesto **9e** en THF con una cantidad equimolar de $\text{Na}^+[\text{HBEt}_3]^-$, obtuvimos el producto **10e** como un sólido de color anaranjado, cuya insolubilidad en hexano sugiere que se trata

de un compuesto iónico. El espectro de RMN de ^1H de **10e** se muestra junto con los de **8** y **9e** en la Figura II.28 (Espectro C). Por su parte, el complejo **9b** reacciona en tolueno con superhidruro, generando un producto análogo, **10b**, cuyo espectro de RMN es similar al de **10e**. Los intentos que llevamos a cabo para obtener los compuestos **10** en forma de cristales adecuados para difracción de rayos X no tuvieron éxito.

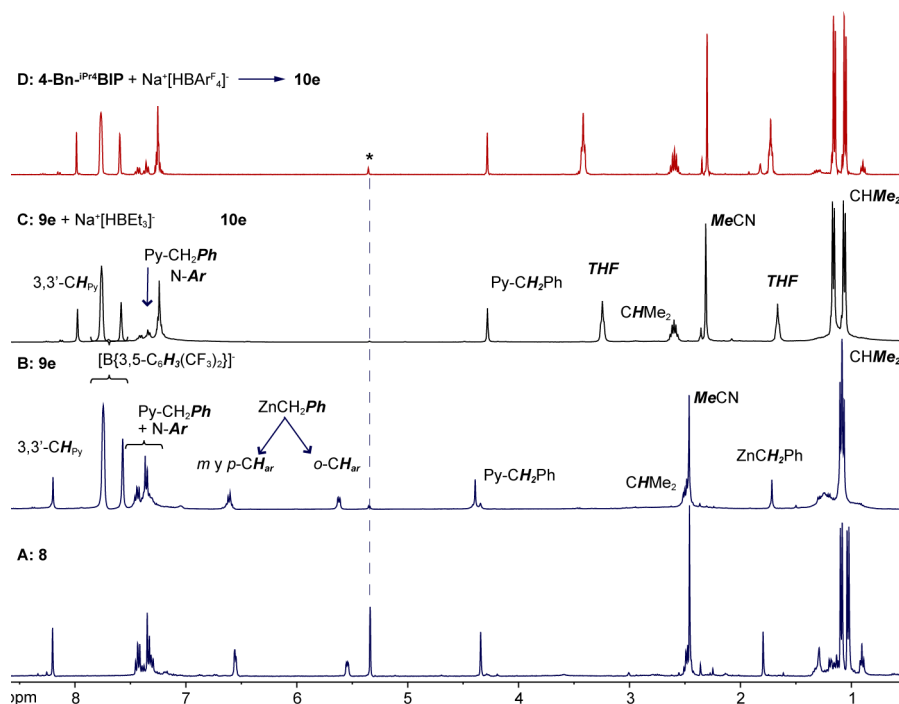


Figura II.28. Comparación de los espectros de RMN de ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) de los compuestos **8** (A) y **9e** (B). C: Producto obtenido haciendo reaccionar **9e** con $\text{Na}^+[\text{BET}_3]^-$ (**10e**). D: El compuesto $[(4\text{-Bn-}^{i\text{Pr}}_4\text{BIP})\text{Na}(\text{THF})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, obtenido haciendo reaccionar el ligando 4-Bn- $^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$ con Na^+ en presencia de THF. El asterisco marca la señal residual del disolvente.

El espectro de RMN de protón del compuesto **10e** presenta las señales correspondientes al ligando $^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$, si bien muestra variaciones significativas respecto a **8** o **9e**. Por ejemplo, la señal debida a los hidrógenos

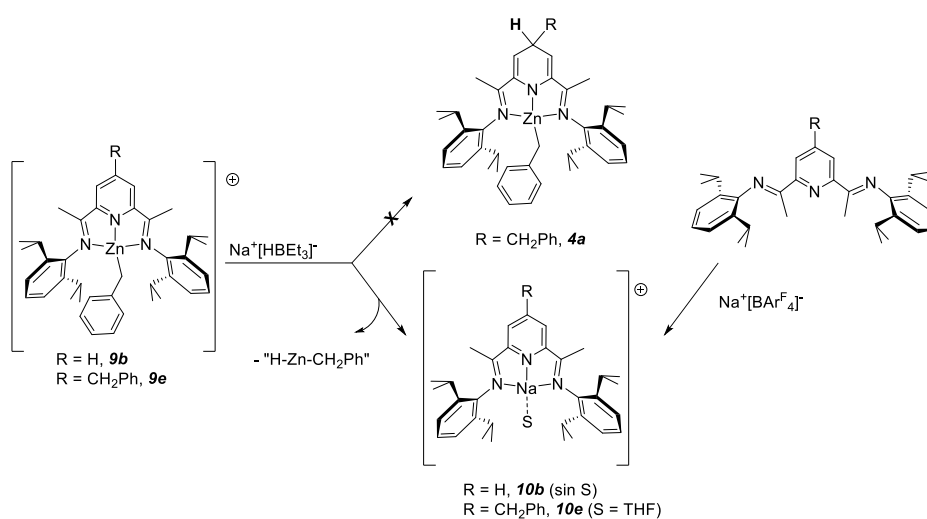
aromáticos del anillo de piridina se desplaza desde 8.18 ppm en **9e** a 7.96 ppm en **10e**, lo que indica un cambio evidente, aunque se mantiene la aromaticidad del anillo. Lo mismo cabe decir del espectro de RMN de ^1H del compuesto **10b** respecto a su precursor, **9b**. La aromaticidad del anillo de piridina en ambos productos **10** indica que, en contra de nuestras expectativas, el HBEt_4^- no transfiere su hidruro al anillo de piridina de los complejos catiónicos. Por el contrario, la indicación más importante de los espectros de estos complejos es la ausencia de señales correspondientes al grupo bencilo unido al metal, de lo que se deduce que el ataque del supehidruro se ha dirigido hacia el centro metálico. Como tampoco se detectan en los espectros de **10e** o señales correspondientes a hidruro (3.5 – 5.5 ppm),⁵⁸ se descarta un posible intercambio del grupo bencilo con el hidruro procedente del anión $[\text{HBEt}_3]$. De manera alternativa, el ataque del superhidruro podría haber causado la eliminación reductora de tolueno ($\text{H-CH}_2\text{Ph}$), lo cual podría dar lugar a un producto en el que el Zn se encontrase en el estado de oxidación formal 0. Aunque este estado de oxidación es prácticamente desconocido en la química de la coordinación del Zn, se han llevado a cabo cálculos DFT que indican que tal complejo sería en realidad un derivado de Zn(II), que contendría un dianión BIP^{2-} en estado singlete (diamagnético).⁵⁹ Sin embargo, las características de los complejos **10** no concluerdan con lo que cabría esperar para semejantes complejos, los cuales deberían intensa debido a la población de los orbitales π^* del ligando BIP, y sus señales de RMN deberían presentar desplazamientos químicos inusuales. . Esto es, lo que se observa, por ejemplo, en complejos reducidos de cinc con ligandos α -diimina que se describen en la bibliografía,⁶⁰ los

⁵⁸ a) Mou, Z.; Xie, H.; Wang, M.; Liu, N.; Yao, C.; Li, L.; Liu, J.; Li, S.; Cui, Z. *Organometallics*, **2015**, *34*, 3944. b) Brown, N. J.; Harris, J. E.; Yin, X.; Silverwood, S.; White, A. J. P.; Kazarian, S. G.; Hellgardt, K.; Schaffer, M. S. P.; Williams, C. K. *Organometallics*, **2014**, *33*, 1112. c) Spielmann, J.; Piesik, D.; Jensen, G.; Hereder, S. *Chem. Commun.* **2009**, 3455.

⁵⁹ Bart, S. C.; Chlopek, K.; Bill, E.; Bowkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901.

⁶⁰ Gao, J.; Li, S.; Zhao, Y.; Wu, B.; Yang, X.-J. *Organometallics*, **2012**, *31*, 2978.

cuales son de color rojo intenso, y en sus espectros de RMN de ^{13}C señal del carbono de imina se desplaza unas 10 ppm hacia campo alto en comparación con su posición en complejos no reducidos. Por el contrario, la señal (Py-C=NAr) aparece a 168.8 ppm en los complejos **10**, muy próxima a la posición que ocupa en su precursor, **9e** (167.5 ppm) o en el ligando 4-Bn- $^{i}\text{Pr}^4$ BIP libre (166.8 ppm).² Por tanto, lo más probable es que la reacción de los compuestos **9b** o **9e** con superhidruro induzca la pérdida del fragmento Zn-CH₂Ph (como "Zn(H)(CH₂Ph)"). Esta hipótesis se confirma en los espectros de masas ESI de **10b** y **10e**, los presentan señales intensas debidas a los correspondientes iones [(BIP)Na]⁺. Esto sugiere que ambos productos **10** son complejos de sodio de composición [(BIP)Na(S)]⁺[BAR^F₄]⁻ (S = THF en el caso de **10e**, debido a que se preparó en THF), como se indica en el Esquema II.20. Como se indica en este mismo esquema, este tipo de complejos se podría obtener tratando los correspondientes ligandos con una sal de sodio.



Esquema II.21.

Con objeto de comprobar la identidad de los complejos **10**, llevamos a cabo la reacción de los ligandos ^{iPr4}BIP y 4-Bn-^{iPr4}BIP con la sal Na⁺[BAr^F₄]⁻, en presencia de una pequeña cantidad de THF, lo cual permitió obtener los correspondientes complejos sódicos solvatados. El primero de estos derivados, [(^{iPr4}BIP)Na(THF)]⁺[[BAr^F₄]⁻] es un sólido que se cristaliza en forma analíticamente pura, y sus espectros de RMN son prácticamente idénticos a los de **10b**, salvo por la presencia de THF. Al igual que el producto **10e** mismo, el complejo [(4-Bn-^{iPr4}BIP)Na(THF)₂]⁺[BAr^F₄]⁻ no pudo ser cristalizado debido a su gran solubilidad mezclas de disolventes orgánicos, de los que se separa formando una fase líquida saturada inmiscible. Sin embargo, al evaporar el disolvente se obtiene como un sólido cuyos espectros de RMN sugieren la presencia de dos moléculas de THF, pero por lo demás son casi idénticos los de **10e** (Espectro D, Figura II.28). Como cabría esperar, los espectros de masas ESI de ambos productos muestran la señal correspondiente ión [Na(BIP)]⁺ (BIP = ^{iPr4}BIP o 4-Bn-^{iPr4}BIP, respectivamente).

Muy posiblemente, la pérdida del fragmento Zn(CH₂Ph)(H) no implica la reducción del Zn, ya que en ningún momento hemos observado deposición del metal, sino que está relacionado con la baja tendencia de determinados fragmentos ZnR₂ a enlazarse al ligando BIP. Esto no descarta necesariamente la reactividad que se propone en el Esquema II.20, que se podría lograr con una combinación adecuada de ligandos y reactivos. La bibliografía recoge ejemplos del ataque del anión [HBEt₃]⁻ en la posición 4 del anillo central en complejos de los elementos del grupo 10 con ligandos “pinza” 2,6-bis-difosfinitopiridina.⁶¹

En esta sección hemos discutido la formación de especies catiónicas de cinc mediante dos métodos diferentes: dichas especies se pueden generar en disolución a partir de los complejos dihidropiridinato, a través de

⁶¹ Kundu, S.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9443.

reacciones de abstracción de hidruro con $B(C_6F_5)_3$, o bien preparar de manera mucho más general y conveniente haciendo reaccionar los dialquilos ZnR_2 con las sales ácidas $[HBIP]^+[BAr^F_4]^-$. La reacción de abstracción de hidruro es un proceso químicamente irreversible. La interacción de los complejos catiónicos con $Na^+[HBEt_3]^-$ no conduce a complejos de dihidropiridinato, ya que el anión hidroborato interacciona con el centro metálico y no con el anillo de piridina.

II.4. Polimerización de ϵ -caprolactona con complejos alquílicos de cinc neutros y catiónicos estabilizados por ligandos de tipo BIP y sus derivados.

La similitud que se da entre los complejos catiónicos de Zn soportados por ligandos BIP, de tipo **9**, y los alquilos análogos de Fe y Co, catalizadores de polimerización de etileno, sugiere que los primeros podrían presentar también actividad catalítica en dichos procesos. Sin embargo, los ensayos de polimerización de etileno que llevamos a cabo con **9e** demostraron que éstos no catalizan la polimerización de dicho monómero.

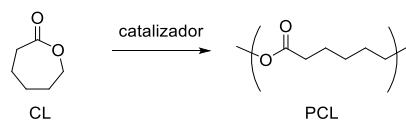
Por otra parte, los compuestos de cinc han sido muy utilizados como catalizadores para diversos procesos que implican reacciones de transesterificación, entre las cuales se cuentan las polimerizaciones de ésteres cíclicos por apertura de anillo (ROP). La polimerización de la ϵ -caprolactona (Esquema II.21) es una de las que ha atraído más interés, por el carácter biocompatible y biodegradable del polímero.⁶² Los complejos de cinc se cuentan entre los catalizadores más atractivos para esta reacción.⁶³ A su excelente actividad y control del peso molecular, se añade la baja o nula toxicidad del metal, que lo hace particularmente adecuado para las aplicaciones en biomedicina.⁶⁴ Por esta razón, decidimos investigar la actividad catalítica de algunos de los complejos alquílicos de cinc que hemos sintetizado en el transcurso de nuestra investigación, en especial los derivados alquílicos catiónicos **9** y los dihidropiridinas neutros **4**. El uso de ligandos BIP es prácticamente inédito en el ámbito de la polimerización ROP, aunque, como se discute en la Introducción, recientemente se han descrito

⁶² Labet, M.; Thiemans, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484.

⁶³ Arabaoui, A.; Redshaw, C. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 801.

⁶⁴ Zoltowska, K.; Sobczak, M.; Oledzka, E. *Molecules*, **2015**, *20*, 2816.

catalizadores de Fe(II) estabilizados con este tipo de ligandos.⁶⁵ Debido a la limitación del tiempo disponible para llevar a cabo este estudio, los resultados que se presentan aquí son preliminares y habrán de ser completados en futuras investigaciones.



Esquema II.22.

La mayor parte de los experimentos de polimerización los hemos llevado a cabo en tubos de RMN provistos de válvulas J. Young, lo cual permite el seguimiento continuo del proceso garantizando al mismo tiempo la estanqueidad. Esta metodología además de facilitar el trabajo tanto variando las condiciones de reacción, principalmente temperatura, permite reducir el consumo de catalizadores y del monómero.

II.4.1. Polimerización de ϵ -caprolactona con complejos alquílicos neutros.

En dos series de experimentos preliminares, determinamos las condiciones óptimas para la polimerización de ϵ -caprolactona en función de la temperatura y de la concentración del catalizador. En la primera serie estudiamos conversión de la caprolactona (CL, $\sim 75 \mu\text{mol}$) en policaprolactona (PCL) en presencia de los complejos **4a** o **4d** (unos $5 \mu\text{mol}$, $\text{CL}/\text{Zn} \approx 5$) a diferentes temperaturas (23, 40, 60 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$). La conclusión que extrajimos de estos experimentos es que la polimerización no tiene lugar de

⁶⁵ a) Biernesser, B. B.; Li, B.; Byers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16553. b) Manna, C. M.; Kaur, A.; Yablon, L. M.; Haeffner, F.; Li, B.; Byers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14232

manera perceptible a la temperatura ambiente, alcanza su mayor velocidad a 60 °C, y declina a 80 °C, probablemente debido a la descomposición del catalizador. A continuación, llevamos a cabo la segunda serie de experimentos en los que variamos las concentraciones del complejo **4a** y el monómero, manteniendo la temperatura constante (60 °C). Al término de estos experimentos, precipitamos el polímero, que caracterizamos por RMN de ¹H y ¹³C, y por GPC. Los resultados de esta serie de experimentos se recogen en la Tabla II.4. Como se puede ver, el catalizador logra completar la conversión de hasta 100 equivalentes en un período de 3h (TOF ≈ 35 h⁻¹), lo cual permite clasificar su actividad como *moderada*, en la escala cualitativa que proponen Redshaw y Arbaoui.⁶³ En un experimento similar con el complejo **4d** comprobamos que este catalizador completa la polimerización de 100 equivalentes de CL en algo menos de 1h, lo cual corresponde a una actividad *buena*. Conviene tener en cuenta que en estos experimentos en tubo de RMN, la actividad catalítica puede estar limitada por problemas de difusión. En un experimento independiente, hemos confirmado la actividad catalítica de **4a** en escala preparativa, empleando tolueno como disolvente: Una muestra de 20 μmol de **4a** polimeriza de forma cuantitativa 10 mmol de CL (1.14 g) en un tiempo de 2h, usando tolueno como disolvente (TOF = 250 h⁻¹, la actividad es *buena*).

Tabla II.4. Polimerización de ε-caprolactona (CL) catalizada por **4a**^a

Exp N ^o	[4a] ^b	[CL] ^b	$\frac{[CL]}{[4a]}$	Conv. ^c (%)	TOF h ⁻¹	M_n^d (x 10 ⁻³)	\bar{D}^e	GP ^f	[cad] ^g	$\frac{[cad]^h}{[4a]}$
1	5	125	25	100	8	20.73	1.85	182	0.68	0.13
2	5	500	100	100	33	19.00	1.62	166	3.01	0.60
3	10	1000	100	100	33	29.07	2.13	255	3.92	0.39
4	15	1500	100	75	25	29.71	2.41	260	4.32	0.29

a) Experimentos en tubo de RMN, disolvente CD₂Cl₂, 0.7 mL, 60 °C, 3h. b) μmol; c) Conversión (por RMN); d) determinado por GPC. e) $\bar{D} = M_w/M_n$. f) Grado de Polimerización = $M_n/114$ (PM CL). g) N^o de cadenas (μmoles) = $([CL] \cdot Conv/100)/GP$. h) N^o cadenas por unidad de catalizador.

Resulta interesante que un aumento de la concentración de monómero manteniendo la del catalizador constante (experimentos 1 y 2), no aumente el peso molecular medio del polímero (M_n), que incluso desciende ligeramente. Este efecto descarta que el catalizador presente un comportamiento “viviente” clásico, ya que en este caso habría que esperar justamente lo contrario. Al aumentar de manera simultánea la concentración monómero y catalizador, manteniendo constante la relación monómero/catalizador (experimentos 2, 3 y 4), el peso molecular tiende a aumentar, pero se observa asimismo un incremento del índice de polidispersidad (\bar{D}), lo cual indica la existencia de procesos de transferencia de cadena por transesterificación. Estos procesos hacen que el crecimiento de las cadenas de polímero no prosiga de manera indefinida (que es lo que ocurre en una polimerización viviente), sino que se interrumpan y vuelvan a comenzar múltiples veces.

Conociendo el peso molecular medio del polímero, y la cantidad de monómero polimerizado, es fácil calcular el número total de cadenas de polímero que se generan por unidad de catalizador (véanse las notas *f*, *g*, *h* al pie de la Tabla II.5.), el cual se indica en la última columna. Como se puede ver, esta relación es en todos los casos menor que la unidad, es decir, solo una fracción de las moléculas de **4a** son activas. De ello, cabe deducir que el proceso de polimerización está limitado por una *fase de iniciación* lenta. Dicho con otras palabras, el compuesto **4a** no es activo por sí mismo y debe sufrir un proceso de activación que es más lento que la reacción de polimerización misma (o *propagación*). El número de cadenas aumenta de manera apreciable del experimento 1 al 2, aumentando 4 veces la concentración de monómero mientras se mantiene constante la del catalizador. Esto podría ser debido a que la velocidad de la etapa de iniciación depende, además de la concentración inicial del complejo, de la concentración del monómero. Al aumentar la proporción de monómero

respecto a **4a**, se produce un incremento de la velocidad de activación, y por tanto del número relativo unidades activas por unidad de complejo precursor. El aumento de cadenas activas se refleja en una ligera disminución del peso molecular. Al incrementar de manera simultánea las concentraciones de monómero y catalizador, manteniendo constante la relación $[CL]/[4a]$, el número de cadenas por unidad de catalizador tiende a disminuir de nuevo. Esto podría ser debido al aumento de la tasa de desactivación del catalizador a medida que aumenta su concentración en el sistema.

Con objeto de constatar la existencia de una etapa de iniciación lenta, llevamos a cabo un seguimiento continuo del progreso de la reacción por RMN de 1H . El progreso de la reacción se midió atendiendo al descenso de la concentración de monómero con el tiempo. Para ello, determinamos la disminución de la intensidad de la señal correspondiente al α -CH₂ de la CL respecto con la de una pequeña cantidad de mesitileno añadido como referencia interna (Figura II.29). La existencia de una etapa de iniciación se refleja en la existencia un período de inducción, es decir, un tiempo inicial durante el cual la reacción se acelera poco a poco hasta alcanzar una velocidad casi constante, la cual declina una vez se consume la mayor parte del monómero. El comportamiento cinético de la reacción se puede ajustar con un sencillo modelo que incorpora una etapa de iniciación (Ec. 1), y otra de polimerización (Ec 2), caracterizadas por sus correspondientes constantes de velocidad, k_a y k_p . Dado que la integración analítica de las ecuaciones diferenciales que describen dicho modelo es complicada, hemos optado por ajustar los datos experimentales empleando un programa informático de dominio público.⁶⁶ Los valores de la constante de velocidad de activación (k_a) y de propagación (k_p) determinados de este modo son $2.7(5) \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y $1.9(2) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. El experimento tiene una reproducibilidad

⁶⁶ a) Kuzmik, P. DynaFit v. 4.05.103, BioKin Ltd, 2014. b) Kuzmik, P. *Ann. Biochem.* **1996**, 237, 260.

razonable, ya que se obtuvieron valores similares de k_a y k_p al repetirlo. La constante de velocidad k_p mide la actividad catalítica, descontados los efectos debidos a la concentración de monómero y catalizador.

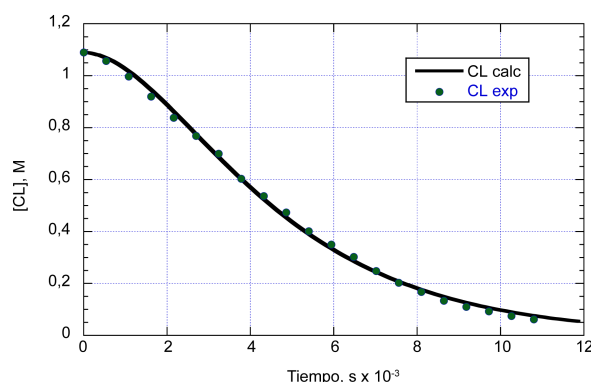
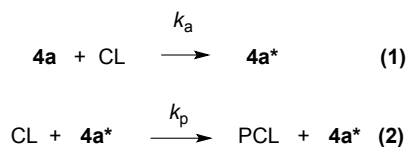


Figura II.29. Perfil cinético de la polimerización de ε-caprolactona catalizada por **4a**, expresada como descenso de la concentración del monómero. Condiciones: $[CL]_0 = 1.09$ M; $[4a]_0 = 0.022$ M; C_6D_6 , 60 °C.

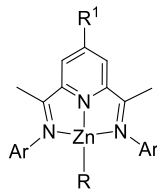
Además de datos cinéticos, el estudio de la reacción de polimerización por RMN proporciona información directa sobre el estado del catalizador durante la reacción. Las señales de RMN del complejo **4a** experimentan pequeños desplazamientos de sus posiciones al añadir 50 equivalentes de caprolactona, que sugieren que ambos compuestos interaccionan débilmente. Sin embargo, descontando ese desplazamiento, las señales de **4a** se mantienen prácticamente inalteradas durante el proceso de polimerización, excepto por la aparición de una pequeña cantidad del ligando 4-Bn-ⁱPr⁴H₂BIP (<10 %), que con toda probabilidad proviene de la

hidrólisis del complejo por trazas de humedad. El que los espectros de RMN no revelen la presencia de otras especies durante la reacción de polimerización indica que, o bien la concentración de las especies activas es tan baja que permanece por debajo del umbral de detección del espectrómetro, o bien que existen razones que lo impiden, por ejemplo, que se trate de especies paramagnéticas, aunque esto no es probable en un sistema basado en Zn(II). Por tanto, los espectros de RMN confirman que las especies activas implicadas en la catálisis representan solo una fracción muy pequeña del precursor.

La principal conclusión de esta parte del trabajo es que los alquilos de cinc con ligandos dihidropiridinato neutros inducen la polimerización de la caprolactona, dando lugar a polímeros de peso molecular medio. El cálculo del número de cadenas por átomo de cinc indica que solo una pequeña cantidad del complejo participa activamente en la catálisis. Esta segunda conclusión se apoya en la cinética de la reacción, que presenta un período de inducción, y por los espectros de RMN de la mezcla, que muestran que la mayor parte del complejo precursor permanece inalterada durante la reacción de polimerización. De todo ello cabe deducir que la actividad catalítica está limitada por el proceso de activación. Un corolario de esta deducción es que la especie responsable de la actividad catalítica debe ser muy activa.

II.4.2. Polimerización de ϵ -caprolactona con alquilos catiónicos $[\text{ZnR}(\text{BIP})]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ **9**.

La Tabla II.5 recoge los resultados de varios experimentos de polimerización de caprolactona catalizadas por complejos catiónicos de tipo **9**, en escala de tubo de RMN. A 60 °C, la temperatura óptima para los complejos neutros **4**, las actividades de los catiónicos son pobres (experimento 6). Sin embargo, la eficacia de estos últimos mejora a 80 °C, y a esta temperatura su actividad es comparable con la de los complejos neutros a 60 °C. En general, el seguimiento de las reacciones de polimerización catalizadas por los complejos **9** por RMN de ^1H sugiere que las reacciones presentan dependencias cinéticas sencillas, de primer orden, respecto a las concentraciones del monómero y del catalizador. La presencia de un sustituyente alquílico en el anillo de piridina no influye de manera significativa sobre la actividad catalítica. En cambio, los experimentos 8, 9 y 10 indican que el grupo alquilo unido al cinc sí parece influir algo en la actividad del catalizador. Aunque en general en general, no se observan períodos de inducción significativos, los datos cinéticos recogidos en el experimento 10 sugieren que la iniciación con el derivado de neofilo **9f** es lenta, posiblemente como resultado del mayor impedimento estérico del grupo alquilo, aunque esta discrepancia podría ser accidental y requerirá una confirmación. Al contrario de lo que se observa con los catalizadores neutros, la sustitución de los grupos voluminosos 2,6-diisopropilfenilo por mesitilo conduce a una reducción muy significativa de la actividad catalítica (Experimento 11).

Tabla II.5. Polimerización de caprolactona catalizada por complejos de cinc catiónicos, **9**.^a


Exp. N°	Cat.	Ar ^b	R ¹ -Py	Zn-R	$\frac{[CL]^c}{[cat]}$	T (°C)	t _r (h) ^d	Conv (%) ^e	TOF (h ⁻¹) ^f	k _p (x 10 ²) ^g
5	9a	DiPP	H	CH ₂ SiMe ₃	52	80	1.13	78	36.2	
6	9b	DiPP	H	CH ₂ Ph	52	60	2.9	31	5.3	0.1
7	9b	DiPP	H	CH ₂ Ph	97	80	3.8	88	25.1	1.2
8	9d	DiPP	CH ₂ Ph	CH ₂ SiMe ₃	86	80	3.9	97	43.2	1.2
9	9e	DiPP	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	105	80	5.2	95	18.2	0.8
10	9f	DiPP	CH ₂ Ph	CH ₂ CMe ₂ Ph	114	80	30.2	88	3.3	0.5
11	9h	Mes	H	CH ₂ Ph	52	80	3.8	83	13.4	0.4

a) Experimentos en tubo de RMN, disolvente = CD₂Cl₂, [Cat] ≈ 0.02 M, vol = 0.7 ml. b) DiPP = 2,6-diisopropilfenil; Mes = mesitil. c) Relación monómero/catalizador d) Tiempo de reacción hasta alcanzar el % de conversión especificado. e) % de conversión por RMN. f) TOF medio al tiempo especificado. g) l·mol⁻¹·s⁻¹.

El seguimiento de las reacciones de polimerización de caprolactona por RMN de ¹H proporciona información muy valiosa acerca de las especies químicas implicadas en el proceso. En la Figura II.30 se muestra una selección de los espectros registrados en el experimento 9, realizado con el complejo **9e**, el cual contiene un grupo bencilo unido al cinc, y otro conectado al anillo de piridina central del ligando BIP. Con objeto de realzar las señales pertenecientes a los complejos de Zn, en esta colección de espectros se han suprimido las regiones que ocupan las señales del monómero y el polímero, exceptuando la correspondiente a la señal del metileno alcoxílico (O-CH₂, 4.05 ppm) de este último.

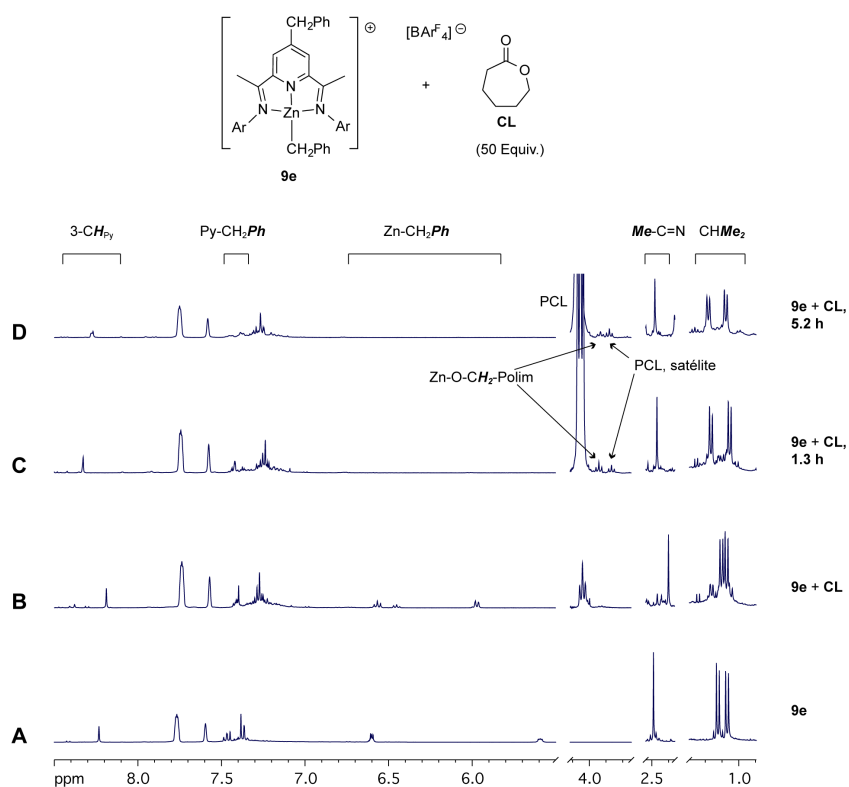
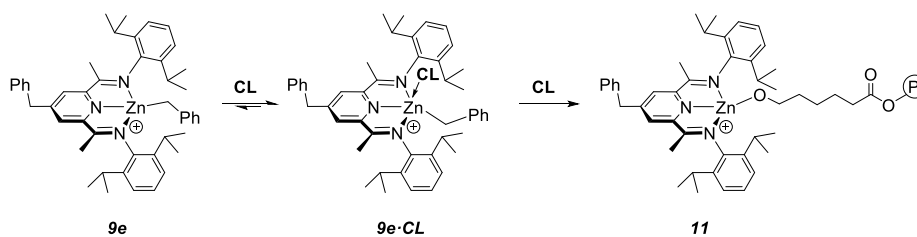


Figura II.30. Efecto de la adición de caprolactona (CL) sobre el espectro de RMN de ^1H del complejo **9e**. **A**, espectro de **9e**; **B**, inmediatamente después de añadir 50 equivalentes de CL; **C** y **D**, espectros sucesivos de la misma muestra. Para mayor claridad, se han suprimido las señales del monómero y las del polímero con la excepción de la señal $\epsilon\text{-CH}_2$ de este último.

El espectro del complejo **9e** puro se muestra en la parte inferior de la figura (**A**). En el espectro **B** se observa que todas las señales de **9e** experimentan variaciones llamativas que indican la transformación de este compuesto en otra sustancia. Uno de los cambios más notables se opera en las señales correspondientes al ligando bencilo unido al cinc, cuyas señales *m* y *p*, solapadas en el espectro de **9e**, se resuelven tras la adición de CL. Sin embargo, estas señales retienen el apantallamiento característico que

muestran en el complejo precursor. Este apantallamiento indica que el grupo bencilo continua unido al átomo de cinc, ya que, como se recordará, es debido a la influencia que los sustituyentes aromáticos N-arilo del ligando BIP ejercen sobre los fragmentos que quedan confinados entre ellos. La explicación más sencilla de estos cambios es que una molécula de CL se asocia al átomo de cinc de **9e** para formar el complejo **9e·CL**, como se indica en el Esquema II.22. Al cabo de algunos minutos, las señales de **9e·CL** comienzan a debilitarse, dando paso a una nueva especie cuyo espectro se muestra en **C**. En general, las posiciones de estas nuevas señales difieren tanto de las de **9e·CL** como de las de **9e**, en particular la correspondiente a los H-3 de la piridina, las cuales se desplazan hacia campo bajo respecto a los espectros precedentes. De nuevo, la diferencia más notable afectan al grupo bencilo unido al cinc, cuyas señales desaparecen definitivamente. Esto implica la rotura del enlace Zn-C, y la pérdida del grupo bencilo. Las señales de esta nueva especie apenas sufren otras modificaciones que un cierto ensanchamiento a media que avanza el proceso de polimerización (espectro **D**). No es fácil deducir la naturaleza de esta nueva especie, pero el espectro contiene algunos inidiciones que nos permiten avanzar una posible interpretación. Por un lado, la recuperación de una clara diferenciación de los metilos diastereotópicos fragmento isopropilo constituye un punto de semejanza entre estos espectros y los de **9a**, que sugiere que en él se recupera el entorno de coordinación plano cuadrado, y por tanto no contiene caprolactona coordinada. Por otra parte, en la región vecina la señal ϵ -CH₂ del polímero se observan dos tripletes a δ 3.94 y 3.87 ppm. La segunda señal es un "satélite" isotópico correspondiente a la intensa resonancia vecina de la policaprolactona. Como cabría esperar, la intensidad de esta última se incrementa al mismo tiempo que la del polímero, pero la intensidad de la señal de δ 3.94 se mantiene constante respecto a las del complejo de cinc. La posición que ocupa es la que cabría esperar para un fragmento Zn-O-CH₂-CH₂... Por ejemplo, en una serie de complejos alcóxido de níquel,

sintetizados recientemente en nuestros laboratorios, que contienen la unidad Ni-O-CH₂-CH₂, la señal del metileno α aparece siempre en torno a 3.8 ppm.⁶⁷ De acuerdo con esta interpretación, el valor de la integral de dicha señal se aproxima a 2H. Estas observaciones sugieren que los espectros **C** y **D** corresponden a la especie **11** que se muestra en el Esquema II.20. De ser así, estaríamos observando directamente la especie propagadora en el proceso de polimerización de la caprolactona.



Esquema II.23.

Las observaciones realizadas en el seguimiento de las reacciones de polimerización catalizadas por otros complejos **9** (**9a**, **b**, **d**, **f**) confirman las conclusiones anteriores, ya que en todas ellas se observa un comportamiento muy similar, con la formación inicial de los correspondientes complejo **9-CL**, en los que se observan modificaciones análogas en la posición y forma de las señales del ligando BIP, así como de las señales del grupo Zn-R, cuya presencia confirma que esta unidad permanece intacta en la primera fase de la reacción. Al cabo de pocos minutos desaparecen las señales del aducto, que son sustituidas por la de la especie **11**. Los complejos que poseen el mismo ligando BIP y difieren en la naturaleza del grupo Zn-R dan lugar a la misma especie **11**, ya que su formación implica la pérdida del grupo alquilo, R. Esto es precisamente lo que se observa al comparar los espectros

⁶⁷ Luis M. Martínez Prieto, Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 2012.

correspondientes a los experimentos 8, 9 y 10, que implican los complejos **9d**, **9e** y **9f**, respectivamente, como se muestra en la Figura II.31.

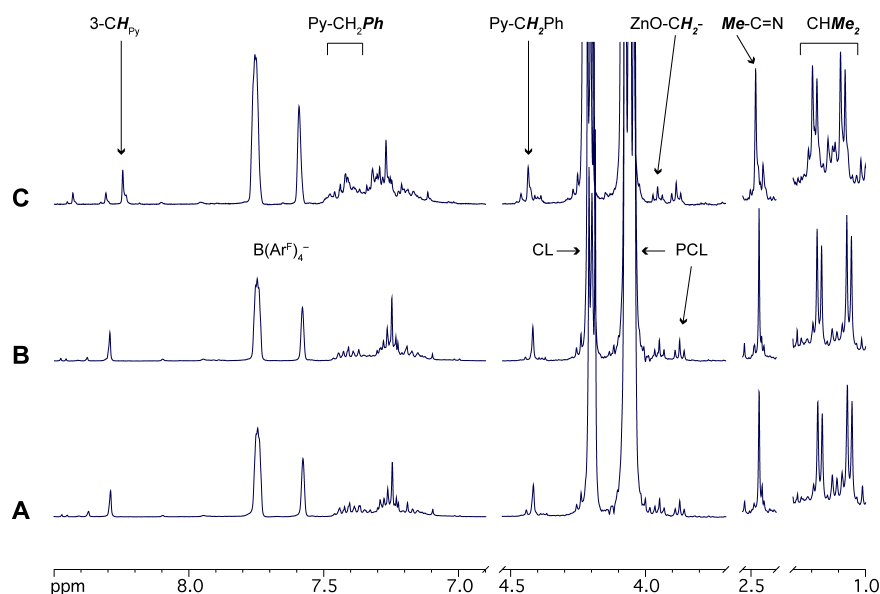


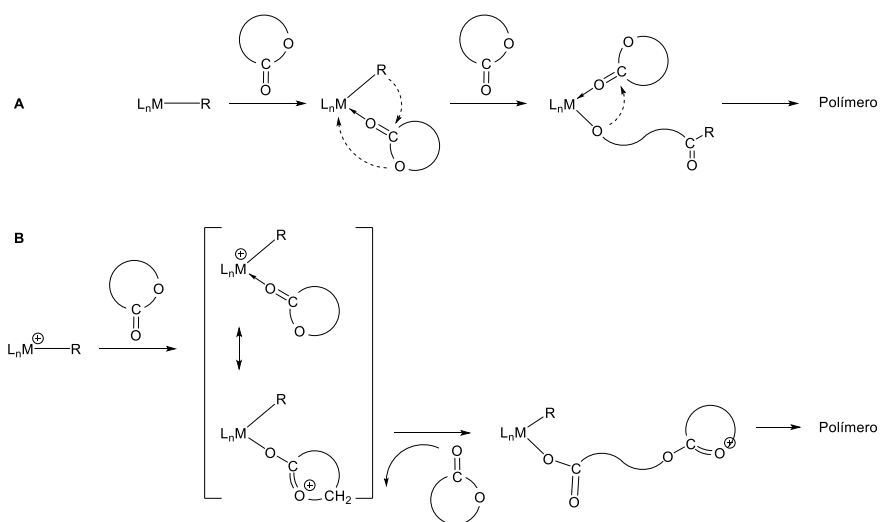
Figura II.31. Espectros de RMN de ^1H tomados durante la polimerización de caprolactona (CL) a $80\text{ }^\circ\text{C}$ unas 2 - 3 h después de la adición del catalizador. Se han suprimido las señales del monómero y del polímero (PCL), excepto la correspondiente al $\epsilon\text{-CH}_2$. **A**, catalizador **9d** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), 2 h después de la mezcla; **B**, catalizador **9e** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$), 3 h; **C**, catalizador **9f** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 3.8 h.

En resumen, la actividad de los catalizadores **9** aumenta al pasar de 60 a $80\text{ }^\circ\text{C}$, y a esta temperatura su eficacia comparable a la de los complejos **4** a su temperatura óptima ($60\text{ }^\circ\text{C}$). El análisis de las mezclas de reacción por RMN sugiere que los complejos **9** se activan en disolución generando especies alcóxido catiónicas **11**, las cuales parecen ser las responsables de la actividad catalítica.

II.4.3. Mecanismo de la reacción de polimerización.

En general, se suele admitir que los complejos metálicos catalizan la polimerización de los ésteres cíclicos a través del mecanismo de coordinación-inserción, como se muestra en la parte superior del Esquema II.23 (**A**). El proceso se inicia con la coordinación de una unidad del monómero al centro metálico, seguida transferencia de un ligando nucleófilo presente en el precursor catalítico, R. Esto da origen a una unidad alcóxido unida al metal, la cual desempeña a continuación el papel de R. La repetición de este proceso es responsable de la propagación de la cadena polímera. Sin embargo, en el caso de los complejos **9**, es necesario considerar que la propagación podría también tener lugar a través de un mecanismo de activación catiónica del grupo terminal (**B**), como se muestra en la parte inferior de dicho esquema.⁶⁸ La diferencia fundamental entre ambos mecanismos es que en el primero la propagación se verifica sobre el centro metálico, mientras que en el segundo el centro activo se encuentra al final de la cadena, con lo cual la estructura o geometría del catalizador no influyen de la misma manera en el proceso que en el caso de una propagación sobre el centro metálico.

⁶⁸ Sarazin, Y.; Bochmann, M. *Organometallics*, **2004**, 23, 3296.



Esquema II.24. Dos posibles mecanismos de polimerización de ésteres cíclicos.

Uno de las dificultades que presenta el mecanismo **A** es el de la fase de iniciación. En general, los alquilos de cinc son poco reactivos frente a los ésteres, por lo que parece poco probable que la función $Zn-R$ pueda actuar directamente como iniciador. En principio, el mecanismo catiónico **B** proporciona una posible salida a este problema, aunque resulta dudoso que los complejos neutros de tipo **4a** presenten acidez de Lewis suficiente para actuar a través de dicho mecanismo. En su momento, esto nos llevó a investigar la posible activación de estos complejos con $B(C_6F_5)_3$, considerando que este ácido podría contribuir a formar especies de Zn más ácidas, y por tanto, más activas. Como se recordará, en la sección anterior indicamos que esta reacción conduce en realidad al complejo catiónico **8**, que es un análogo de los derivados de tipo **9**, por abstracción del hidrógeno H-4 del anillo de piridina (Esquema II.16). Sin embargo, las disoluciones de **8** generadas de este modo no catalizan la polimerización de la CL. Dado que **8** contiene el mismo catión que **9e**, que sí es activo, sospechamos que la inactividad del primero podría ser debida a la presencia de $B(C_6F_5)_3$ en

exceso. En efecto, la actividad catalítica de **9e** o de **9b** desaparece cuando se les añade de 1.0 - 1.5 equivalentes de $B(C_6F_5)_3$. Estas observaciones abogan en contra de un mecanismo de tipo **B**. Puesto que este mecanismo no es sino un caso particular de catálisis ácida, no es de esperar que sea interferido por la adición de un segundo ácido fuerte. Por tanto, parece razonable que no solo los complejos de tipo **4**, sino también los catiónicos de tipo **9** actúen a través del mecanismo **A**, de tipo de coordinación-inserción

Hemos comprobado que la actividad catalítica del complejo **9d** no disminuye de manera significativa cuando se añade de manera voluntaria un 5 % de agua a la caprolactona. El efecto inhibitor del $B(C_6F_5)_3$ se mantiene incluso en presencia de esta humedad, es decir, conteniendo una cantidad de agua muy superior a la dosis del ácido de Lewis, lo cual parece descartar que el papel del ácido de Lewis se limite a actuar como "scavenger" para eliminar las trazas de agua. Es más posible que el $B(C_6F_5)_3$ interfiera reaccionando con las especies Zn-OR que propagan la reacción, formando algún tipo de complejo que es inactivo en el proceso catalítico, aunque no disponemos de evidencias a este respecto⁶⁹

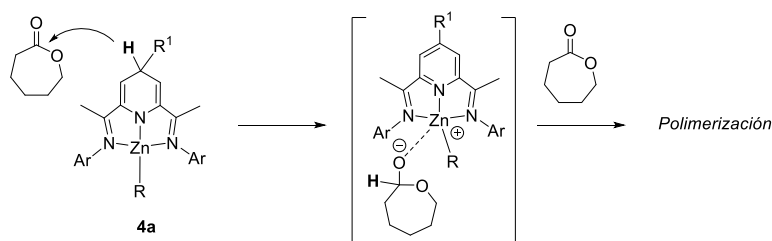
Con frecuencia, los complejos alquílicos de cinc se usan como precursores en polimerización de ésteres cíclicos pero, de manera prácticamente invariable, estos compuestos son "activados" con alcoholes, los cuales reaccionan con ellos formando complejos de tipo alcóxido, el cual constituye el verdadero iniciador de la reacción. Este es también el caso con complejos alquílicos de cinc de tipo catiónico.^{63,70} Si este es el caso también con los catalizadores **9**, es probable que su actividad catalítica requiera la

⁶⁹ En presencia de agua, $B(C_6F_5)_3$ puede formar el compuesto $[H_2OB(C_6F_5)_3]$, entre otras especies, un ácido prótico muy fuerte que eliminaría los grupos OH o OR como H_2O o HOR, respectivamente.

⁷⁰ Sarazin, Y.; Charpentier, J.-F. *Chem- Rev.* **2015**, *115*, 3564.

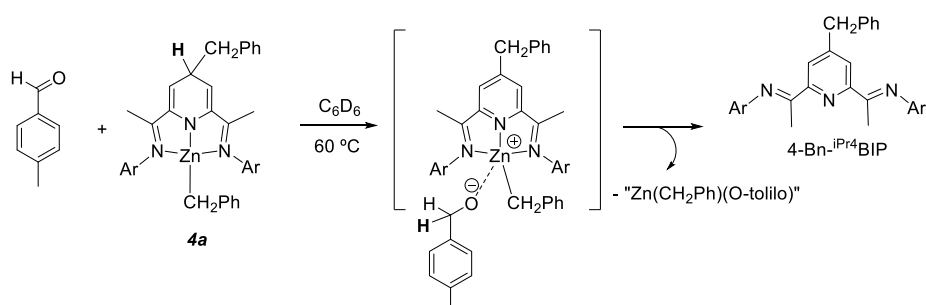
presencia de trazas de humedad, las cuales actúan como iniciadoras de manera análoga a como lo hace un alcohol. En experimentos separados de RMN, hemos podido comprobar que el complejo catiónico **9a** reacciona con agua dando lugar a una especie bien definida, probablemente un complejo hidróxido. En cambio, la adición de agua al complejo neutro **4a** conduce a la destrucción del complejo y la liberación del ligando dihidropiridina. Este comportamiento no es sorprendente ya que, como hemos discutido en secciones anteriores, usamos la reacción con metanol como procedimiento de rutina para liberar los ligandos dihidropiridina de sus complejos con Zn. Por tanto, parece improbable que la activación catalítica del complejo **4a** implique un proceso de hidrólisis similar al que hemos bosquejado para los complejos **9**.

Una de las características más relevantes de la reactividad de los complejos **4** es la capacidad donadora de hidruro del fragmento dihidropiridinato. Ejemplo de ello es la reacción complejo **4a** con $B(C_6F_5)_3$ para dar el el complejo iónico $[(4-Bn-^{iPr_4}BIP)Zn-CH_2Ph]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$, **8**. Esto sugiere que el ligando dihidropiridinato podría actuar también como reductor de tipo hidrídico frente a otros electrófilos más débiles que el $B(C_6F_5)_3$, como la propia caprolactona. Esta reacción daría lugar asimismo a una especie de naturaleza iónica o fuertemente polar, **12**, capaz de actuar como iniciadora del proceso de polimerización, como se sugiere en el Esquema II.24.



Esquema II.25.

Con objeto de comprobar la capacidad del complejo **4a** para reaccionar con electrófilos suaves, investigamos las reacciones de dicho complejo con ésteres (benzoato de etilo, acetato de fenilo) y con un aldehído (*p*-tolualdehído), llevando a cabo las reacciones en tubos de RMN herméticamente cerrados. En ningún caso se observaron reacciones a la temperatura ambiente, pero sí al calentar a 60 °C. A esta temperatura, la reacción del compuesto **4a** con un equivalente de *p*-tolualdehído se completa al cabo unas 5 h, rindiendo el ligando aromatizado 4-Bn-ⁱPr⁴BIP de manera cuantitativa, como se muestra en el Esquema II.25. Las reacciones con los ésteres son mucho más lentas y no selectivas. Al cabo de varios días a la mencionada temperatura se observó que el acetato de fenilo origina aparición de pequeñas cantidades de nuevas especies que no fue posible identificar (< 20 %). No obstante, hay que considerar que en las reacciones de polimerización, la proporción complejo/monómero es mucho más elevada, y que, como indicamos en la sección anterior, activación afecta solo a una pequeña fracción del precursor, dando lugar a alguna especie catalítica que debe ser muy activa.



Esquema II.26.

El resultado de la reacción de **4a** con *p*-tolualdehído sugiere que la transferencia de hidruro a la caprolactona podría tener lugar de manera

semejante, con liberación de una especie de tipo alcoxo-alquilo "Zn(R)(OR)". Es sabido que este tipo de compuestos catalizan la polimerización de caprolactona incluso a la temperatura ambiente, y son por tanto muy activos en comparación con **4a**.⁷¹ Por tanto, bastaría que una pequeña fracción del precursor **4a** experimente esa transformación para explicar su actividad catalítica a 60 °C.

El análisis por RMN de los grupos terminales de los polímeros proporciona una herramienta muy valiosa para determinar cuál fue el verdadero iniciador de la reacción de polimerización. Si los complejos organometálicos **4** o **9** actúan directamente como iniciadores de la reacción de polimerización, cabría esperar que la cadena alquílica originalmente unida al metal terminase formando parte del polímero, enlazada al grupo terminal como un fragmento -CH₂-COOR. No obstante esta técnica se ve dificultada por: i) la dificultad de detectar las señales de los grupos terminales, cuya intensidad relativa decrece a medida que aumenta el peso molecular, y ii) la posible existencia de procesos de transesterificación, que pueden dar lugar a terminaciones que implican impurezas presentes en el medio de reacción, como el agua (grupos terminales -CH₂OH y -COOH) o incluso a macrociclos desprovistos de grupos terminales.

Tanto si la polimerización de la caprolactona es catalizada por **4a**, como si lo es por los derivados catiónicos **9**, los espectros obtenidos muestran señales de grupos terminales correspondientes al grupo metileno del extremo terminal -CH₂-CH₂-OH. Durante el seguimiento de las reacciones en CH₂Cl₂, esta señal se aprecia como un cuartete a 3.63 ppm, debido a que en este disolvente resuelve el acoplamiento con el protón hidroxílico, el cual se suma a la escisión debida al grupo β-CH₂. Cuando los polímeros se precipitan con metanol (reacciones a escala preparativa),

⁷¹ Barakat, I.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 6542.

además de la señal del grupo terminal α -CH₂OH observamos un singlete a 3.66 ppm, cuya posición no corresponde al metanol libre (3.42 ppm), pero se puede asignar a un grupo terminal -CO₂Me (Figura II.32). Esta asignación se confirma con la observación de la señal correspondiente en el espectro de ¹³C{¹H} a δ 51.6 ppm (CD₂Cl₂; metanol libre a 50.5 ppm).⁷² La presencia de grupos terminales -CH₂OH y -CO₂Me se comprueba en los espectros de masas MALDI-ToF (Figura II.33), los cuales presentan una serie principal de picos separados por 114 unidades de masa (CL), y cuya masa residual⁷³ corresponde a unas 56 unidades, que corresponde a una molécula de metanol y un catión Na⁺ como agente ionizante, aunque también se aprecia una segunda serie de picos de menor intensidad que se originan en las moléculas terminadas por agua (es decir, grupos terminales -CH₂OH y -CO₂H, que junto al agente ionizante Na⁺ hacen una masa residual = 41). Como la señal de metilo (CO₂Me) no se observa durante el seguimiento de la reacción de polimerización por ¹H RMN, la metilación de los grupos carboxilato terminales debe tener lugar durante la fase de separación del polímero, cuando éste se precipita usando metanol. Aunque no disponemos de datos que permitan afirmarlo, es probable que la esterificación de los grupos terminales -CO₂H del polímero sea catalizada por las especies de Zn(II) presentes en el medio.

⁷² Espectros referenciados respecto a la señal residual del disolvente libre. Para la referencia y señales del metanol en CD₂Cl₂ y CDCl₃, ver Fulmer, G. L. y otros, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176.

⁷³ La masa residual corresponde a los grupos terminales más la del agente ionizante (Na⁺, 23 o H⁺, 1), y corresponde al resto que queda al sustraer un número entero de unidades CL (= 114) a la masa de cada pico. Se puede calcular como el producto de la mantisa (parte fraccionaria) del cociente de dividir la masa de cada pico por la del monómero, multiplicada por este último: [(M/114-|M/114|)] x 114.

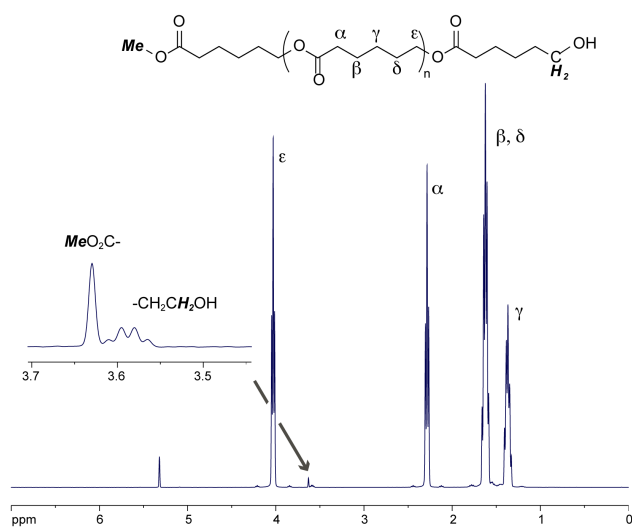


Figura II.32. Espectro de RMN de ^1H de una muestra de PCL obtenida con el catalizador **4a** (CD_2Cl_2 , 400 MHz). La ampliación destaca las señales debidas a los grupos terminales.

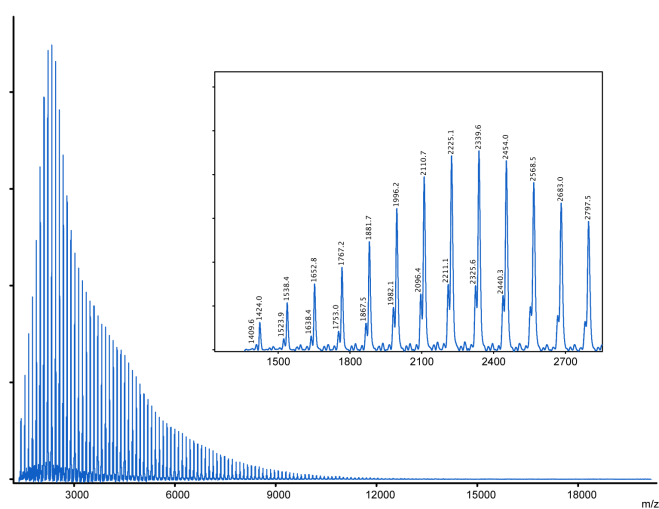


Figura II.33. Espectro de masas MALDI-ToF de una muestra de PCL obtenida con el catalizador **4a**. El recuadro muestra una ampliación de la primera parte del espectro, hasta alcanzar el máximo. Los picos presentan un espaciado de 114 UMA (PCL), y

las dos series corresponden a la masa residual 56 (MeOH + Na⁺; la más intensa) y 41 (H₂O + Na⁺).

La ausencia de grupos terminales alquilo en los polímeros producidos tanto con los catalizadores **4** como en los **9** confirma que el encadenamiento de las unidades monómeras no comienza en ninguno de los dos casos en unidades alquílicas Zn-R. En el caso de los complejos **4**, esto sería consistente con la iniciación por transferencia de hidruro al monómero desde el anillo de dihidropiridina, pero con los complejos **9** sugiere que la reacción debería ser iniciada por una especie hidroxilo, [Zn]-OH, resultante de la reacción del complejo precursor con las trazas de humedad presentes en el monómero.

En conclusión, el conjunto de indicios que presentamos en esta sección apoyan que tanto los complejos neutros **4** como los catiónicos **9** actúan como precursores de especies activas que polimerizan la caprolactona a través de mecanismos de coordinación-inserción. Sin embargo, estos compuestos no actúan por sí mismos como iniciadores, ya que el fragmento organometálico Zn-R no es reactivo frente al monómero. El análisis de los grupos terminales en los polímeros permite confirmar que las especies organometálicas [Zn]-R no inician la reacción de polimerización, pues no contienen grupos terminales -CO₂R.. En el caso de los sistemas catiónicos (**9**), parece que dicho iniciador sería una especie hidróxido que procedería de la hidrólisis del enlace Zn-R. Esto parece menos probable en el caso de los catalizadores neutros, cuya iniciación podría implicar un mecanismo completamente diferente: la transferencia de H desde el ligando dihidropiridinato al monómero.

III- Parte Experimental

III.1 Consideraciones Generales.

La mayor parte de los compuestos incluidos en esta memoria son o provienen de derivados muy sensibles a la humedad ambiental y al oxígeno, por tanto, por tanto todas las operaciones se llevaron a cabo empleando las técnicas convencionales de trabajo en línea de vacío con llaves de doble paso o en cámara seca con concentraciones de oxígeno y agua inferiores a 5.0 ppm. Las líneas de vacío fueron equipadas con un sistema adicional de purificación de gases que consiste en dos columnas cilíndricas de vidrio Pyrex de 50 cm de longitud por 5 cm de diámetro dispuestas en serie, provistas con placa de vidrio poroso en el fondo y cerradas en su parte superior con un tapón también de vidrio poroso, en las que se introdujo tamiz molecular y óxido de cromo soportado sobre sílice ($\text{Cr}^{2+}/\text{SiO}_2$), respectivamente.

Las columnas de purificación de gas inerte se prepararon de la siguiente manera: 1) En la primera columna se dispuso tamiz molecular (4Å de tamaño de poro) que fue activado previamente calentando progresivamente hasta 400 °C con un flujo constante de nitrógeno. Dicha temperatura se mantuvo durante 1 h, enfriando posteriormente hasta temperatura ambiente. 2) Para preparar la segunda columna se utilizaron dos tipos de gel de sílice, una de grano fino para la parte inferior (tamaño de partícula 35 – 70 μm , 200 g) , y otra de grano grueso en la superior (3.5 mm, 400 g) cuya función es impedir el paso de partículas finas en suspensión. Cada una sílices se impregnaron con 1 L de disolución 0.5 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en agua MilliQ (18.2 M Ω a 25 °C). Las mezclas se homogenizaron con agitación magnética durante 1 h a temperatura ambiente y se dejaron reposar durante la noche. A continuación se filtraron en una placa de plato poroso y se secaron durante 3 días a 180 °C. El material ($\text{Cr}^{6+}/\text{SiO}_2$), de color amarillo

intenso, se dejó enfriar a la temperatura ambiente y se colocó en una columna de vidrio Pyrex. En la parte inferior se colocó la sílice fina, la cual se cubrió después con la gruesa. La columna se compactó, y se equipó con el elemento calefactor, como se indica más abajo. A continuación se hizo pasar a través de la misma un flujo constante de nitrógeno y se inicia la calefacción conectando los extremos de la cinta a una fuente de alimentación. La temperatura se reguló con un controlador de potencia conectado a la sonda. Manteniendo el flujo de nitrógeno, se eleva cuidadosamente la temperatura de la columna hasta alcanzar 250 °C, y se mantiene hasta durante 5 h. De nuevo se incrementa la temperatura muy lentamente hasta 475 °C, y se mantiene durante 30 min. A continuación se sustituye el flujo de nitrógeno por otro de monóxido de carbono, el cual se mantiene durante 40 min a la misma temperatura. Finalmente, se desconecta la corriente y se permite enfriar la columna mientras se pasa un flujo constante de nitrógeno. El resultado es un material de color azul-violeta ($\text{Cr}^{2+}/\text{SiO}_2$).

Las columnas se calentaron con un arrollamiento de cinta conductora plana de *nicromo* (relación Ni/Cr: 80/20, dimensiones: 3 x 0.1 mm y resistencia 3.626 Ω/m). La temperatura se midió en tres puntos distribuidos a diferentes alturas en la columna, con sendos termopares de tipo K. Para evitar pérdida de calor, la columna se aisló con abundante fibra de vidrio y papel aluminio. La cinta se conecta a un regulador de potencia operado con un controlador, el cual se conecta a la sonda de temperatura ubicada en la altura media de la columna.

Una vez preparadas las columnas, se conectaron en serie en la entrada de gas inerte de la línea. En primer lugar se colocó la columna que contiene tamiz molecular activado y posteriormente la columna que contiene la especie reducida de cromo soportado sobre sílice ($\text{Cr}^{2+}/\text{SiO}_2$). La utilización de estas columnas de purificación de gases garantizaron un flujo de gas (nitrógeno o argón) libre de trazas de humedad y oxígeno.

Los espectros de RMN se registraron en equipos Bruker, modelos DPX-300, DRX-400, Avance III-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{19}F y ^{11}B se refieren a las señales del CFCl_3 y al $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, mientras que los de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ están referenciados con respecto al tetrametilsilano (TMS), usando las señales del disolvente de referencia interna. Los espectros de masas con ionización de electrospray (ESI) se registraron en un espectrómetro Bruker Esquire6000 con analizador de trampa iónica, capaz de determinar relaciones m/z de hasta 6000 Dalton. Los espectros de masas de alta resolución de impacto electrónico (IE) se realizaron en un equipo AUTOESPEC-Q marca Waters, perteneciente al Centro de Investigación, Tecnología e Innovación (CITIUS) de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22 en la región del infrarrojo medio, entre 4000 y 400 cm^{-1} de número de onda (ν), usando la técnica de la emulsión en parafina. Los espectros de UV-VIS se registraron entre 200 y 800 nm de longitud de onda (λ) en un equipo Perkin Elmer Lambda 750 y los espectros UV/Vis. Las disoluciones de las muestras se midieron en celdas de cuarzo, en la mayor parte de los casos en una celda que dispone de un cierre con llave de rosca y sellado de teflón J-Young. Los análisis elementales cuantitativos (carbono, nitrógeno e hidrógeno) se realizaron en un analizador LECO TruSpec CHN. Las estructuras de difracción de rayos X fueron determinadas en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) por el Dr. Eleuterio Álvarez usando en un Difractómetro Bruker Nonius X8 APEX-II.

Los disolventes más comúnmente empleados en este trabajo de investigación fueron éter etílico (Et_2O), diclorometano (CH_2Cl_2), tetrahidrofurano (THF), pentano, hexano y tolueno (Tol). Todos ellos se destilaron bajo atmósfera inerte sobre el agente desecante oportuno (CaH_2 (CH_2Cl_2), Na/benzofenona (THF, Et_2O), Na (Tol, hexano, pentano)),

inmediatamente antes de su uso.¹ Los disolventes deuterados utilizados para la caracterización de compuestos por RMN han sido diclorometano (CD_2Cl_2), benceno (C_6D_6) y tolueno (C_7D_8). Estos disolventes se desoxigenaron por medio de tres ciclos congelación (bajo nitrógeno) /descongelación (bajo vacío estático) de 10 min de duración. A continuación el disolvente se agitó sobre el correspondiente agente desecante durante 24 h a la temperatura ambiente y se destiló utilizando la técnica denominada "trampa a trampa" con vacío estático. Los disolventes deuterados se almacenaron bajo atmosfera de nitrógeno (o argón) y en el caso de tolueno (C_7D_8) sobre tamiz molecular 4Å activado a 400 °C en ampollas herméticas con cierre de teflón.III.2

III.2 Productos de Partida

III.2.1 Productos de Partida Comerciales

Los productos de partida 2,6-diacetil-piridina ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$), 2,6-diisopropil-anilina ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$), 2,4,6-trimetil-anilina ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$), 2-etil-anilina ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$), 2-isopropil-anilina ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$), dicloruro de manganeso (MnCl_2), dicloruro de zinc (ZnCl_2), 1-cloro-2-metil-2-fenilpropano ($\text{ClCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, cloruro de neofilo), clorometil-trimetilsilano ($\text{ClCH}_2\text{SiMe}_3$, cloruro de trimetilsililmetilo), 4-clorometil-estireno ($\text{ClCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{CH}_2$), cloruro de bencilmagnesio ($\text{Mg}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ph}$, disolución 2 M en THF), di-n-butil-magnesio (Mg^nBu_2 , disolución 1 M en heptano), tris-(pentafluorofenil)-borano ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4) y 3,5-bis(trifluorometil)-bromobenceno ($\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{Br}$). Se adquirieron a Aldrich y se han usado sin purificación previa sin previo tratamiento, a excepción del cloruro de manganeso (MnCl_2) y el cloruro de cinc (ZnCl_2) que se secaron mediante los procedimientos descritos en la

¹ Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press: Oxford, 1980.

bibliografía.² Los reactivos de Grignard fueron valorados previamente a su uso. El cloruro de paladio (PdCl₂) se obtuvo de la casa Johnson-Matthey.

III.2.2. Productos de Partida No Comerciales

Los ligandos 2,6-bis[(*N*-2,6-diisopropilfenil)acetimidoil]piridina (^{iPr⁴}BIP), 2,6-bis[(*N*-mesitil)acetimidoil]piridina (^{Mes}BIP), 2,6-bis[(*N*-2-etilfenil)acetimidoil]piridina (^{Et²}BIP), y 2,6-bis[(*N*-2-isopropilfenil)acetimidoil]piridina (^{iPr²}BIP), fueron preparados en el laboratorio por medio de reacciones de condensación de 2,6-diacetilpiridina y las correspondiente anilinas³ catalizadas por una pequeña cantidad de ácido *p*-toluensulfónico, empleando un aparato de Deans-Stark.

Los reactivos de Grignard (Mg(Cl)R, R= CH₂SiMe₃, CH₂CH=CH₂, CH₂CMe₂Ph y CH₂(C₆H₄)CH=CH₂) se prepararon siguiendo los métodos convencionales.⁴ Antes de utilizarlos, al igual que los reactivos de Grignard comerciales, su concentración fue verificada mediante una valoración ácido-base.

El metalacido de paladio (COD)Pd(CH₂CMe₂(C₆H₄)),⁵ el ácido [H(OEt)₂][BAR^F₄] (BAR^F₄= B[3,5-C₆H₃(CF₃)₂]₄),⁶ y el ligando bisimino piridina

² So, J. H., Boudjouk, P. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1592.

³ Small, B. L., Brookhart, M., Bennett, A. M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.

⁴ Lindsall, W. E. Magnesium, Calcium, Strontium and Barium, en *Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reaction and Structures of Organometallic Compounds. Volume 1.*, Wilkinson, G., Stone, F.G., Abel, E.W, eds. Pergamon Press, 1982,

⁵ Cámpora, J., López, J. A, Palma, P., del Rio, D., Carmona, E., Valerga, P., Graiff, C., Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4116.

⁶ Brookhart, M., Grant, B., Volpe, A.F. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

protonado $[\text{iPr}^4\text{BIPH}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$,⁷ han sido preparados siguiendo sus correspondientes procedimientos experimentales, descritos en la bibliografía.

Los dialquilos los dialquilos de cinc ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$,⁸ $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$,⁹ $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁰) se obtuvieron también mediante métodos adaptados de la bibliografía, haciendo reaccionar el ZnCl_2 con los correspondientes reactivos de Grignard, y se separaron de las sales por extracción con hexano, el cual se eliminó bajo presión reducida. El derivado de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ fue destilado bajo vacío dinámico. En el caso de los derivados de bencilo y neofilo, los últimos restos de disolvente se eliminaron calentando bajo vacío hasta 120 °C. El compuesto dibencil magnesio estabilizado con dos moléculas de THF ($\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{THF}_2$), ha sido preparado siguiendo una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía¹¹ como se indica más adelante.

III.3 Funcionalización de ligandos BIP voluminosos con reactivos dialquilmanganesos

III.3.1 Alquilación selectiva del anillo de piridina

La preparación de los derivados 4-alkil-2,6-bis[(*N*-aril)acetimidoil]-1,4-dihidropiridina (4R-H₂BIP) y 4-alkil-2,6-bis[(*N*-aril)acetimidoil]piridina (4R-BIP), se realizó siguiendo la metodología desarrollada por nuestro grupo

⁷ Pérez, C. M., Rodríguez-Delgado, A., Palma, P., Álvarez, E., Gutiérrez-Puebla, E., Cámpora, J. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13834.

⁸ Blake, A. J., Shannon, J., Stephens, J. C., Woodward, S. *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 2462.

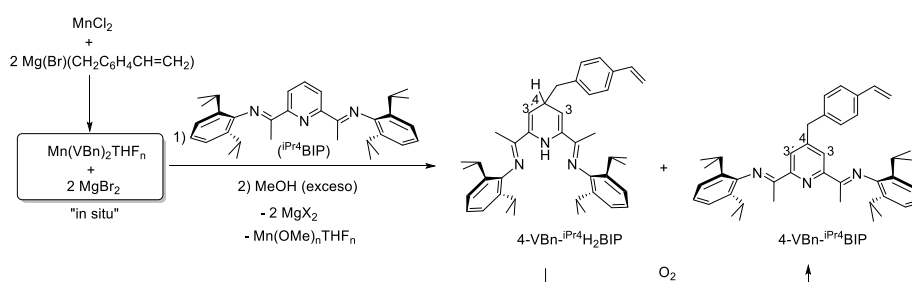
⁹ Lutz, C., Jones, P., Knochel, P. *Synthesis*. **1999**, *2*, 312.

¹⁰ a) Westerhausen, M., Rademacher, B. *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 421, 175. b) S, Moorhouse., Wilkinson, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2187.

¹¹ Schrock, R.R. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 209.

de investigación.¹² Los cuales conducen a una mezcla de las correspondientes dihidropiridina y piridina sustituidas en 4. Cuando se desea obtener esta última, la mezcla se oxida para convertir la primera en la segunda. A continuación se describe la preparación de los nuevos derivados 4-VBn-^{iPr}4BIP (VBn = 4-vinilbencilo), y 4-Bn-^{iPr}4H₂BIP/4-Bn-^{iPr}4BIP. Para obtener la dihidropiridina 4-Bn-^{iPr}4H₂BIP libre del correspondiente derivado aromático, se modificó el procedimiento descrito original, como se indica al término de esta sección.

Síntesis del compuesto (4-VBn-^{iPr}4BIP)



En una ampolla equipada con una llave de tipo J-Young, se suspendieron 324 mg de MnCl₂ (2.6 mmol) en 20 mL de THF y la mezcla se trató con ultrasonidos durante 30 min. La suspensión homogeneizada se enfrió con agitación a - 70 °C y sobre ella se adicionaron lentamente 12.0 mL (5.5 mmol) de una disolución 0.46 M de Mg(CH₂(C₆H₄)CHCH₂)Cl en Et₂O. El color inicial de la suspensión cambió inmediatamente de rosa pálido a rojo oscuro. Transcurridos 10 minutos, se retiró el baño frío y se deja agitando 1 h a temperatura ambiente. La disolución resultante, de color marrón-rojizo, se

¹² a) Cámpora, J., Pérez, C. M., Rodríguez-Delgado, A., Naz, A. M., Palma, P., Alvarez, E. *Organometallics* **2007**, *5*, 1104. b) Cámpora, J., Palma, P., Pérez, C. M., Rodríguez-Delgado, A., Álvarez, E., Gutiérrez-Puebla, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 2960.

transfirió sobre una suspensión de 945 mg (2.0 mmol) del compuesto ^{iPr4}BIP en 40 mL de THF, agitada a - 70 °C. El color de la mezcla cambió a verde. Después de 10 min, se retiró el baño y se continuó la agitación durante 90 min a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color verde oscuro, sobre la que se adicionaron 2.0 mL de metanol. Cinco min después se eliminaron componentes volátiles bajo presión reducida. Se mantuvo el residuo bajo vacío hasta obtener un sólido, el cual se extrajo con 40 mL de hexano. La suspensión, de color marrón, se filtró a través Celita para obtener una disolución anaranjada. Una alícuota (1.0 mL) de dicha disolución fue evaporada, y se registró su espectro de RMN ¹H en C₆D₆, el cual indicó la presencia de los derivados 4-VBn-^{iPr4}H₂BIP y 4-VBn-^{iPr4}BIP en proporción 70:30. La mezcla de reacción se evaporó de nuevo a sequedad, el residuo se redisolvió en 30 mL de tolueno, y se adicionó 1 g de CrO₃/K₂CO₃ (1.0 g, 1 mol % Cr). Después de agitar la suspensión al aire durante 16 horas a temperatura ambiente, se elimina el disolvente, se extrae con hexano (3 x 10 mL) y se filtra a través de abundante celita. La disolución resultante se lleva a sequedad para obtener un sólido amarillo que corresponde al derivado 4-VBn-^{iPr4}BIP. Rendimiento. 780 mg. 65 %.

En ocasiones se puede observar que la conversión es incompleta y el producto final contiene algo de producto de partida (en general, nunca por encima del 12 %). Esta impureza puede ser eliminada lavando el sólido con pentano frío.

Datos analíticos y espectroscópicos para 4-VBn-^{iPr4}BIP:

Peso Molar: 521.79 g·mol⁻¹

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 1.11 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CHMeMe), 1.13 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CHMeMe), 2.27 (s, 6H, Me-C=N), 2.88 (h, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CHMe₂), 3.56 (s, 2H, CH₂ Py-VBn), 4.98 (dd, 1H, ³J_{HH} = 10.9,

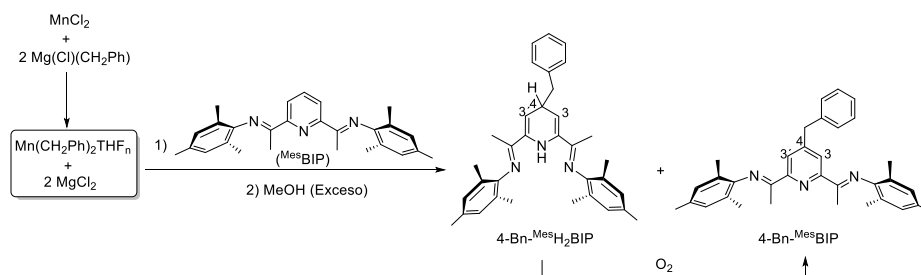
$^2J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, CH=HH), 5.49 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.6$, $^2J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, CH=CHH), 6.47 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.6$ y 10.9 ppm, CH=CH₂), 6.84 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH_{Ar} Py-VBn), 7.18 – 7.06 (m, 8H, CH_{Ar} Py-VBn y CH_{N-Ar}), 8.15 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

^{13}C { ^1H }-RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 17.5 (MeCN), 23.1 (CHMeMe), 23.6 (CHMeMe), 29.0 (CHMe₂), 47.4 (CH₂ Py-VBn), 113.6 (CH=CH₂), 123.2 (*m*-CH_{N-Ar}), 123.7 (3-CH_{Py}), 124.5 (*p*-CH_{N-Ar}), 127.1 (CH_{Ar} Py-VBn), 129.7 (CH_{Ar}, Py-VBn), 136.1 (*o*-C_{N-Ar}), 136.6 (CH=CH₂), 139.0 (C_{Ar} Py-VBn), 147.2 (C_{Ar} Py-VBn), 147.5 (*i*-C_{N-Ar}), 152.1 (4-C_{Py}), 156.0 (2-C_{Py}), 167.3 (Me-C=N).

IR (nujol mull, cm⁻¹): 1640 (νC=N), 1586, 1552 (νC=C).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₃₆H₄₇N₃: C, 84.37, H, 8.60, N, 7.03. Encontrado, C, 84.47, H, 8.30, N, 6.81.

Síntesis de los compuestos (4Bn-Mes²H₂BIP) y (4Bn-Mes²BIP).



En una ampolla equipada con una llave de tipo J-Young, se suspendieron 289 mg de MnCl₂ (2.3 mmol) en 20 mL de THF y la mezcla se agitó durante 15 h a la temperatura ambiente. La fina suspensión resultante se enfrió a -70 °C y se adicionaron 3.6 mL (4.8 mmol) de una disolución 1.4 M de Mg(Cl)CH₂Ph en Et₂O. El color inicial de la suspensión cambió

inmediatamente de rosa pálido a marrón claro. La mezcla se agitó 10 min más a dicha temperatura, se retiró el baño y se continuó la agitación durante 40 min. La suspensión resultante de color verde, se transfirió sobre una disolución amarilla que contenía 836 mg (2.1 mmol) del compuesto ^{Mes}BIP en 30 mL de tolueno agitada a - 70 °C. Inmediatamente, la mezcla de reacción cambió a marrón intenso. Después de 10 min, se retiró el baño y la mezcla se agitó 90 min a la temperatura ambiente, resultando una disolución de color púrpura, ésta se trató con 2.0 mL de metanol, y 5 min después se eliminaron los componentes volátiles bajo presión reducida. El residuo obtenido se secó bajo vacío durante 5 h y se extrajo con 40 mL de pentano. La mezcla, de color anaranjado, se filtró por celita y la disolución amarilla resultante se evaporó hasta obtener un sólido esponjoso de color amarillo, cuyo espectro de RMN de ¹H (realizado en C₆D₆) corresponde a una mezcla los compuestos (4Bn-^{Mes}H₂BIP) y (4Bn-^{Mes}BIP) en relación porcentual 9:1. Rdto combinado: 875 mg, 1.79 mmol, 78 % Se obtuvieron cristales de la dihidropiridina 4Bn-^{Mes}H₂BIP cuando 800 mg de la mezcla anterior se disolvieron en pentano (10 mL) y se permitió a la misma evaporarse a la temperatura ambiente durante 24 h. La piridina 4-Bn-^{iPr}4BIP se obtuvo en forma pura cuando el resto de la disolución se agitó durante 48 h bajo una atmósfera de oxígeno puro. Transcurrido este tiempo la disolución se llevó a sequedad para obtener de manera cuantitativa el producto como un sólido amarillo. Rendimiento: 750 mg, 73 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para 4-Bn-^{Mes}H₂BIP:

Peso molar: 489.6 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 1.57 (s, 6H, Me-C=N), 1.88 (s, 6H, o-Me_{N-Ar}), 1.91 (s, 6H, o-Me_{N-Ar}), 2.15 (s, 6H, p-Me_{N-Ar}), 2.80 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂Ph), 3.68 (tt, 1H, ³J_{HH} = 7.2, 4.2 Hz, 4-CH_{Py}), 5.00 (dd, 2H, ³J_{HH} = 4.2, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 3-CH_{Py}), 6.75 (s, 4H, m-CH_{N-Ar}), 7.11 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, p-CH_{Ar})

Py-Bn), 7.16 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 7.21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 8.94 (s, 1H, NH).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 15.0 (Me-CN), 18.3 ($o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 21.0 ($p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 38.6 (4- CH_{Py}), 46.4 (CH_2Ph), 104.6 (3- CH_{Py}), 126.6 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 128.5 ($m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 128.8 ($m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 129.9 ($o\text{-CH}_{\text{Ar}}$, Py-Bn), 132.3 ($p\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 138.1 ($o\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 139.6 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 146.5 (2- C_{Py}), 151.8 (Me-C=N).
Falta $i\text{-C}_{\text{N-Ar}}$.

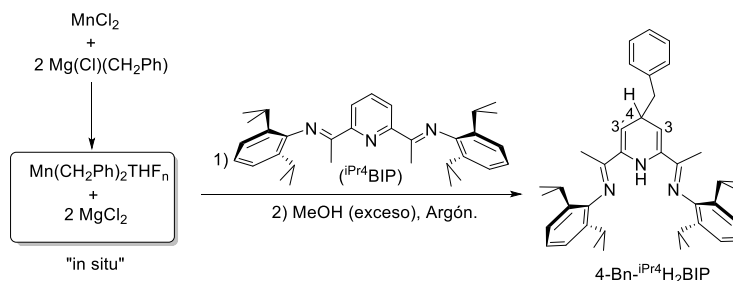
Datos analíticos y espectroscópicos para 4-Bn-Mes BIP:

Peso molar: 487.6 g.mol $^{-1}$.

^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 2.04 (s, 12H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.23 (s, 6H, $p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.24 (s, 6H, Me-C=N), 3.66 (s, 2H, CH_2Ph), 6.86 (s, 4H, $m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 6.92-7.07 (m, 5H, CH_{Ar} Py-Bn), 8.59 (s, 2H, 3- CH_{Py}).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 16.7 (Me-C=N), 18.3 ($o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 21.1 ($p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 41.9 (CH_2Ph), 123.2 (3- CH_{Py}), 125.4 ($o\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 126.9 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 129.1 ($m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 129.3 ($m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 129.4 ($o\text{-CH}_{\text{Ar}}$, Py-Bn), 132.3 ($p\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 139.6 (4- C_{Py}), 147.3 ($i\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 151.7 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 156.2 (2- C_{Py}), 167.4 (Me-C=N).

Procedimiento optimizado para la preparación de la dihidropiridina 4-Bn-ⁱPr⁴H₂BIP.



En una ampolla equipada con cierre de teflón J-Young, se suspendieron 277 mg de MnCl₂ (2.2 mmol) en 15 mL de THF. La suspensión resultante se activó en un baño de ultrasonidos durante 5 min y se enfrió a -60 °C. Sobre ésta se adicionaron 2.3 mL (4.6 mmol) de una disolución 2.0 M de Mg(Cl)CH₂Ph en THF. La suspensión resultante cambió inmediatamente de rosa pálido a marrón claro. Se mantiene la agitación a dicha temperatura durante 10 min, tras lo cual se le permite alcanzar la temperatura ambiente gradualmente, prolongando la agitación durante 60 min. Transcurrido este tiempo, el contenido de la ampolla, que se había transformado en una suspensión de color verde oscuro, fue transferida sobre una suspensión amarilla de 950 mg (1.97 mmol) de ⁱPr⁴BIP en 20 mL de tolueno, agitada a -60 °C. El color de la mezcla viró inmediatamente a marrón intenso. Después de 10 min, se retiró el baño y la mezcla se agitó 70 min a temperatura ambiente, formándose paulatinamente una disolución de color rojo-púrpura. A continuación, esta disolución se trató con un exceso de metanol (2.0 mL) anhidro bajo atmosfera de argón, resultando una disolución roja oscuro. Ésta fue evaporada bajo presión reducida durante 4 h, lo que nos permitió aislar un sólido rojizo oscuro aceitoso, el cual se extrajo con 20 mL de pentano y la suspensión resultante se decantó y filtró a través de un lecho de 0.5 cm de espesor de celita. La disolución resultante, de color amarillo anaranjado, fue

evaporada a sequedad, lo que permitió aislar 760 mg de un sólido amarillo. Este procedimiento de extracción y filtración se repitió sobre el sólido crudo restante, lo cual proporcionó 196 mg más de un producto del mismo aspecto que el anterior. Los espectros de RMN realizados a ambas fracciones son indistinguibles y corresponden al derivado 4-Bn-^{iPr}₄H₂BIP. Rendimiento combinado, 956 mg, 89 %.

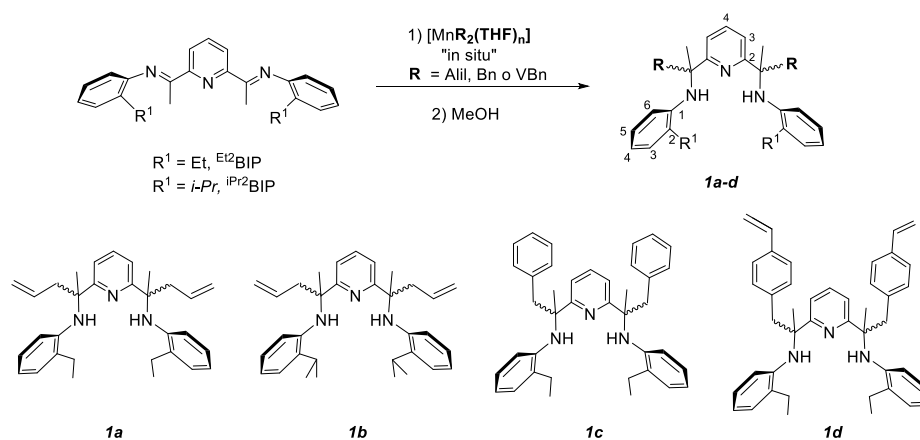
Datos espectroscópicos para 4-Bn-^{iPr}₄H₂BIP:

Peso molar: 573.87 g mol⁻¹

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): δ 1.07 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CHMeMe), 1.09 (d, 6 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CHMeMe), 1.10 (d, 6 H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CHMeMe), 1.14 (d, 6 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CHMeMe), 1.65 (s, 6H, Me-C=N), 2.78 (h, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CHMe₂), 2.79 (d, ³J_{HH} = 3.59 Hz, 2H, CH₂ Py-Bn), 3.75 (tt, 1H, ³J_{HH} = 7.4, 3.6 Hz, 4-CH_{Py}), 5.00 (dd, 2H, ³J_{HH} = 4.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 3-CH_{Py}), 7.11 – 7.14 (m, 8H, CH_{N-Ar} y Py-Bn), 7.21 (m, 3H, CH_{N-Ar} y Py-Bn), 8.87 (sa, 1H, NH_{Py}).

¹³C {¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 15.4 (Me-C=N), 22.9 (CHMeMe), 23.3 (CHMeMe), 28.7 (CHMe₂), 28.8 (CHMe₂), 38.5 (4-CH_{Py}), 46.3 (CH₂ Py-Bn), 104.6 (3-CH_{Py}), 123.4 (*m*-CH_{N-Ar}), 124.2 (*p*-CH_{N-Ar}), 126.4 (*p*-CH_{Ar}, Py-Bn), 128.6 (*m*-CH_{Ar}, Py-Bn), 129.7 (*o*-CH_{Ar}, Py-Bn), 136.2 (*o*-C_{N-Ar}), 136.3 (*o*-C_{N-Ar}), 137.5 (2-C_{Py}), 139.3 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 146.5 (*i*-C_{N-Ar}), 159.7 (Me-C=N).

III.3.2 Doble migración de alquilo



Síntesis del compuesto 1a. Se adicionaron 5 mL (5.0 mmol) de una disolución 1.0 M de $\text{Mg}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ en Et_2O a una fina suspensión (previamente tratada con ultrasonidos durante 30 min.) de 290 mg de MnCl_2 (2.32 mmol) en 20 mL de THF, agitada a -70°C . El color de la suspensión resultante cambió inmediatamente de rosa pálido a marrón claro. Después de 10 min, se retiró el baño y se continuó la agitación por 25 min a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual la suspensión de color marrón claro cambió a color marrón oscuro. Ésta se transfirió sobre otra de 686 mg del ligando Et^2BIP (1.9 mmol) en 20 mL de tolueno, agitada a -70°C . El color de la mezcla de reacción cambió inmediatamente a verde. El baño frío se retiró 10 min después, y se continuó la agitación durante 90 min a la temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color verde oscuro. A continuación, se adicionó metanol (5.0 mL), se eliminaron los componentes volátiles bajo presión reducida y el residuo se secó durante 5 h bajo vacío. Éste se trató después con 20 mL de hexano. La suspensión resultante se pasó por un filtró con celita y la fracción líquida se llevó a sequedad. Se

obtuvo el producto como un líquido viscoso de color beis. Rendimiento: 822 mg, 98%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 1a:

Peso molar: 453.7 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): Dos isómeros en proporción 2:1. Se marcan con * las señales solapadas y ** las coincidentes.

Isómero mayoritario: δ 1.24** (t, 6H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 1.78 (s, 6H, Me-CN_H), 2.52* (c, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH₂CH₃), 2.76* (m, 4H, CH₂-CH=CH₂), 4.51 (s, 2H, NH), 4.99** (sa, 2H, CH₂-CH=CH_H), 5.01** (sa, 2H, CH₂-CH=CH_H), 5.69** (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.36* (d, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6-CH_{NH-Ar}), 6.72** (t, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4-CH_{NH-Ar}), 6.91** (m, 2H, 5-CH_{NH-Ar}), 7.06** (t, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 4-CH_{Py}), 7.08** (d, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3-CH_{NH-Ar}), 7.22* (d, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3-CH_{Py}).

Isómero minoritario: δ 1.24** (t, 6H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 1.80 (s, 6H, Me-CN_H), 2.53* (c, 4H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.77* (m, 4H, CH₂-CH=CH₂), 4.56 (s, 2H, NH), 4.99** (sa, 2H, CH₂-CH=CH_H), 5.01** (sa, 2H, CH₂-CH=CH_H), 5.69** (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.34* (d, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6-CH_{NH-Ar}), 6.72** (t, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4-CH_{NH-Ar}), 6.91** (m, 2H, 5-CH_{NH-Ar}), 7.06** (t, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 4-CH_{Py}), 7.08** (d, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3-CH_{NH-Ar}), 7.22* (d, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C 125 MHz): dos isómeros en proporción 2:1. Se marcan con * las señales solapadas y ** las coincidentes. Para diferenciar señales muy próximas se ha tomado una segunda cifra decimal.

Isómero mayoritario: δ 13.55** (CH₂CH₃), 25.06** (Me-CN_H), 25.31** (CH₂CH₃), 47.55 (CH₂-CH=CH₂), 60.10** (Me-CN_H), 114.64* (6-CH_{NH-Ar}), 117.65* (4-CH_{NH-Ar}), 118.94* (CH₂-CH=CH₂), 119.03** (4-CH_{Py}), 126.67** (5-CH_{NH-Ar}), 128.84** (2-C_{NH-Ar}), 128.85** (3-CH_{NH-Ar}, solapada con 2-C_{NH-Ar}), 134.52* (CH₂-CH=CH₂), 137.04* (3-CH_{Py}), 143.52** (1-C_{NH-Ar}), 164.55** (2-C_{Py}).

Isómero minoritario: δ 13.55** (CH₂CH₃), 25.06** (Me-CN_H), 25.31** (CH₂CH₃), 47.81 (CH₂-CH=CH₂), 60.10** (Me-CN_H), 114.65* (6-CH_{NH-Ar}), 117.63* (4-CH_{NH-Ar}), 118.94* (CH₂-CH=CH₂), 119.03** (4-CH_{Py}), 126.67** (5-CH_{NH-Ar}), 128.84** (2-C_{NH-Ar}), 128.85** (3-CH_{NH-Ar}, solapada con 2-C_{NH-Ar}), 134.49* (CH₂-CH=CH₂), 137.05 (3-CH_{Py}), 143.52** (1-C_{NH-Ar}), 164.55** (2-C_{Py}).

IR (Nujol mull, cm⁻¹): 3439 m, (ν N-H, libre), 3369 cm⁻¹ (ν N-H, enlazado), 1638 m, 1606 f, 1585 f (ν C=N y C=C, piridina y arom.).

HR-MS (IE): m/z 454.3232 [M]⁺. Calculado para C₃₁H₄₀N₃: 454.3222.

ESI: MeOH, m/z 454.4, [M+H⁺], 479.3 [M+Na⁺], 492.3 [M+K⁺].

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₃₁H₃₉N₃: C, 82.07, H, 8.67, N, 9.26. Encontrado: C, 82.13, H, 8.47, N, 9.21.

Síntesis del compuesto 1b. Este compuesto se sintetizó siguiendo el mismo protocolo experimental descrito para el compuesto **1a**. En la primera etapa del proceso se generó el dialil manganeso partiendo de 193 mg de MnCl₂ (1.6 mmol) y 2.0 mL (4.0 mmol) de una disolución 2.0 M de Mg(Br)CH₂CH=CH₂ en Et₂O. Una vez preparada la disolución de [Mn(CH₂CH=CH₂)₂(THF)_n], ésta se hizo reaccionar con 557 mg (1.4 mmol) de ^{iPr}2BIP en 15 mL de THF agitada a - 70 °C. La mezcla se agitó 10 min a esta temperatura y durante 60 min más

a la temperatura ambiente. Seguidamente, a la disolución resultante, de color marrón-verdoso, se adicionó metanol (5.0 mL). Los componentes volátiles fueron eliminados a vacío, y tras ser extraído del crudo de reacción, y tratado como se describe en los anteriores procedimientos experimentales, se obtiene el producto como un aceite marrón. Rendimiento: 585 mg, 87%.

Datos analíticos y espectroscópicos para **1b**:

Peso molar: 481.7 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): Dos isómeros en proporción 1.5:1. Se marcan con * las señales solapadas y ** las coincidentes.

Isómero mayoritario: δ 1.28* (d, 12H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CHMe₂), 1.82 (s, 6H, Me-CNH), 2.78** (m, 4H, CH₂-CH=CH₂), 3.04* (h, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHMe₂), 4.62 (s, 2H, NH), 5.01** (d, 4H, ³J_{HH} = 12.4 Hz, CH₂-CH=CH₂), 5.71** (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.40* (d, 2H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6-CH_{NH-Ar}), 6.76** (t, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4-CH_{NH-Ar}), 6.90** (m, 2H, 5-CH_{NH-Ar}), 7.05** (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4-CH_{Py}), 7.19** (d, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3-CH_{NH-Ar}), 7.23* (d, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 3-CH_{Py}).

Isómero minoritario: δ 1.29* (d, 12H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CHMe₂), 1.80 (s, 6H, Me-CNH), 2.78** (m, 4H, CH₂-CH=CH₂), 3.02* (h, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHMe₂), 4.67 (s, 2H, NH), 5.01** (d, 4H, ³J_{HH} = 12.4 Hz, CH₂-CH=CH₂), 5.71** (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.37* (d, 2H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6-CH_{NH-Ar}), 6.76** (t, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4-CH_{NH-Ar}), 6.90** (m, 2H, 5-CH_{NH-Ar}), 7.05** (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4-CH_{Py}), 7.19** (d, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3-CH_{NH-Ar}), 7.22* (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C 125 MHz): Dos isómeros en proporción 1.5:1. Se marcan con * las señales solapadas y ** las coincidentes. Para diferenciar señales muy próximas se ha tomado una segunda cifra decimal.

Isómero mayoritario: δ 22.56* (CHMe₂), 24.94 (Me-CN_H), 27.99** (CHMe₂), 47.85 (CH₂-CH=CH₂), 59.88* (Me-CN_H), 114.89* (6-CH_{NH-Ar}), 117.60* (4-CH_{NH-Ar}), 118.86** (4-CH_{Py}), 119.13 (CH₂-CH=CH₂), 125.23 (3-CH_{NH-Ar}), 126.03** (5-CH_{NH-Ar}), 132.90* (2-C_{NH-Ar}), 134.33* (CH₂-CH=CH₂), 136.74* (3-CH_{Py}), 142.57** (1-C_{NH-Ar}), 164.32* (2-C_{Py}).

Isómero minoritario: δ 22.71* (CHMe₂), 25.21 (Me-CN_H), 27.99** (CHMe₂), 48.12 (CH₂-CH=CH₂), 58.91* (Me-CN_H), 114.87* (6-CH_{NH-Ar}), 117.58* (4-CH_{NH-Ar}), 118.86** (4-CH_{Py}), 118.95 (CH₂-CH=CH₂), 126.03** (5-CH_{NH-Ar}), 127.94 (oculta por la señal residual del disolvente, 3-CH_{NH-Ar}), 132.99* (2-C_{NH-Ar}), 134.29* (CH₂-CH=CH₂), 136.77* (3-CH_{Py}), 142.57** (1-C_{NH-Ar}), 164.38 (2-C_{Py}).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₃₃H₄₃N₃: C, 82.28, H, 9.00, N, 8.72. Encontrado: C, 82.20, H, 8.47, N, 9.21.

Síntesis del compuesto 1c. En primer lugar, se preparó una disolución de Mn(CH₂Ph)₂(THF)_n haciendo reaccionar 2.0 mL (1.8 mmol) de una disolución 0.9 M de Mg(Cl)CH₂Ph en Et₂O con una fina suspensión de 99 mg de MnCl₂ (0.8 mmol) en 20 mL de THF, agitada a - 70 °C. El baño frío se retiró 10 min después y se continuó la agitación por 60 min a la temperatura ambiente. Dicha disolución, de color verde, se transfirió sobre otra de 228 mg (0.62 mmol) del compuesto ^{EI2}BIP en 15 mL de tolueno, agitada a - 70 °C. Inmediatamente se formó una suspensión de color marrón. El baño frío se mantuvo durante 10 min y se dejó agitar 90 min más a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el color de la disolución resultante viró a morado. Ésta fue tratada con 5 mL de metanol, los componentes volátiles fueron eliminados bajo presión reducida y el crudo de reacción fue tratado siguiendo el protocolo experimental descrito para la síntesis del compuesto **1a**. Se obtuvo el producto como un aceite de color amarillo. Rendimiento: 296 mg, 86%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 1c:

Peso molar: 553.8 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): Dos isómeros en proporción 1.2:1. Se marcan con * las señales solapadas y ** las coincidentes.

Isómero mayoritario: δ 1.19** (m, 6H, CH₂CH₃), 1.71** (s, 6H, Me-CNH), 2.49** (m, 4H, CH₂CH₃), 3.32** (d, 2H, ³J_{HH} = 13.3 Hz, CHHPh), 3.41* (d, 2H, ³J_{HH} = 13.3 Hz, CHHPh), 4.56 (s, 2H, Me-CNH), 6.19* (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6-CH_{NH-Ar}), 6.61** (t, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4-CH_{NH-Ar}), 6.88** (m, 6H, 5-CH_{NH-Ar}, o-CH_{Ar} Bn), 7.06** (m, 2H, 3-CH_{NH-Ar}), 7.20** (m, 6H, m- y p-CH_{Ar} Bn), 7.31** (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3-CH_{Py}), 7.53** (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4-CH_{Py}).

Isómero minoritario: δ 1.19** (m, 6H, CH₂CH₃), 1.71** (s, 6H, Me-CNH), 2.49** (m, 4H, CH₂CH₃), 3.32** (d, 2H, ³J_{HH} = 13.3 Hz, CHHPh), 3.44* (d, 2H, ³J_{HH} = 13.3 Hz, CHHPh), 4.59 (s, 2H, Me-CNH), 6.20* (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6-CH_{NH-Ar}), 6.61** (t, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4-CH_{NH-Ar}), 6.88** (m, 6H, 5-CH_{NH-Ar}, o-CH_{Ar} Bn), 7.06** (m, 2H, 3-CH_{NH-Ar}), 7.20** (m, 6H, m- y p-CH_{Ar} Bn), 7.31** (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3-CH_{Py}), 7.53** (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C 125 MHz): Dos isómeros en proporción 1.2:1. Se marcan con * las señales solapadas y ** las coincidentes. Para diferenciar señales muy próximas se ha tomado una segunda cifra decimal.

Isómero mayoritario: δ 13.48** (CH₂CH₃), 25.14** (Me-CNH), 26.35 (CH₂CH₃), 47.14 (CH₂Ph), 60.88** (Me-CNH), 114.54* (6-CH_{NH-Ar}), 117.21** (4-CH_{NH-Ar}), 119.70** (3-CH_{Py}), 126.53* (o-CH_{Ar} Bn), 126.99* (5-CH_{NH-Ar}), 128.41** (m-CH_{Ar} Bn), 128.88** (p-CH_{Ar} Bn), 131.19* (3-C_{NH-Ar}), 136.93** (2-C_{NH-Ar}), 137.27** (4-CH_{Py}), 137.61** (i-C_{Ar} Bn), 143.42** (1-C_{NH-Ar}), 163.83** (2-C_{Py}).

Isómero minoritario: δ 13.48** (CH₂CH₃), 25.14** (Me-CNH), 26.48 (CH₂CH₃), 47.00 (CH₂Ph), 60.88** (Me-CNH), 114.51* (6-CH_{NH-Ar}), 117.21** (4-CH_{NH-Ar}), 119.70** (3-CH_{Py}), 126.51* (o-CH_{Ar} Bn), 126.96* (5-CH_{NH-Ar}), 128.41** (m-CH_{Ar} Bn), 128.88** (p-CH_{Ar} Bn), 131.17* (3-C_{NH-Ar}), 136.93** (2-C_{NH-Ar}), 137.27** (4-CH_{Py}), 137.61** (i-C_{Ar} Bn), 143.42** (1-C_{NH-Ar}), 163.83** (2-C_{Py}).

IR (Nujol, cm⁻¹): 3394 m (v N-H, libre), 3360 cm⁻¹ (v N-H, enlazado), 1605 f, 1585 f (v C=N y C=C, piridina y arom.).

ESI-MS: metanol, m/z 553.5 [M+H⁺], 576.6 [M+Na⁺].

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₃₉H₄₃N₃: C, 84.59, H, 7.83, N, 7.59 Encontrado: C, 84.79, H, 7.74, N, 7.59.

Síntesis del compuesto 1d. Este compuesto se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para la síntesis de **1a**. En primer lugar se generó el intermedio organometálico [Mn(CH₂(C₆H₄)CH=CH₂)₂THF_n]: Sobre una suspensión de 289 mg (2.3 mmol) de MnCl₂ en 20 mL de THF, agitada a -70 °C, se añaden 7.0 mL (4.9 mmol) de una disolución 0.7 M de Mg(Br)CH₂(C₆H₄)-p-CH=CH₂ en Et₂O. Tras agitar 10 min se retiró el baño y se permitió a la mezcla alcanzar temperatura ambiente y se continuó la agitación durante 50 min. A continuación, la mezcla resultante, de color rojo, (que contiene el reactivo organometálico de Mn) se adicionó a una disolución enfriada a -70 °C de 836 mg (2.1 mmol) del compuesto ^{E12}BIP en 30 mL de tolueno. Tras retirar el baño refrigerante y agitar 90 min a la temperatura ambiente se obtuvo una disolución de color violeta, la cual fue tratada con metanol (5 mL). Los componentes volátiles de la disolución resultante se eliminaron bajo presión reducida y el crudo de reacción se trató de igual forma que el del procedimiento para la síntesis de **1a**. El producto se obtuvo como un aceite de color amarillo. Rendimiento: 930 mg, 83%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 1d:

Peso molar: 605.9 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): Mezcla de varios isómeros, se indican grupos de señales. δ 1.11-1.17 (6H, CH₂CH₃), 1.66-1.72 (6H, Me-CNH), 2.38-2.47 (4H, CH₂CH₃), 3.23-3.58 (4H, CH₂ VBn), 4.54-4.63 (2H, NH), 4.98-5.13 (2H, CH=CHH VBn), 5.48-5.66 (2H, CH=CHH VBn), 6.45-6.62 (4H, 6-CH_{NH-Ar}, -CH=CH₂ VBn), 6.74-6.85 (10H, 4-CH_{NH-Ar}, CH_{Ar} VBn), 6.94-7.25 (7H, 3,5-CH_{NH-Ar}, CH_{Py}).

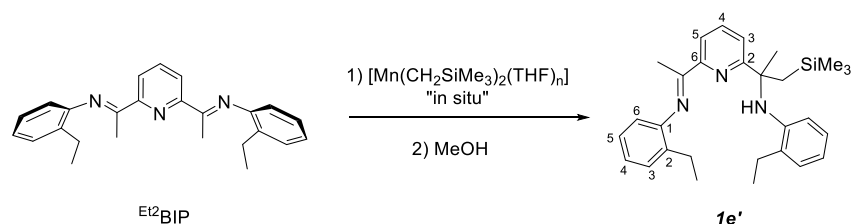
¹³C{¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C, 125 MHz): Mezcla de varios isómeros, se indican grupos de señales. δ 12.9, 13.0 (CH₂CH₃), 24.6, 24.8 (CH₂CH₃), 26.2, 27.1 (Me-CNH), 44.7, 46.2 (CH₂ VBn), 60.6-60.8 (Me-CNH), 112.0-132.0 (CH_{NH-Ar}, CH_{Py}, CH_{Ar} VBn), 135.5-138.3 (4-CH_{Py}), 143.1-143.3 (1-C_{NH-Ar}), 163.6-163.9 (2-C_{Py}). Faltan señales, pero es un espectro difícil, con mezclas de isómeros.

IR (Nujol, cm⁻¹): 3438 m, (ν N-H, libre), 3374 cm⁻¹ (ν N-H, enlazado), 1636 m 1605 f, 1584 f (ν C=N y C=C, piridina y arom.).

HR-MS (IE): m/z 606.3873 ([M+H]⁺). Calculado para C₄₃H₄₈N₃: 606.3848.

ESI-MS: metanol, m/z: 606.4, [M+H]⁺, 628.4 [M+Na]⁺, 644.3 [M+K]⁺.

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₄₃H₄₇N₃: C, 85.24, H, 7.82, N, 6.94. Encontrado: C, 85.33, H, 8.11, N, 6.76.

Síntesis del compuesto **1e'**

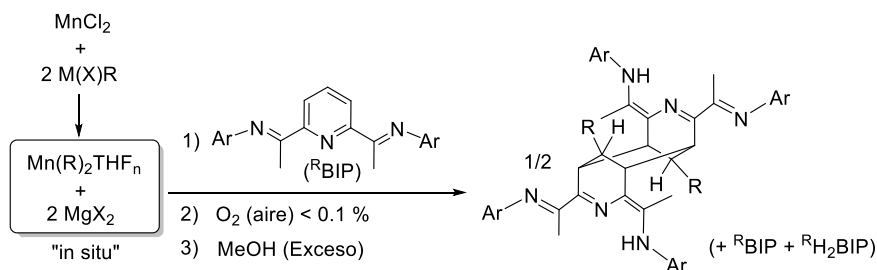
Se sigue un procedimiento análogo al empleado en las preparaciones de los compuestos de tipo **1**: En primer lugar se generó el reactivo $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n]$. Para ello, se activó una suspensión de 307 mg de MnCl_2 (2.5 mmol) en 30 mL de THF en el baño de ultrasonidos durante 30 min. A continuación se enfrió a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y, con agitación magnética, se le añadieron 4.5 mL (5.2 mmol) de una disolución 1.14 M de $\text{Mg}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ en Et_2O . Tras agitar la mezcla durante 10 min, se retiró el baño refrigerante y se continuó la agitación durante 50 min. La mezcla resultante, de color anaranjado, se transfirió sobre una disolución agitada a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ del compuesto **Et²BIP** (795 mg, 2.15 mmol) en 15 mL de tolueno. Tras agitar durante durante 17 h a la temperatura ambiente, se tomó una alícuota de 5 mL, la cual se trató con metanol (2 mL), y se llevó a sequedad. El residuo se extrajo con 5 mL de hexano, se filtró y se tomó una alícuota, se preparó una muestra en C_6D_6 para registrar su espectro de RMN de ^1H . El espectro indicó que contenía una mezcla de **1e'** y **Et²BIP** en proporción 0.8:1. El resto de la disolución se colocó en una ampolla con llave de teflón J-Young y se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$, tomando muestras a lo largo del tiempo, las cuales se trataron con metanol y su contenido se analizó por RMN de ^1H . Las muestras contenían mezclas **1e'** y **Et²BIP** en las siguientes proporciones: 5h, 0.9:1; 2 días, 1.5:1; 5 días, 3:1; 23 días, 10:1.

Datos analíticos y espectroscópicos para 1e'**Peso molar:** 457.3

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): δ 0.17 (s, 9 H, SiMe₃), 1.11 (t, 3 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 1.24 (t, 3 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 1.44 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.5 Hz, CHH-SiMe₃), 1.58 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.5 Hz, CHH-SiMe₃), 1.90 (s, 3 H, Me-CN), 2.34 (s, 3 H, Me-C=N), 2.49 – 2.59 (m, 4 H, CH₂CH₃), 4.84 (s, 1 H, NH), 6.41 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.9 Hz CH_{Ar} (anillo A)), 6.61 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.6 Hz CH_{Ar} (anillo B)), 6.70 (t, 1 H, ³J_{HH} = 7.2 Hz CH_{Ar} (anillo A)), 6.81 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz CH_{Ar} (anillo B)), 6.89 (t, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz CH_{Ar} (anillo A)), 7.01 (t, 1 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz CH_{Ar} (anillo B)), 7.09 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz CH_{Ar} (anillo A)), 7.17 (oculta por el disolvente, CH_{Ar} (anillo B)), 7.18 (t, 1 H, ³J_{HH} = 7.6 Hz 4-CH_{Py}), 7.35 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 3-CH_{Py}), 8.32 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 5-CH_{Py}).

ESI-MS: metanol, m/z 392.3 (^{E12}BIP, [M+H⁺]), 480.4 (1'e, [M+H⁺]).

III.3.3 Dimerización de los ligandos BIP. Síntesis de nuevos complejos bimetalicos



R	BIP	Dímero	Formación selectiva
Alilo	ⁱ Pr ⁴ BIP	(4-alil- ⁱ Pr ⁴ H ₂ BIP) ₂	No
Bn	ⁱ Pr ⁴ BIP	(4-Bn- ⁱ Pr ⁴ H ₂ BIP) ₂	No

Alilación en C4 de ^{iPr}BIP y Dimerización. Formación de (4-alil-^{iPr}H₂BIP)₂

A una suspensión de 150 mg (1.2 mmol) de MnCl₂ en 15 mL de THF a -70 °C se adicionó lentamente 1.8 mL de una disolución 1.4 M de Mg(Br)Alilo en Et₂O (2.5 mmol). La mezcla cambió inmediatamente de rosa tenue a marrón pálido, posteriormente, después de 10 minutos se retiró el baño frío y se dejó bajo agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente. Tras agitar 20 min a dicha temperatura se obtuvo una mezcla homogénea (sin sólidos suspendidos) y de color marrón rojizo. La disolución resultante fue transferida vía cánula a una suspensión amarilla de ^{iPr}BIP (508 mg, 1.05 mmol) en 20 mL de THF a -60 °C. Una vez finalizada la adición, 0.20 mL de aire "húmedo" fue inyectado al matraz Schlenk a través de una jeringa, que dio lugar a una suspensión de color marrón que evolucionó a morado en tan solo 10 min de agitación a -60 °C, seguidamente, se retiró el baño y se agitó durante 90 min más. La disolución resultante de color morado oscuro se trató con un exceso de metanol seco (5 mL), los volátiles fueron eliminados bajo presión reducida para dar como resultado un residuo aceitoso de color marrón. Los productos orgánicos fueron aislados del residuo tras extraer con pentano (3 x 30 mL), filtrar a través de abundante celita y llevar a sequedad para obtener un producto aceitoso de color amarillo intenso (380 mg, 69 %). El espectro de RMN ¹H mostró señales características de tres compuestos alquilados en la posición 4 del anillo de piridina y de ligando ^{iPr}BIP inalterado. La proporción estequiométrica aproximada para los compuestos 4-Allyl-^{iPr}H₂BIP, 4-Allyl-^{iPr}BIP, ^{iPr}BIP y (4-Allyl-^{iPr}H₂BIP)₂ es 3.5:1:3:1.5 respectivamente.

Datos analíticos y espectroscópicos para (4-alil-^{iPr}H₂BIP)₂:

Peso molar: 1046.8 g.mol⁻¹.

¹H NMR (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 1.11-1.21 (sa, 24H, CHMe₂), 1.99 (s, 6H, MeC=N), 2.09 (sa, 4H, CH₂-CH=CH₂), 2.33 (s, 6H, MeC=N), 2.92 (m, 4H

$CHMe_2$) 3.00 (m, 4H $CHMe_2$) 3.35, (sa, 2H, 3- CH_{Py}), 3.47 (m, 4H $CHMe_2$) 3.54 (m, 4H $CHMe_2$) 3.96 (sa, 2H, 3- CH_{Py}), 5.04-5.11 (m, 4H, $CH_2-CH=CH_2$), 5.70-6.00 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 7.00-7.17 (varias señales solapadas, CH_{Ar}), 7.83 (sa, N-H). Las señales de los hidrógenos 4- CH_{Py} no pudieron ser asignadas.

MS(ESI) ($C_{72}H_{98}N_6$: 1046.79): m/z 1047.80 ($[M+H]^+$)

Bencilación en C4 de iPr^4BIP y Dimerización. Formación de (4-Bn- iPr^4H_2BIP)₂

Una suspensión de 150 mg de $MnCl_2$ (1.2 mmol) en 15 mL de THF se enfrió a $-70\text{ }^\circ C$ y se le añadió lentamente 2.5 mL de una disolución 1 M de $Mg(Cl)CH_2Ph$ (2.5 mmol) en Et_2O . La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación magnética a la temperatura de mezclado durante 10 min, tiempo después del cual se dejó que alcanzase paulatinamente la temperatura ambiente. El resultado, después de mantener la mezcla bajo agitación magnética durante 30 minutos, fue una suspensión verde pálido. A continuación, esta suspensión fue transferida vía cánula a otra fina suspensión amarilla de iPr^4BIP (500 mg, 1.03 mmol) en 30 mL de THF a $-60\text{ }^\circ C$. Una vez finalizada la adición, se inyectó con una jeringa 0.2 mL de aire "húmedo" en el matraz de reacción. El color de la mezcla final pasó de marrón oscuro a púrpura en menos de 10 min, aun a $-60\text{ }^\circ C$. La mezcla de reacción se dejó que alcanzase la temperatura ambiente lentamente y desde ese momento se mantuvo durante 90 min más bajo agitación magnética. La disolución púrpura oscura obtenida fue tratada con un exceso de metanol (5 mL), lo que produjo un cambio de color a rojo que poco a poco fue evolucionando a naranja. A continuación el contenido del matraz se evaporó a presión reducida obteniéndose un sólido-aceitoso marrón, cuyo residuo orgánico fue extraído en hexano (3 x 40 mL) y filtrado a través de celita. Finalmente, la disolución amarilla cristalina resultante se evaporó a presión

reducida, obteniéndose un aceite naranja oscuro (399 mg, 69.5 %). El espectro de RMN de ^1H del crudo orgánico resultado del proceso permite identificar señales de 4 compuestos: $^{\text{iPr}^4}\text{BIP}$, $4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{H}_2\text{BIP}$, $^{12\text{a}} 4\text{-(PhCH}_2\text{)-}^{\text{iPr}^4}\text{BIP}$ $^{12\text{a}}$ y $(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{H}_2\text{BIP})_2$ en una relación aproximada de 0.7:1:3.8:3, respectivamente. Alguna de las señales atribuidas al compuesto nuevo, el dímero $(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{H}_2\text{BIP})_2$, se solapan con las de los productos conocidos. Al margen de ellas, muchas otras pueden ser asignadas.

Datos analíticos y espectroscópicos para $(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{H}_2\text{BIP})_2$:

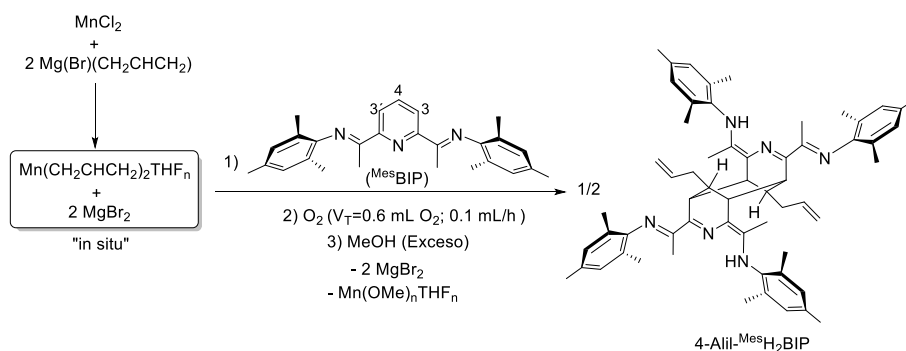
Peso molar: $1146.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 25°C , 400 MHz): δ 1.12-1.29 (varios singles anchos y solapados, 24H, CHMe_2), 1.68 (s, 6H, MeC=N), 1.90 (s, 6H, MeC=N), 2.46 (m, 4H CHMe_2) 2.58 (m, 4H CHMe_2) 2.72, (sa, 2H, 3- CH_{Py}), 3.34 (m, 4H CHMe_2) 3.51 (m, 4H CHMe_2) 3.76 (sa, 2H, 3- CH_{Py}), 6.95-7.15 (varias señales solapadas CH_{Ar}), 7.56 (sa, N-H). Las señales de H pertenecientes a los grupos 4- CH_{Py} y $\text{PhCH}_{2\text{Py}}$ no pudieron ser asignadas.

MS(ESI) ($\text{C}_{80}\text{H}_{102}\text{N}_6$: 1146.8166): m/z 1147.8276 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Los intentos resolución de esta mezcla resultaron infructuosos. Una muestra (150 mg) del producto se disolvió en hexano (20 mL), se filtró y se dejó evaporar lentamente. Al cabo de 16 h, parte del disolvente se había evaporado y se había formados unos cristales adecuados para un estudio de difracción de rayos X, cuya resolución demostró la formación del dímero $(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{H}_2\text{BIP})_2$.

Síntesis del dímero (4-Alil-^{Mes}H₂BIP)₂.



Una suspensión de 298 mg (2.4 mmol) de MnCl₂ en 15 mL de THF se agitó a la temperatura ambiente durante 18 h. Transcurrido este tiempo la suspensión de MnCl₂ se enfrió a - 70 °C y se adicionaron lentamente 3.5 mL (4.9 mmol) de una disolución 1.4 M de Mg(Br)CH₂CH=CH₂ en Et₂O. La mezcla de reacción se agitó durante 10 min a dicha temperatura. A continuación se retiró el baño y se mantuvo bajo agitación durante 20 min más a la temperatura ambiente, con lo que resulta una disolución de color marrón. La mezcla obtenida se adicionó sobre una disolución amarilla de 873 mg (2.2 mmol) del compuesto ^{Mes}BIP en 30 mL de THF agitada a - 70 °C. La suspensión resultante tornó a una coloración marrón oscura de forma instantánea. Se agitó durante 10 min en frío y 70 min más a la temperatura ambiente, resultando una disolución azul-morado oscuro. Seguidamente, se adicionaron 0.1 mL de oxígeno seco en intervalos de 1h (0.1 mL/h de O₂, V_T=0.6 mL) el cual se había almacenado sobre P₂O₅ durante varios días. Se continuó la agitación durante 22 h, durante las cuales el color viró lentamente a una tonalidad vino tinto (rojo oscuro). A continuación, se adicionó metanol (5 mL) y después de 5 min de agitación se eliminaron los compuestos volátiles bajo presión reducida, obteniéndose un aceite que fue extraído con pentano (3 x 20 mL) y filtrado por celita. La disolución resultante se llevó a

sequedad para obtener el producto como un sólido de color amarillo.
Rendimiento: 553 mg, 80%.

Datos analíticos y espectroscópicos para (4-Alil-MesH₂BIP)₂:

Peso molar: 879.3 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz), Espectro complejo, a continuación se describen los intervalos donde aparecen las señales agrupadas por tipos: δ 1.90-2.40 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂), 2.00-2.40 (m 2H, 4-CH_{Py}), 1.80-2.50 (m, 48H, Me, mesitilo e imina, múltiples señales), 3.32, 3.40, 3.56, 3.65, 4.07, 4.28 (s, intensidad total 4H, 3-CH_{Py}), 4.30-5.30 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂), 5.50-6.00 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.30-6.92 (múltiples señales CH_{Ar}), 7.59 (sa, N-H).

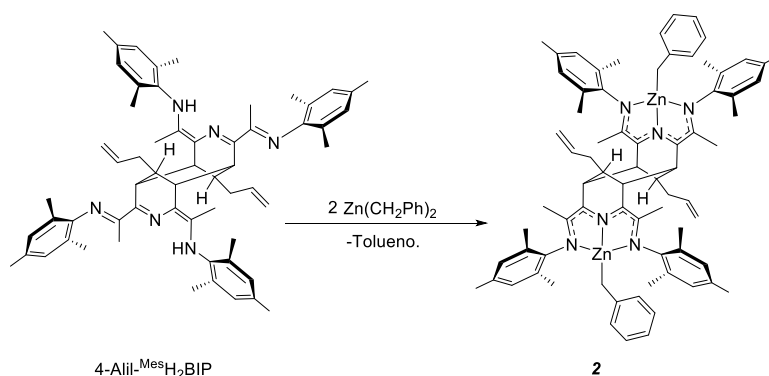
¹³C {1H}-RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): Espectro muy complejo, a continuación se relacionan los intervalos en los que aparecen las señales más destacadas, agrupadas por tipos: δ 12.0 – 15.3 (Me-C=N), 17.0 – 21.0 (o-Me_{N-Ar}), 30.6 – 32.0 (p-Me_{N-Ar}), 37.2 – 37.8 (CH₂, Py-CH₂CH=CH₂), 37.9 – 42.0 (3-CH_{Py}), 114.0 – 138.0 (CH_{Ar}), 145.7 – 148.7 (i-C_{NH-Ar}), 151.9 – 156.1 (i-C_{N-Ar}), 162.5 – 168.4 (2-C_{Py} y MeC=N).

MS(ESI): *m/z* 879.7 ([M+H]⁺)

HR-MS(IE): *m/z* 879.6075 ([M+H]⁺)

Calculado para C₆₀H₇₅N₆: 879.6053

Síntesis del complejo 2.



Sobre una disolución de 130 mg (0.52 mmol) de Zn(CH₂Ph)₂ en 10 mL de tolueno agitada a - 40 °C, se adicionó gota a gota una disolución de 200 mg (0.22 mmol) del dímero (4-Alil-Mes^sH₂BIP)₂ en 5 mL de tolueno. La mezcla de reacción cambió inmediatamente de amarillo a rojo-anaranjado. La disolución resultante se agitó durante 10 min a - 40 °C y 16 h a la temperatura ambiente. La mezcla fue evaporada bajo presión reducida y el residuo obtenido se disolvió en 15 mL de hexano A continuación, la disolución se filtró y concentró a 2/3 del volumen inicial y se enfrió en ausencia de luz a - 20 °C. Después de 4 días se obtuvo un producto anaranjado que se filtró y secó bajo vacío. Rendimiento: 190 mg, 73%.

Con objeto de confirmar la identidad de este compuesto se llevó a cabo la metanólisis de una pequeña muestra. La fracción orgánica se separó de las sales inorgánicas siguiendo un protocolo estándar y se analizó por espectrometría de masas ESI, usando MeOH como disolvente. El espectro presentó una única señal a m/z 879.8, correspondiente al dímero (4-Alil-Mes^sH₂BIP)₂ (M+H⁺).

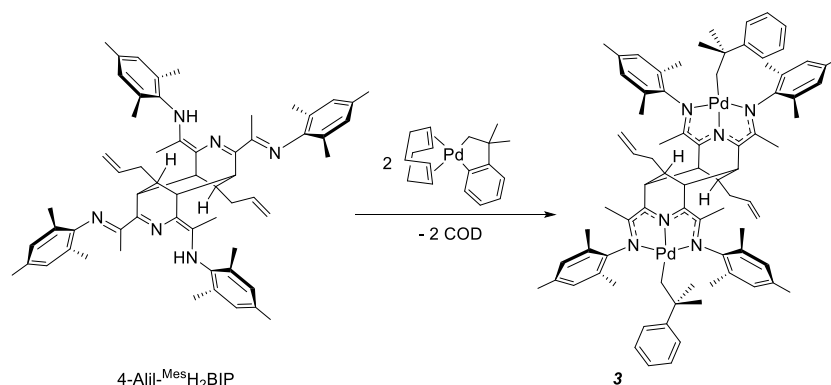
Datos analíticos y espectroscópicos para 2:

Peso molar: 1190.3 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 1.64 (m, 2H, 4-CH_{Py}), 1.72 (s, 16H, Me-C=N, CH₂-CH=CH₂), 1.95 (s, 4H, CH₂ Zn-Bn), 2.07, 2.08 (s, 24H, o-Me_{N-Ar}), 2.26 (s, 12H, p-Me_{N-Ar}), 2.79 (sa, 4H, 3-CH_{Py}), 4.91 (s, 2H, CH₂-CH=CHH), 4.94 (d, 2H, ³J_{HH} = 5.0 Hz, CH₂-CH=CHH), 5.66 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.17 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, o-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.79 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, p-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.86 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4H, m-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.87 (s, 4H, m-CH_{N-Ar}), 6.88 (s, 4H, m-CH_{N-Ar}).

¹³C {¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 15.4 (Me-C=N), 18.4, 18.7 (o-Me_{N-Ar}), 19.9 (CH₂ Zn-Bn), 21.0 (p-Me N-Arilo), 30.2 (4-CH_{Py}), 37.7 (CH₂-CH=CH₂), 44.0 (3-CH_{Py}), 116.2 (CH₂-CH=CH₂), 120.4 (p-CH_{Ar} Zn-Bn), 124.3 (2-C_{Py}), 126.9 (m-CH_{Ar} Zn-Bn), 127.7 (o-CH_{Ar} Zn-Bn, parcialmente oculto por C₆D₆), 129.4 (m-CH_{N-Ar}), 129.7, 131.4 (o, o'-C_{N-Ar}), 133.7 (p-C_{N-Ar}), 137.3 (CH₂-CH=CH₂), 145.5 (i-C_{N-Ar}), 148.4 (i-C_{Ar} Zn-Bn), 164.2 (Me-C=N).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₇₄H₈₆N₆Zn₂: C 74.67, H 7.28, N 7.06. Encontrado: C 74.77, H 7.92, N 7.33.

Síntesis del compuesto 3.

Sobre una mezcla de 279 mg (0.74 mmol) del metalacido $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{COD})$ y 320 mg (0.36 mmol) del dímero $(4\text{-Alil-MesH}_2\text{BIP})_2$ se añadieron 30 mL de éter y la disolución resultante se agitó vigorosamente durante 4 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se retiró de la disolución una alícuota (2 mL) y se transfirió a una ampolla previamente seca y desoxigenada, con una llave de teflón J-Young. Tras llevar a sequedad la disolución, se obtuvo un residuo aceitoso de color verde que se redisolvió en CD_2Cl_2 y se analizó por espectroscopia de RMN ^1H . El espectro resultante mostró las señales características para el compuesto **3**. El resto de la disolución fue evaporada y el residuo obtenido se secó durante 5 h bajo vacío. Éste se redisolvió en 10 mL de hexano, se filtró y se concentró a 2/3 del volumen inicial. Tras enfriar la disolución a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h, se observó la aparición de cristales cúbicos de color verde. Las aguas madres se separaron filtrando a través de una cánula y los cristales obtenidos se lavaron varias veces con una mezcla de éter-hexano (1:10) a $-25\text{ }^\circ\text{C}$, y se secaron bajo vacío. Rendimiento: 280 mg, 57%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 3:

Peso molar: 1356.5 g.mol⁻¹.

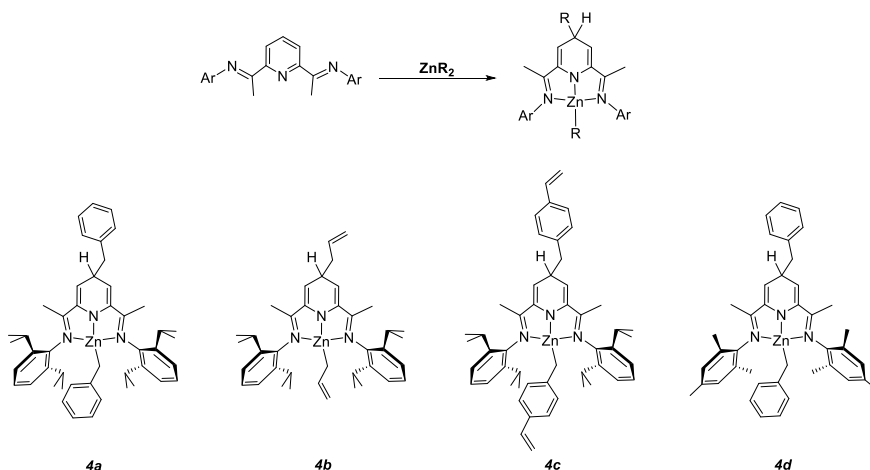
¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz) δ 0.32 (s, 4H, CH₂ Pd-R), 0.66 (s, 12H, CMe₂ Pd-R), 1.55 (s, 12H, Me-C=N), 1.98-2.01 (sa, 6H, 4-CH_{Py}, CH₂-CH=CH₂), 2.28, 2.29 (s, 24H, o-Me_{N-Ar}), 2.33 (s, 12H, p-Me_{N-Ar}), 2.36 (s, 4H, 3-CH_{Py}), 5.10 (dd, 2H, ³J_{HH} = 10.1, ²J_{HH} = 2.1 Hz, CH₂-CH=CHH), 5.21 (dd, 2H, ³J_{HH} = 16.8, ²J_{HH} = 2.1 Hz, CH₂-CH=CHH), 5.95 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 6.39 (d, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, o-CH_{Ar} Pd-R), 6.83-6.91 (m, 14H, CH_{N-Ar}, CH_{Ar} Pd-R).

¹³C {¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz) δ 15.9 (Me-C=N), 18.7, 18.9 (o-Me_{N-Ar}), 21.0 (p-Me_{N-Ar}), 29.9 (4-CH_{Py}), 30.2 (CMe₂ Pd-R), 37.6 (CH₂-CH=CH₂), 39.4 (CH₂ Pd-R), 41.6 (CMe₂ Pd-R), 42.9 (3-CH_{Py}), 116.3 (CH₂-CH=CH₂), 124.0 (p-CH_{Ar} Pd-R), 125.2 (m-CH_{Ar} Pd-R), 127.5 (o-CH_{Ar} Pd-R), 128.9 (m-CH_{N-Ar}), 131.9, 132.0 (o-C_{N-Ar}), 134.4 (p-C_{N-Ar}), 137.9 (CH₂-CH=CH₂), 144.3 (i-C_{N-Ar}), 155.0 (i-C_{Ar} Pd-R), 175.1 (Me-C=N). Faltan 2-C_{Py}

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₈₀H₉₈N₆Pd₂: C 70.83, H 7.28, N 6.28. Encontrado: C 70.91, H 7.47, N 5.92

III.4 Reacciones de los ligandos BIP con reactivos diorganocíncicos y diorganomagnesianos.

III.4.1 Reacciones de los ligandos BIP con dialquilos de cinc



Síntesis del compuesto 4a.

Método A: Se preparó una disolución de dibencil cinc $Zn(CH_2Ph)_2$ adicionando 6.0 mL (4.8 mmol) de una disolución de $Mg(Cl)CH_2Ph$ 0.8 M en éter dietílico a otra de 315 mg (2.31 mmol) de $ZnCl_2$ en 15 mL de THF agitada a $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Se observó la formación de una suspensión blanca. Tras 10 min de agitación se retiró el baño refrigerante y se continuó la agitación hasta obtener una disolución transparente. La mezcla resultante se transfirió sobre una suspensión de 895 mg (1.9 mmol) del ligando iPr^4 BIP en 15 mL de tolueno agitada a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, produciéndose de inmediato un cambio de color de amarillo a morado. Se observó que el material sólido que permanece en suspensión desaparece paulatinamente. Después de agitar la mezcla vigorosamente durante 10 min se retiró el baño frío y se continuó la agitación

a la temperatura ambiente durante 24 h más. Después, se evaporaron los disolventes bajo presión reducida y el residuo resultante se extrajo con 2 x 15 mL de hexano. La suspensión resultante se filtró a través de un filtro de celita. La disolución, de color azul intenso, se concentró a 2/3 del volumen inicial y tras enfriar a - 20 °C durante 24 h, precipitó un sólido cristalino de color azul. Una vez separado del disolvente, el producto se secó bajo vacío. Rendimiento: 805 mg, 59%.

Método B: En la cámara seca, se adicionó lentamente una disolución de 147 mg (0.6 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ en 5 mL de THF a una suspensión de 262 mg (0.5 mmol) del ligando $^{\text{iPr}_4}\text{BIP}$ en 10 mL de THF enfriada a - 20 °C en una ampolla con llave de teflón J. Young. La coloración de la mezcla cambió inmediatamente de amarillo a marrón oscuro. Después de agitar 5 min a la temperatura ambiente se observó un nuevo cambio de color a azul, y que apenas permanecían sólidos en suspensión. A continuación la ampolla que contiene la mezcla de reacción se saca de la cámara seca y se continúa la agitación durante 16 h a la temperatura ambiente. Se evaporó la disolución y el residuo sólido se extrajo con 20 mL de hexano, se concentró a 2/3 del volumen inicial y se enfrió a - 20 °C durante dos días. En estas condiciones el compuesto **4a** precipitó como un sólido microcristalino de color azul, que se separó por filtración y se secó bajo vacío. Rendimiento: 197 mg, 49%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 4a:

Peso molar: 729.4 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD_2Cl_2 , 23 °C, 400 MHz): δ 0.84 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe), 1.02 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHMeMe), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CHMeMe), 1.15 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CHMeMe), 1.52 (s, 2H, CH_2 Zn-Bn), 1.99 (s, 6H, Me-CN), 2.51 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CHMe₂), 2.69 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CHMe₂), 2.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH_2 Py-Bn), 3.76 (m, 1H, 4-CH_{Py}), 5.31

(diclorometano residual y 2H, 3- CH_{Py}), 5.59 (d, 2H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $o-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 6.41 (m, 3H, m y $p-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 7.40 - 7.06 (m, 11H, CH_{N-Ar} y CH_{Ar} Py-Bn). 1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 500 MHz): δ 0.95 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, CHMeMe), 0.97 (d, 6H $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, CHMeMe), 1.01 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.12 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.72 (s, 6H, Me-CN), 1.98 (s, 2H, CH_2 Zn-Bn), 2.59 (h, 2H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHMe_2$), 2.76 (h, 2H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHMe_2$), 2.87 (d, 2H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, CH_2 Py-Bn), 3.89 (m, 1H, 4- CH_{Py}), 5.20 (d, 2H, $^3J_{HH} = 4.5$ Hz, 3- CH_{Py}), 6.00 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $o-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 6.66 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $p-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 7.07-7.23 (m, 5H, CH_{Ar} Py-Bn), 7.12 - 7.17 (m, 6H, CH_{N-Ar}), 7.50 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $m-CH_{Ar}$ Zn-Bn),.

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN (C_6D_6 , 25 °C, 125 MHz): δ 16.4 (Me-CN), 19.2 (CH_2 Zn-Bn), 23.4, 23.6, 24.1, 24.4 ($CHMe_2$), 28.9 (dos señales superpuestas, $CHMe_2$), 39.5 (4- CH_{Py}), 46.8 (CH_2 Py-Bn), 106.4 (3- CH_{Py}), 120.3 ($p-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 124.1, 124.2 ($m-CH_{N-Ar}$), 125.5 ($o-CH_{Ar}$ Py-Bn), 126.4 ($p-CH_{Ar}$ Py-Bn), 127.3 ($o-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 128.5 ($p-CH_{N-Ar}$), 128.7 ($m-CH_{Ar}$ Py-Bn), 130.0 ($m-CH_{Ar}$ Zn-Bn), 138.1, 138.2 ($o-C_{N-Ar}$), 139.7 ($i-C_{Ar}$ Py-Bn), 143.5 (2- C_{Py}), 144.9 ($i-C_{N-Ar}$), 148.7 ($i-C_{Ar}$ Zn-Bn) y 168.3 (Me-CN).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(C=N) = 1605$ y 1568 .

Análisis Elemental: Análisis calculado para $C_{48}N_{60}N_3Zn$: C, 77.45, H, 8.12, N, 5.64, Zn, 8.78. Encontrado: C, 77.09, H, 8.06, N, 6.14.

Síntesis del compuesto 4b. A una disolución de 246 mg (1.8 mmol) de $ZnCl_2$ en 10 mL de THF agitada a -70 °C se le adicionaron 3.5 mL (3.9 mmol) de una disolución 1.1 M de $Mg(Br)(CH_2CH=CH_2)$ en Et_2O . La suspensión resultante se agitó durante 10 min a esta temperatura, se retiró el baño refrigerante y se continuó la agitación hasta obtener una disolución transparente. La disolución del alquilo de zinc así generado se adicionó sobre una suspensión de 793 mg (1.6 mmol) del compuesto iPr^4 BIP en 15 mL de

tolueno agitada a - 70 °C. El color de la mezcla de reacción cambió de amarillo a anaranjado intenso. Después de 10 min de agitación se retiró el baño refrigerante y se mantuvo la agitación por 16 h a la temperatura ambiente. La disolución resultante, de color azul intenso, se evaporó bajo presión reducida y el residuo obtenido se secó durante 5 h. Posteriormente, se extrajo el residuo con 30 mL de hexano (2 x 15 mL) y se filtró a través de celita. La disolución resultante se concentró a 2/3 del volumen inicial y se enfrió a - 20 °C durante 4 días. En estas condiciones precipitó una pequeña fracción del compuesto **4b** como un sólido de color azul intenso, el cual se filtró y se secó bajo vacío. Rendimiento: 19 mg, 15%.

La identidad del producto se confirmó llevando a cabo su desmetalación con MeOH y analizando el producto orgánico resultante: A la disolución restante del complejo **4b** se le adicionó un exceso de metanol (5.0 mL) e inmediatamente cambió de azul a anaranjado intenso. Los componentes volátiles fueron eliminados bajo vacío, el residuo se extrajo con 40 mL de hexano y la mezcla resultante se filtró a través de celita. Finalmente la disolución se llevó a sequedad para obtener el compuesto 4-*alil*-^{iPr}₄H₂BIP¹³ como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 680 mg, 74%.

Datos analíticos y espectroscópicos para **4b**:

Peso molar: 629.3 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz): Debido a la sensibilidad y bajo rendimiento, el compuesto no se obtuvo completamente puro; se presentan las señales características, confirmadas con el espectro bidimensional COSY. δ 0.96 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHMeMe), 1.01 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CHMeMe), 1.18 (d,

¹³ Cámpora, J.; Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2007**, 26, 1104.

6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CHMeMe), 1.22 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CHMeMe), 2.41 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH₂CH=CH₂ Py-R), 2.72 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CHMe₂), 3.76 (m, 1H, 4-CH_{Py}), 5.11 - 5.17 (m, 2H, CH₂CH=CH₂ Py-R), 5.24 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 3-CH_{Py}), 5.39 (sa, 2H, CH₂CH=CH₂ Zn-R), 5.93 (m, 1H, CH₂CH=CH₂ Py-R), 6.40 (sa, 1H, CH₂CH=CH₂ Zn-R), 7.08-7.21 (m, *m,p*-CH_{N-Ar}). Faltan Me-CN y CH₂CHCH₂ Zn-Bn).

Síntesis del compuesto 4c. Se adicionaron 10.0 mL (5.25 mmol) de una disolución 0.52 M de Mg(Br)(CH₂-*p*-C₆H₄-CH=CH₂) en éter etílico, sobre otra de 341mg (2.50 mmol) de ZnCl₂ en 20 mL de THF agitada a -60 °C. Después de agitar durante 10 min se retiró el baño y se continuó la agitación durante 20 min hasta obtener una disolución de color amarillo. Seguidamente, la mezcla obtenida se transfirió sobre una suspensión de 1.0 g (2.10 mmol) del compuesto ^{iPr}4BIP en 40 mL de tolueno agitada a -60 °C. El color de la disolución cambió de amarillo a morado. Después de 10 min, se retiró el baño y se agitó durante 16 h más a la temperatura ambiente obteniéndose una disolución de color azul intenso. Transcurrido este tiempo, el disolvente y los volátiles se eliminaron bajo vacío para dar como resultado un residuo aceitoso. Éste fue extraído con 30 mL de hexano (3 x 10 mL) y la suspensión filtrada a través de Celita. Tras concentrar la disolución resultante bajo presión reducida y enfriarla a -20 °C durante varios días se observó la aparición de un precipitado de color azul oscuro. Se filtró el sólido de la disolución, se lavó con 5 mL de pentano frío (-35 °C) y se secó bajo vacío. Rendimiento: 543.0 mg, 33%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 4c:

Peso molar: 781.4 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 0.93 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe), 1.04 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe),

1.15 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe), 1.74 (s, 6H, Me-CN), 1.98 (s, 2H, Zn-CH₂ Zn-VBn), 2.58 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMe₂), 2.76 (h, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMe₂), 2.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, Py-CH₂ Py-VBn), 3.89 (m, 1H, 4-CH_{Py}), 4.96 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH=CHH Zn-VBn), 5.12 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, CH=CHH Py-VBn), 5.21 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 3-CH_{Py}), 5.54 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, CH=CHH Zn-VBn), 5.68 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.5$, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, CH=CHH Py-VBn), 5.96 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, *o*-CH_{Ar} Zn-VBn), 6.62 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$, $^2J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, CH=CH₂ Zn-VBn), 6.67 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, CH=CH₂ Py-VBn), 6.87 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, *m*-CH_{Ar} Zn-VBn), 7.12 - 7.18 (m, 8H, CH_{N-Ar}, *o*-CH_{Ar} Py-VBn) y 7.30 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, *m*-CH_{Ar} Py-VBn).

¹³C {¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 16.3 (Me-CN), 19.3 (Zn-CH₂ Zn-VBn), 23.3, 23.5, 23.9, 24.4 (CHMe₂), 28.8, 28.9 (CHMe₂), 39.3 (4-CH_{Py}), 46.3 (Py-CH₂ Py-VBn), 106.1 (3-CH_{Py}), 109.3 (CH=CH₂ Zn-VBn), 113.2 (CH=CH₂ Py-VBn), 124.0 (*m*-CH_{N-Ar}), 125.6, 126.2, 126.4, 127.1 (CH_{Ar} VBn), 130.1 (*p*-CH_{N-Ar}), 136.0 (*p*-C_{Ar} VBn), 137.3 (CH=CH₂ VBn), 138.0, 138.1 (*o*-C_{N-Ar}), 138.3 (CH=CH₂ VBn), 139.2 (*i*-C_{Ar} Py-VBn), 143.4 (2-C_{Py}), 144.8 (*i*-C_{N-Ar}), 149.1 (*i*-C_{Ar} Zn-VBn), 168.1 (Me-CN).

Síntesis del compuesto 4d. Se adicionaron lentamente 3.8 mL (2.20 mmol) de una disolución transparente 0.6 M de Zn(CH₂Ph)₂ en tolueno, sobre otra disolución, de color amarillo, de 773 mg (1.95 mmol) del compuesto ^{Mes}BIP en 20 mL de tolueno agitada a - 60 °C. El color de la disolución cambió inmediatamente a rojo oscuro. Se retiró el baño refrigerante 10 min después y la mezcla se dejó agitando a la temperatura ambiente durante 16 h obteniéndose una disolución verde. Los componentes volátiles se evaporaron bajo presión reducida produciendo un residuo aceitoso. Éste se extrajo con 30 mL de pentano, se filtró y tras concentrar la disolución resultante hasta 2/3 del volumen inicial y enfriar a - 20 °C durante 2 días, se obtuvo un precipitado muy fino de color verde intenso. El precipitado se aisló mediante filtración y

se secó bajo vacío durante varias horas para obtener el compuesto **4d**.
Rendimiento: 870 mg, 69%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 4d:

Peso molar: 645.2 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 1.62 (s, 6H, *p*-Me_{N-Ar}), 1.78 (s, 6H, Me-CN), 1.86 (s, 6H, *o*-Me_{N-Ar}), 1.88 (s, 2H, CH₂ Zn-Bn), 2.16 (s, 6H, *o*-Me_{N-Ar}), 2.91 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₂, Py-Bn), 3.89 (m, 1H, 4-CH_{Py}), 5.19 (d, 2H, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 3-CH_{Py}), 6.30 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, *o*-CH_{Ar}, Zn-Bn), 6.76 (s, 2H, *m*-CH_{N-Ar}), 6.77 (s, 2H, *m*-CH_{N-Ar}), 6.77 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, *p*-CH_{Ar}, Zn-Bn), 6.88 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *m*-CH_{Ar}, Zn-Bn), 7.19 - 7.25 (m, 5H, CH_{Ar}, Py-Bn).

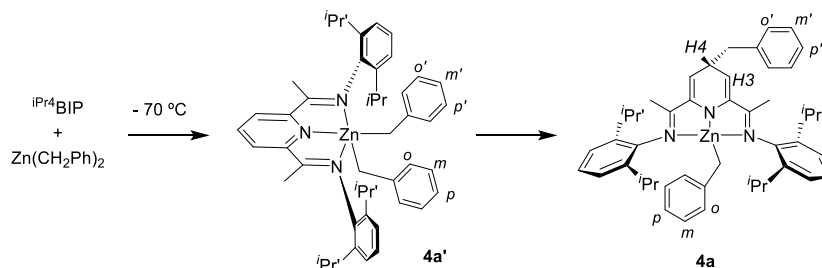
¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 1.35 (s, 2H, CH₂, Zn-Bn), 1.82 (s, 6H, *o*-Me_{N-Ar}), 1.89 (s, 6H, Me-CN), 1.92 (s, 6H, *o*-Me_{N-Ar}), 2.31 (s, 6H, *p*-Me_{N-Ar}), 2.82 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH₂, Py-Bn), 3.72 (m, 1H, 4-CH_{Py}), 5.26 (d, 2H, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 3-CH_{Py}), 5.91 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, *o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.51 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, *p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.61 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *m*-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.88 (s, 2H, *m*-CH_{N-Ar}), 6.91 (s, 2H, *m*-CH_{N-Ar}), 7.19 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, *p*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.22 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *o*-CH_{Ar} Py-Bn) y 7.29 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, *m*-CH_{Ar} Py-Bn).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 15.5 (Me-CN), 18.5 (*o*-Me_{N-Ar}), 18.6 (*o*-Me_{N-Ar}), 19.0 (CH₂ Zn-Bn), 21.1 (*p*-Me_{N-Ar}), 39.5 (4-CH_{Py}), 46.5 (CH₂ Py-Bn), 105.9 (3-CH_{Py}), 119.9 (*p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 126.3 (*p*-CH_{Ar} Py-Bn), 126.4 (*o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 127.7 (*o*-C_{N-Ar}), 127.8 (*m*-CH_{Ar} Zn-Bn), 128.1 (*m*-CH_{Ar} Py-Bn), 128.6 (*o*-C_{N-Ar}), 129.2 (*m*-CH_{N-Ar}), 129.3 (*m*-CH_{N-Ar}), 130.0 (*o*-CH_{Ar} Py-Bn), 134.0 (*p*-C_{N-Ar}), 139.9 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 143.4 (2-C_{Py}), 144.6 (*i*-C_{N-Ar}), 149.2 (*i*-C_{Ar} Zn-Bn) y 168.6 (Me-CN).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1593$ y 1562 .

Análisis Elemental: Análisis calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Zn}$: C, 76.32, H, 7.03, N, 6.51. Encontrado: C, 75.97, H, 7.38, N, 6.72.

Seguimiento de la reacción de $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ con $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$.



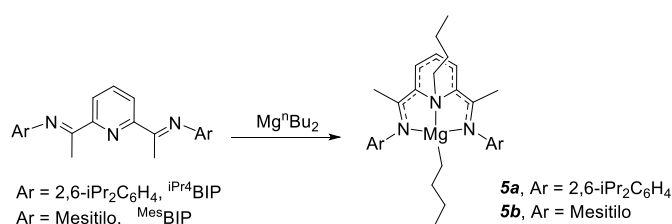
En la cámara seca se preparó una disolución de 9.0 mg (0.04 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ en 0.5 mL de CD_2Cl_2 y se transfirió a un tubo de RMN. Otro tubo, se cargó con 18 mg (0.04 mmol) del ligando $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ y 0.5 mL de CD_2Cl_2 . Ambos tubos se sellaron con septums, se retiraron de la cámara seca e inmediatamente se conectaron a la línea de vacío/argón. Ambos tubos se enfriaron a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mientras se aseguraba una presión positiva de Ar en su interior. Después de 5 min se transfirió cuidadosamente la disolución del dialquilo de zinc a la suspensión del ligando $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ a través de una cánula. Se agitó cuidadosamente el tubo evitando que la temperatura del mismo se elevara y se observó que la mezcla adquirió un color marrón púrpura. Seguidamente se transfirió la muestra a la sonda del espectrómetro de RMN, que previamente se había enfriado a $-70\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, se procedió a registrar espectros sucesivos a temperaturas crecientes hasta alcanzar la ambiental ($25\text{ }^\circ\text{C}$). El primer espectro de RMN ^1H a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ evidenció la desaparición de las señales de los productos de partida, y la aparición de las del complejo $4a'$. Al elevar la temperatura de la muestra se observó la transformación gradual del compuesto $4a'$ en el $4a$, transformación que se

completa al alcanzar 0 °C. La disolución se siguió varios días por RMN ^1H a 25 °C sin que se observasen cambios significativos.

^1H RMN para el Compuesto 4a': (CD_2Cl_2 , 400 MHz - 70 °C): δ 0.85 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, CHMe_2), 0.98 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, CHMe_2), 1.07 - 1.14 (m, 12H, CHMe_2), 1.22 (s, 4H, CH_2 Zn-Bn), 2.22 (s, 6H, Me-CN), 2.58 (ha, 2H, CHMe_2), 2.98 (ha, 2H, CHMe_2), 5.62 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$, Zn-Bn), 5.80 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$, Zn-Bn), 6.29 (m, 2H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Zn-Bn), 6.36 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Zn-Bn), 6.50 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Zn-Bn), 7.22 (sa, 6H, $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 7.51 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 3-CH_{Py}) y 7.84 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4-CH_{Py}).

III.4.2 Complejos organomagnesianos neutros con ligandos BIP.

Reacción de los ligandos BIP con di-*n*-butilmagnesio.



Síntesis del compuesto 5a. Sobre una suspensión de 927 mg (2.0 mmol) del compuesto $i\text{Pr}^4\text{BIP}$ en 40 mL de tolueno agitada a - 70 °C se adicionaron 2.0 mL (2.0 mmol) de una disolución 1.1 M de $\text{Mg}(\text{nBu})_2$ en heptano. Inmediatamente el color de la suspensión cambió de amarillo a azul-púrpura. Después de 10 min se retiró el baño y se continuó la agitación por 18 h más a la temperatura ambiente. El disolvente fue evaporado bajo presión reducida y el sólido resultante, de color púrpura, se secó 5 h a vacío. El sólido resultante se extrajo en 15 mL de pentano, la disolución se concentró hasta

aproximadamente 2/3 del volumen inicial y se almacenó a - 20 °C durante 3 días. Transcurrido este tiempo, precipitó un sólido de color púrpura, que se filtró de la disolución, se lavó con 5 mL de pentano frío (- 20 °C) y se secó a vacío durante varias horas. Rendimiento: 772 mg, 65%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 5a:

Peso molar: 620.3 g.mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz), δ - 0.27 (sa, 2H, α-CH₂ Mg-ⁿBu), 0.78 (sa, 3H, δ-CH₃ Mg-ⁿBu), 0.88 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, δ-CH₃ N-ⁿBu), 1.02 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHMe₂), 1.12 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.14-1.25 (m, 4H, γ-CH₂ N-ⁿBu, γ-CH₂ Mg-ⁿBu asignado por COSY 2D-¹H-¹H RMN), 1.24 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.28-1.39 (Señales solapadas de 2H, β-CH₂ Mg-ⁿBu), 1.40 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHMe₂), 1.68 (s, 6H, Me-CN), 1.90 (m, 2H, β-CH₂ N-ⁿBu), 2.84-2.89 (m, 4H, α-CH₂ N-ⁿBu, CHMe₂), 3.17 (h, 2H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CHMe₂), 5.48 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4-CH_{Py}), 6.78 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3-CH_{Py}) y 7.08-7.17 (m, Benceno residual y CH_{N-Ar}).

¹³C{¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 8.8 (α-CH₂ Mg-ⁿBu), 14.8 (δ-CH₃ Mg-ⁿBu), 14.9 (δ-CH₃ N-ⁿBu), 17.0 (Me-CN), 21.7 (γ-CH₂ N-ⁿBu), 24.4, 24.7, 24.8, 25.0 (CHMe₂), 29.1 (CHMe₂), 29.2 (γ-CH₂ Mg-ⁿBu), 29.7 (CHMe₂), 29.8 (β-CH₂ N-ⁿBu), 32.6 (β-CH₂ Mg-ⁿBu), 53.0 (α-CH₂ N-ⁿBu), 104.4 (4-CH_{Py}), 118.1 (2-C_{Py}), 124.0, 124.5 (*m*-CH_{N-Ar}), 126.1 (*p*-CH_{N-Ar}), 132.0 (3-CH_{Py}), 140.9, 142.7 (*o*-C_{N-Ar}), 145.3 (*i*-C_{N-Ar}), 170.7 (Me-CN).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₄₁H₆₁MgN₃: C 79.39, H 9.91, N 6.77. Encontrado: C 78.89, H 10.43, N 7.24.

Síntesis del compuesto 5b. Sobre una disolución de 1030 mg (2.6 mmol) del ligando ^{Mes}BIP en 40 mL de tolueno agitada a - 70 °C se adicionaron

lentamente 2.6 mL (2.6 mmol) de una disolución 1.0 M de $\text{Mg}(\text{nBu})_2$ en heptano. El color de la mezcla de reacción cambió de amarillo a rojo-púrpura. 10 min después se retiró el baño y se continuó la agitación durante 15 h a la temperatura ambiente. El disolvente y los componentes volátiles fueron eliminados bajo presión reducida, dando como resultado un aceite de color púrpura. Posteriormente, el residuo se disolvió en 10 mL de hexano, se concentró la disolución y se enfrió a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 días. Transcurrido este tiempo, el compuesto **5b** precipitó como un sólido de color rojo-púrpura, que se separó de la disolución por filtración y se secó bajo vacío durante 5 h. Rendimiento: 794 mg, 57%. Se obtuvieron cristales cúbicos por recristalización desde hexano a $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos analíticos y espectroscópicos para 5b:

Peso molar: $536.1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

^1H RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz) δ - 0.06 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}_2\text{ Mg-nBu}$), 0.76 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, $\delta\text{-CH}_3\text{ Mg-nBu}$), 0.88 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $\delta\text{-CH}_3\text{ N-nBu}$), 1.06 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, $\gamma\text{-CH}_2\text{ Mg-nBu}$), 1.19 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\gamma\text{-CH}_2\text{ N-nBu}$), 1.54 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\beta\text{-CH}_2\text{ Mg-nBu}$), 1.60 (s, 6H, Me-CN), 1.90 (sa, 8H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$, $\beta\text{-CH}_2\text{ N-nBu}$), 2.13 (s, 6H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.23 (s, 6H, $p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.77 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{ N-nBu}$), 5.59 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 4- CH_{Py}), 6.76 (s, 2H, $m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 6.80 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 3- CH_{Py}), 6.82 (s, 2H, $m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 100 MHz): δ 9.4 ($\alpha\text{-CH}_2\text{ Mg-nBu}$), 14.6 ($\delta\text{-CH}_3\text{ Mg-nBu}$), 14.9 ($\delta\text{-CH}_3\text{ N-nBu}$), 15.4 (Me-CN), 19.2, 19.6 ($o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 21.3 ($p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 21.5 ($\gamma\text{-CH}_2\text{ N-nBu}$), 29.3 ($\gamma\text{-CH}_2\text{ Mg-nBu}$), 32.3 ($\beta\text{-CH}_2\text{ N-nBu}$), 32.8 ($\beta\text{-CH}_2\text{ Mg-nBu}$), 51.5 ($\alpha\text{-CH}_2\text{ N-nBu}$), 105.2 (4- CH_{Py}), 116.5 (2- C_{Py}), 129.5 (3- CH_{Py}), 129.7 ($o\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 130.1, 130.7 ($m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 132.1 ($o'\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 134.0 ($p\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 144.7 ($i\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 169.9 (Me-CN).

Análisis Elemental: Análisis calculado para $C_{35}H_{49}MgN_3$: C 78.42, H 9.91, N 7.84. Encontrado: C 78.42, H 9.21, N 7.84.

Síntesis del compuesto $Mg(CH_2Ph)_2THF_2$: se llevó a cabo siguiendo una modificación del procedimiento descrito,¹¹ de la forma siguiente: A un tubo de centrifuga con cierre de llave J-Young se adicionan 48 mL (36.0 mmol) de una disolución 0.90 M de $Mg(CH_2Ph)Cl$ en Et_2O , y se enfría a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación. Después de 20 minutos se adicionan 10 mL (36.0 mmol) de una disolución 3.6 M de dioxano en Et_2O , gota a gota. Terminada la adición, se retira el baño y la mezcla de reacción se deja agitando durante 5 horas a la temperatura ambiente. La suspensión se centrifuga, el líquido sobrenadante se separa y se transfiere a través de una cánula a un tubo Schlenk. La disolución transparente se lleva a sequedad y el residuo blanco se deja secando 20 horas bajo vacío. El sólido resultante se disuelve nuevamente en 10 mL de THF y se adiciona pentano (5 mL aprox.) hasta turbidez. Tras enfriar la disolución a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 días se obtiene el compuesto $Mg(CH_2Ph)_2THF_2$ como cristales transparentes. Rdto. 4.42 g. 35 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para $[Mg(CH_2Ph)_2(THF)_2]$:

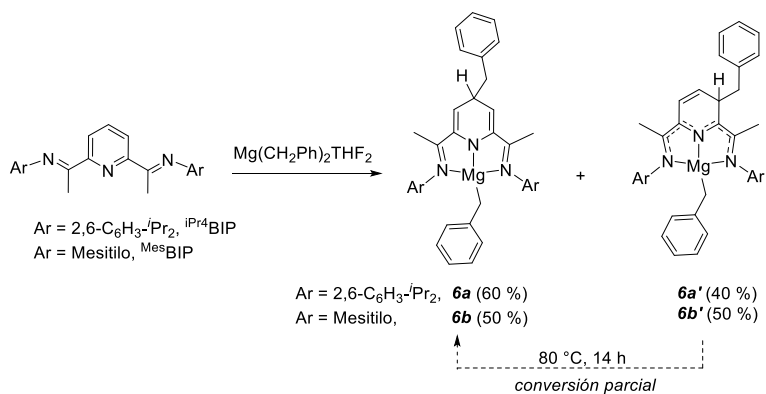
Peso molar: 350.79 g mol^{-1}

1H RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz): δ 1.06 (m, 8H, CH_2 2,5-THF), 1.83 (s, 4H, CH_2 Mg-Bn), 3.17 (m, 8H, CH_2 3,4-THF), 7.09 (d, 4H, $^3J_{HH} = 7.4\text{ Hz}$, $o-CH_{Ar}$ Mg-Bn), 7.14 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7.1\text{ Hz}$, $p-CH_{Ar}$ Mg-Bn), 7.16 (t, 4H, $m-CH_{Ar}$ Mg-Bn).

^{13}C $\{^1H\}$ -RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 100 MHz): δ 23.1 (CH_2 Mg-Bn), 24.7 (CH_2 3,4-THF), 68.8 (CH_2 2,5-THF), 115.9 ($p-CH_{Ar}$ Mg-Bn), 123.4 ($o-CH_{Ar}$ Mg-Bn), 128.2 ($m-CH_{Ar}$ Mg-Bn), 157.1 ($i-C_{Ar}$ Mg-Bn).

Análisis calculado para $C_{22}H_{30}MgO_2$: C 75.33, H 8.62. Encontrado: C 75.00, H 8.58.

Estudio de las reacciones de los ligandos BIP con dibencilmagnesio



Reacción del ligando ⁱPr⁴BIP con $[Mg(CH_2Ph)_2(THF)_2]$: isómeros **6a** y **6a'**.

En la cámara seca, se transfirió una disolución transparente de 19.3 mg (0.06 mmol) de $Mg(CH_2Ph)_2 \cdot THF_2$ en 0.6 mL de C_6D_6 a un vial de 5 mL que contenía una suspensión agitada de 24.0 mg (0.06 mmol) de ligando ⁱPr⁴BIP en 0.6 mL de C_6D_6 enfriada a 5 °C. Inmediatamente, el color de la mezcla viró a verde y después de 2 min cambió de nuevo a azul intenso. 10 min después la mezcla de reacción se transfirió a un tubo de RMN provisto de válvula de teflón J. Young para realizar un análisis espectroscópico por RMN ¹H y ¹³C. El espectro de ¹H mostró un conjunto de señales que corresponden a una mezcla de los compuestos **6a** y **6a'** en relación 60:40. La evolución de la disolución resultante se siguió por RMN de ¹H durante varias horas a temperatura ambiente, sin que se observaran cambios en el espectro.

En dos experimentos separados, se prepararon muestras de la mezcla **6a/6a'** siguiendo el procedimiento descrito, y se calentaron a 60 °C y 80 °C, respectivamente. En el primero de ellos no se observaron cambios en el espectro de RMN de ^1H , pero en el segundo se observó que la proporción de ambos isómeros cambió hasta alcanzar un valor límite **6a/6a'** = 90:10. Al continuar la calefacción durante períodos más prolongados se observa la aparición de otras señales debidas a la descomposición parcial de la muestra.

Datos espectroscópicos para el compuesto **6a**:

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 0.98 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMe_2), 1.02 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMe_2), 1.28 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CHMe_2), 1.64 (s, 2H, CH_2 Mg-Bn), 1.76 (s, 6H, Me-CN), 2.74 (ha, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, CHMe_2), 2.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_2 Py-Bn), 4.13 (m, 1H, 4- CH_{Py}), 5.02 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 3- CH_{Py}), 6.07 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, o- CH_{Ar} Mg-Bn), 6.53 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, p- CH_{Ar} Mg-Bn), 6.85 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, m- CH_{Ar} Mg-Bn) y 6.99 - 7.19 (m, 11H, $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$, CH_{Ar} Py-Bn).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 17.4 (Me-CN), 23.6 (CH_2 , Mg-Bn), 23.7, 23.8, 24.8 (CHMe_2), 28.5, 28.6 (CHMe_2), 40.5 (4- CH_{Py}), 49.7 (CH_2 Py-Bn), 103.4 (3- CH_{Py}), 115.7 (p- CH_{Ar} Mg-Bn), 124.0, 124.3 (m- $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 124.5 (o- CH_{Ar} Mg-Bn), 125.9 (m- CH_{Ar} Py-Bn), 126.3 (m- CH_{Ar} Mg-Bn), 128.5 (o- CH_{Ar} Py-Bn), 128.6 (p- CH_{Ar} Py-Bn), 130.0 (p- $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 138.7, 138.9 (o- $\text{C}_{\text{N-Ar}}$), 139.9 (i- C_{Ar} Py-Bn), 145.2 (2- C_{Py}), 145.6 (i- $\text{C}_{\text{N-Ar}}$), 158.2 (i- C_{Ar} Mg-Bn), 173.5 (Me-CN).

Datos espectroscópicos para el compuesto **6a'**:

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 0.97 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe), 1.01 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CHMeMe), 1.05 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe),

1.06 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.22-1.36 (m, 12H, señales parcialmente solapadas, CHMeMe), 1.28 (Me-CN), 1.69 (Me-CN), 1.83 (s, 2H, CH₂ Mg-Bn), 2.47 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, CHH, Py-Bn), 2.79 (m oculto, 1H, CHH, Py-Bn), 2.88 (m, 2H, CHMe₂), 2.98 (m, 2H, CHMe₂), 3.76 (m, 1H, 3-CH_{Py}), 5.25 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$, 5.8 Hz, 4-CH_{Py}), 6.14 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *o*-CH_{Ar} Mg-Bn), 6.30 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 5-CH_{Py}), 6.55 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, *p*-CH_{Ar} Mg-Bn), 6.88 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *m*-CH_{Ar} Mg-Bn), 7.06-7.25 (m, 11H, CH_{N-Ar}, CH_{Ar} Py-Bn).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 18.0 (Me-CN), 18.4 (Me-CN), 23.5 (CH₂, Mg-Bn), 23.8, 24.1, 24.2, 24.2 (CHMeMe), 24.9, 25.0, 25.0, 25.3 (CHMeMe), 28.4, 28.6 (oculta por señales del isómero mayoritario, CHMe₂), 28.7 (CHMe₂), 38.5 (3-CH_{Py}), 44.9 (ancha, CH₂ Py-Bn), 120.9 (5-CH_{Py}), 123.8, 124.0, 124.6, 125.3, 125.6, 126.6, 128.6, 128.7, 130.1 (CH_{N-Ar}, CH_{Py}, CH_{Ar} Mg-Bn, Py-Bn), 138.6 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 141.1, 146.6, 146.7 (C_{N-Ar}, C_{Py}), 157.4 (*i*-C_{Ar} Mg-Bn), 158.1 (C_{N-Ar}, C_{Py}), 166.7 (Py=C(Me)NAr), 170.7 (ancha, PyC(Me)=NAr).

Reacción del ligando ^{Mes}BIP con [Mg(CH₂Ph)₂(THF)₂]: Isómeros **6b** y **6b'**.

En la cámara seca se pesaron en sendos viales 17.6 mg (0.05 mmol) de [Mg(CH₂Ph)₂(THF)₂] y 19.3 mg (0.049 mmol) de ^{Mes}BIP, y a cada uno de ellos se les adicionaron 0.6 mL de C₆D₆. Las disoluciones resultantes se congelaron en el refrigerador. El vial que contiene la disolución del complejo de Mg se sacó del congelador y se le permitió alcanzar la temperatura de fusión (+ 5 °C), y en seguida se transfiere el líquido al vial del ligando, cuya disolución se encuentra congelada, y se agita la mezcla. El color cambia de amarillo a marrón y finalmente a azul intenso. La disolución resultante se agitó durante 10 min a la temperatura ambiente sin que se observen otros cambios en su aspecto. Se registra su espectro de RMN de ¹H, el cual muestra señales que corresponden a los derivados **6b** y **6b'** en una relación

de 55:45 respectivamente. El espectro de RMN de ^1H se mantiene inalterado al cabo de 7 h. La disolución se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 h y el espectro de RMN de ^1H resultante mostró un cambio en la intensidad relativa de las señales que pasa a una relación de 35:65 con predominio del complejo **6b**.

Datos espectroscópicos para el compuesto **6b**:

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$ 400 MHz): δ 1.47 (s, 2H, CH_2 Mg-Bn), 1.66 (s, 6H, Me-CN), 1.92 (s, 12H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.19 (s, 6H, $p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.91 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH_2 Py-Bn), 4.16 (tt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5, 3.6$ Hz, 4-CH_{Py}), 5.04 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 3-CH_{Py}), 5.97 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 6.62 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 6.97 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 7.00-7.40 (m, 9 H, $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$, CH_{Ar} Py-Bn).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 100 MHz): δ 15.2 (Me-CN), 18.2 ($o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 18.3 ($o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 21.0 ($p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 24.2 (CH_2 Mg-Bn), 40.7 (4-CH_{Py}), 49.9 (CH_2 Py-Bn), 103.1 (3-CH_{Py}), 115.3 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 124.1 ($o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 126.3 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 127.6 ($p\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 128.6 ($m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 129.4 ($m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 134.0 ($o\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 145.1 ($i\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 145.4 (2-C_{Py}), 146.4 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 158.8 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 172.9 (Me-CN). Faltan o - y $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn.

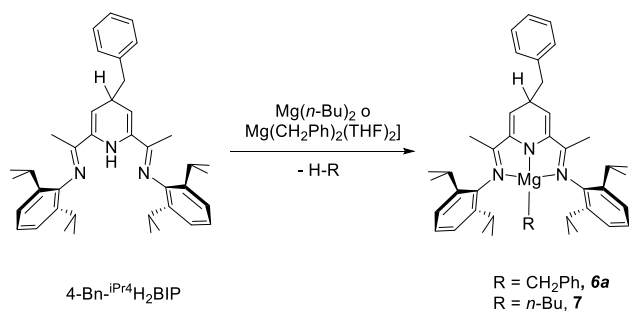
Datos espectroscópicos para el compuesto **6b'**:

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz): 1.48 (s, 3H, Me-CN), 1.54 (s, 2H, CH_2 Mg-Bn), 1.61 (s, 3H, Me-CN), 1.96 (s, 3H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.00 (s, 3H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.07 (s, 3H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.08 (s, 3H, $o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.42 (s, 6H, $p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.48 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, CHH Py-Bn), 2.70 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, CHH Py-Bn), 3.76 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 3-CH_{Py}), 5.29 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8, 6.1$ Hz, 4-CH_{Py}), 6.06 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 6.37

(d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 5- CH_{Py}), 6.64 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 7.0 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 6.90-7.35 (m, 9H, $m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$, CH_{Ar} Py-Bn).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 16.0 (Me-CN), 16.1 (Me-CN), 18.7, 18.7, 18.8, 18.9 ($o\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 21.1, 21.2 ($p\text{-Me}_{\text{N-Ar}}$), 24.5 (CH_2 Mg-Bn), 38.5 (3- CH_{Py}), 44.5 (CH_2 Py-Bn), 114.0 (4- CH_{Py}), 115.4 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 121.4 (5- CH_{Py}), 122.8 (2- C_{Py}), 123.6 (6- C_{Py}), 123.9 ($o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 126.6 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 128.7 ($m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 129.1 ($p\text{-C}_{\text{NH-Ar}} = \text{C}(\text{Me})\text{-NHAr}$), 129.5, 129.6 ($m\text{-CH}_{\text{NH-Ar}} = \text{C}(\text{Me})\text{-NHAr}$), 130.1 ($p\text{-C}_{\text{N-Ar}} - \text{C}(\text{Me}) = \text{NAr}$), 130.1, 130.2 ($m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$, $- \text{C}(\text{Me}) = \text{NAr}$), 130.3 (dos señales superpuestas, $o, o' - \text{C}_{\text{N-Ar}} - \text{C}(\text{Me}) = \text{NAr}$), 133.3, 133.5 ($o, o' - \text{C}_{\text{NH-Ar}} = \text{C}(\text{Me})\text{-NHAr}$), 138.7 ($i\text{-C}_{\text{NH-Ar}} = \text{C}(\text{Me})\text{-NHAr}$), 140.0 ($i\text{-C}_{\text{N-Ar}} - \text{C}(\text{Me}) = \text{NAr}$), 146.3 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$ Mg-Bn), 158.6 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$ Py-Bn), 166.1 ($= \text{C}(\text{Me})\text{-NHAr}$), 170.1 ($- \text{C}(\text{Me}) = \text{NAr}$). Faltan o - y $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Py-Bn.

Reacciones del compuesto 4-Bn- $^{i\text{Pr}}_4\text{H}_2\text{BIP}$ con dialquilos de magnesio.



Síntesis del compuesto 6a. Se disolvieron a temperatura ambiente 130 mg (0.37 mmol) de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{THF}_2$ en 5 mL de tolueno, la disolución se enfrió a - 40 °C durante 10 minutos y se transfirió lentamente a una ampolla que contenía 206 mg (0.36 mmol) del compuesto 4-Bn- $^{i\text{Pr}}_4\text{H}_2\text{BIP}$ disuelto en 10 mL de pentano a - 40 °C. La mezcla de reacción cambió de amarillo a púrpura. Después de 10 min de agitación se retiró el baño frío y la disolución

resultante se agitó a la temperatura ambiente durante 3 h. Los disolventes fueron evaporados y el residuo obtenido se secó bajo vacío durante 4 h. El sólido obtenido fue redisoluto en pentano y se enfrió a - 30 °C. Después de 6 días se observó la formación de un precipitado de color púrpura, el sólido se separó de la disolución por filtración y se secó rigurosamente bajo vacío. Rendimiento: 148 mg, 60%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 6a:

Peso molar: 688.3 g.mol⁻¹.

¹H y ¹³C RMN: Estos datos se consignan en la preparación de la mezcla 6a/6a'.

IR (Nujol, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})= 1587$ y 1562 . $\nu(\text{C}-\text{H})= 1271$ y 1215 .

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₄₇N₅₇N₃Mg: C, 82.02, H, 8.35, N, 6.11. Encontrado: C, 81.93, H, 8.50, N, 5.76.

Síntesis del compuesto 7. Se adicionaron 0.45 mL (0.45 mmol) de una disolución de Mg(ⁿBu)₂ 1.0 M en heptano sobre una disolución de 247 mg (0.43 mmol) del compuesto 4-Bn-ⁱPr⁴H₂BIP en 15 mL de hexano agitada a - 40°C. El color de la mezcla de reacción pasó inmediatamente de amarillo a azul. Después de 10 min a dicha temperatura, se continuó la agitación 80 min a la temperatura ambiente. A continuación, los componentes volátiles fueron eliminados bajo presión reducida obteniéndose un aceite de color azul oscuro. El espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción confirmó la formación del compuesto 7 de forma cuantitativa. El residuo fue disuelto en 10 mL de pentano, se evaporó el disolvente hasta 1/3 del volumen inicial y se almacenó a - 20 °C. Después de 4 días a la temperatura descrita se obtuvo un sólido azul, que se filtró y se secó bajo vacío durante 3 h. Rendimiento:

191 mg, 68%. El sólido resultante se obtuvo en forma de cristales de color rojo-purpura por recristalización desde pentano a - 20 °C durante varios días.

Datos analíticos y espectroscópicos para 7:

Peso molar: 654.3 g.mol⁻¹.

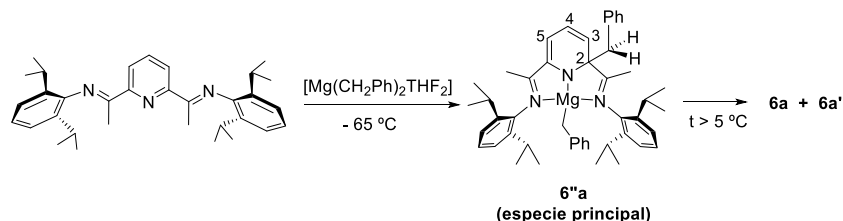
¹H RMN (C₆D₆, 25 °C 400 MHz): δ - 0.50 (m, 2H, α-CH₂ Mg-ⁿBu), 0.73 (t, 3H, δ-CH₃ Mg-ⁿBu), 0.85 (m, 1H, β-CHH Mg-ⁿBu), 0.91 (m, 1H, β-CHH Mg-ⁿBu), 0.98 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHMeMe), 1.01 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHMeMe), 1.10 (m, 2H, γ-CH₂ Mg-Bu), 1.21 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CHMeMe), 1.22 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CHMeMe), 1.69 (s, 6H, Me-CN), 2.63 (h, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 2.70 (h, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 2.93 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH₂, Py-Bn), 4.06 (m, 1H, 4-CH_{Py}), 5.14 (d, 2H, 3-CH_{Py}), 6.97-7.26 (m, 11H, CH_{N-Ar}, CH_{Ar} Py-Bn).

¹³C {¹H}-RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 7.2 (α-CH₂ Mg-ⁿBu), 14.3 (δ-CH₃ Mg-ⁿBu), 16.2 (Me-CN), 23.8 (CHMeMe), 23.8 (CHMeMe), 23.9 (CHMeMe), 24.0 (CHMeMe), 29.0 (CHMe₂), 29.1 (CHMe₂), 32.0 (β-CH₂ Mg-ⁿBu), 32.2 (γ-CH₂ Mg-ⁿBu), 40.3 (4-CH_{Py}), 47.7 (CH₂ Py-Bn), 105.3 (3-CH_{Py}), 123.9 (*m*-CH_{N-Ar}), 124.0 (*m*-CH_{N-Ar}), 126.1 (*o*-CH_{Ar} Py-Bn), 126.3 (*p*-CH_{Ar} Py-Bn), 128.7 (*p*-CH_{N-Ar}), 130.6 (*m*-CH_{Ar} Py-Bn), 138.6 (*o*-C_{N-Ar}), 138.7 (*o*-C_{N-Ar}), 139.9 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 144.3 (2-C_{Py}), 145 (*i*-C_{N-Ar}), 173.7 (Me-CN).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=N)= 1582, ν(C-H)= 1273 y 1235.

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₄₄H₅₉N₃Mg: C, 80.77, H, 9.09, N, 6.42. Encontrado: C, 80.74, H, 9.11, N, 6.14.

Seguimiento de la reacción de iPr^4BIP con $Mg(CH_2Ph)_2THF_2$ a temperatura variable.



En la cámara seca se preparó una disolución de 6.5 mg (0.018 mmol) de $Mg(CH_2Ph)_2THF_2$ en 0.5 mL de C_7D_8 y se transfirió a un tubo de RMN. En otro tubo, se suspendieron 8.9 mg (0.018 mmol) del ligando iPr^4BIP en 0.5 mL de C_7D_8 . Ambos tubos se sellaron con septums, se retiraron de la cámara seca y se conectaron de forma independiente a la línea de vacío por medio de agujas largas. Ambos tubos se sumergieron en un baño a $-65\text{ }^\circ\text{C}$, y después de 5 minutos se transfirió lentamente vía cánula el derivado alquílico de magnesio sobre la suspensión amarilla del ligando iPr^4BIP . El tubo se agitó suavemente y el color de la mezcla cambió a verde oscuro. Posteriormente, la muestra se transfirió a la sonda del espectrómetro de RMN previamente enfriada a $-65\text{ }^\circ\text{C}$ para registrar sus espectros de RMN entre -60 y $25\text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros registrados a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ permitieron identificar el compuesto **6a''**. El espectro presenta señales anchas, que se asignaron con ayuda del espectro bidimensional COSY.

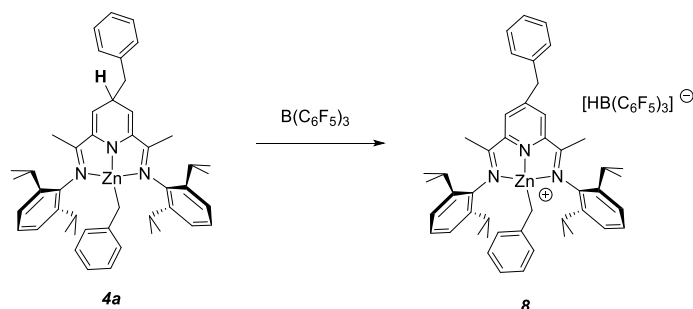
Datos espectroscópicos para **6a''**:

1H RMN. (C_7D_8 - $50\text{ }^\circ\text{C}$ 400 MHz): δ 1.00 (sa, 3H, CHMe), 1.08 (sa, 3H, CHMe), 1.13 (sa, 3H, CHMe), 1.21 (sa, 3H, CHMe), 1.22 (sa, 3H, CHMe), 1.23 (sa, 3H, CHMe), 1.27 (sa, 3H, CHMe), 1.71 (sa, 3H, CHMe), 1.73 (sa, 3H, Me-CN), 1.78 (sa, 3H, Me-CN), 2.24 (sa, 1H, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, CHH C2_{Py}-Bn), 2.60 (sa, 1H, CHMe₂), 2.82 (sa, 1H, CHMe₂), 3.41 (sa, 1H, CHMe₂),

3.62 (sa, 1H, $CHMe_2$), 4.27 (s, 1H, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, CHH $C2_{Py}$ -Bn), 4.89 (sa, 1H, $3CH_{Py}$), 5.77 (sa, 1H, $5CH_{Py}$), 5.89 (sa, 2H, $o-CH_{Ar}$ Mg-Bn), 6.47 (sa, 1H, CH_{Ar} $4CH_{Py}$), 6.61 (sa, 1H, $p-CH_{Ar}$ Mg-Bn) 6.90 (oculto, 2H, $m-CH_{Ar}$ Mg-Bn). 6.9 – 7.4 (m, 11H, CH arom).

III.5 Síntesis y reactividad de compuestos Catiónicos de Zinc con ligandos BIP.

Síntesis del compuesto 8:



En la cámara seca se preparó una disolución de 5.0 mg ($7 \mu\text{mol}$) del compuesto **4a** en 0.4 mL de C_6D_6 , y otra de 3.6 mg ($7 \mu\text{mol}$) de tris(pentafluorofenil)borano $B(C_6F_5)_3$ en 0.4 mL de C_6D_6 . Ambas disoluciones se enfriaron a 10°C durante 30 minutos y posteriormente se mezclaron adicionando lentamente la disolución del borano sobre la del compuesto **4a**. Inmediatamente la disolución resultante viró de azul a rojizo. A continuación se transfirió a un tubo de RMN con cierre de teflón J. Young para realizar el análisis espectroscópico de la misma.

Datos analíticos y espectroscópicos para 8:

Peso molar: $1241.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$^1\text{H RMN}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1.02 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.08 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.79 (s, 2H, CH_2 Zn-Bn), 2.45 (s, 6H Me-CN), 2.45 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMe₂), 4.33 (s, 2H, CH_2 Py-Bn), 5.53 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, *o*-CH_{Ar} Py-Bn), 6.55 (m, 3H, *m*-CH_{Ar} *p*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.29-7.44 (m, 5H, CH_{Ar} Zn-Bn), 7.33 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-CH_{N-Ar}), 7.42 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, *p*-CH_{N-Ar}), 8.18 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 18.4 (CH_2 Zn-Bn), 18.6 (Me-CN), 22.9 (CHMeMe), 24.0 (CHMeMe), 29.0 (CHMe₂), 41.8 (CH_2 Py-Bn), 121.0 (*p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 124.6 (*m*-CH_{N-Ar}), 126.5 (*o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 127.6 (3-CH_{Py}), 127.7 (*m*-CH_{Ar} Py-Bn), 128.0 (*p*-CH_{Ar} Py-Bn), 128.2 (*m*-CH_{Ar} Zn-Bn), 129.2 (*o*-CH_{Ar} Py-Bn), 129.5 (*p*-CH_{N-Ar}), 136.1 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 137.8 (*o*-C_{N-Ar}), 141.5 (*i*-C_{N-Ar}), 146.0 (*i*-C_{Ar} Zn-Bn), 148.9 (2-C_{Py}), 161.8 (4-CH_{Py}), 166.9 (Me-CN).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN (128 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ -27.3 ppm

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -RMN (376 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ -133.83 (d, $^3J_{\text{FF}} = 19.4$ Hz), -164.59 (t, $^3J_{\text{FF}} = 19.4$ Hz), -167.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz)

Preparación de los ligandos protonados $[\text{HBIP}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$

$[\text{H}^{\text{iPr}4}\text{BIP}]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$: Se prepara siguiendo el método descrito en la bibliografía.⁷

$[\text{H}(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}4}\text{BIP})]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$: Se adicionó lentamente una disolución de 974 mg (0.96 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ en 10 mL de Et₂O a otra disolución de color amarillo de 522 mg (0.91 mmol) del compuesto 4-Bn-^{iPr4}BIP en 10 mL de Et₂O agitada a -60°C. La mezcla de reacción se agitó 30 minutos, se retiró el baño y se mantuvo la agitación durante 1 hora. Trascorrido este tiempo, el disolvente fue evaporado bajo vacío. El residuo resultante se lavó varias veces con hexano (3 x 10mL) y después de filtrar se secó bajo vacío,

resultando un sólido de color anaranjado. El sólido se disolvió en 5 mL de Et₂O, se adicionó hexano hasta turbidez y se almacenó a - 20 °C. Después de 48 h, se observó la formación de un precipitado de color anaranjado, que se filtró y se secó bajo vacío por un periodo prolongado. El producto se obtuvo como un sólido microcristalino de color anaranjado. Rendimiento: 1.08 g, 82%.

Datos espectroscópicos para [H(4-Bn-ⁱPr⁴BIP)]⁺ [BAr^F₄]⁻:

Peso molar: 1340.0 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 1.15 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMeMe), 1.20 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMeMe), 2.48 (s, 6H, Me-CN), 2.62 (h, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 4.41 (s, 2H, CH₂Ph), 7.10-7.40 (m, 5H, CH₂Ph), 7.32 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, *m*-CH_{N-Ar}), 7.42 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, *p*-CH_{N-Ar}), 7.61 (s, 4H, *p*-CH_{Ar}BAr^F₄), 7.80 (s, 8H, *o*-CH_{Ar}BAr^F₄), 8.39 (s, 3-CH_{Py}). Falta NH.

¹¹B{¹H}-RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H}-RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): d - 62.8

[H^{Mes}BIP]⁺[BAr^F₄]⁻: Se adicionó gota a gota una disolución de 6.06 g (6.0 mmol) de [H(OEt₂)₂][BAr^F₄] en 20 mL de Et₂O sobre una suspensión de 2.16 g (5.45 mmol) del compuesto ^{Mes}BIP en 30 mL de Et₂O agitada a -30°C. Después de 30 min se retiró el baño frío y se mantuvo la agitación a la temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla resultante se trató siguiendo el procedimiento descrito para el compuesto anterior, obteniéndose el producto como un sólido de color anaranjado. Rendimiento: 6.37 g, 92%.

Datos espectroscópicos para [H^{Mes}BIP]⁺[BAr^F₄]⁻:

Peso molar: 1165.7 g.mol⁻¹.

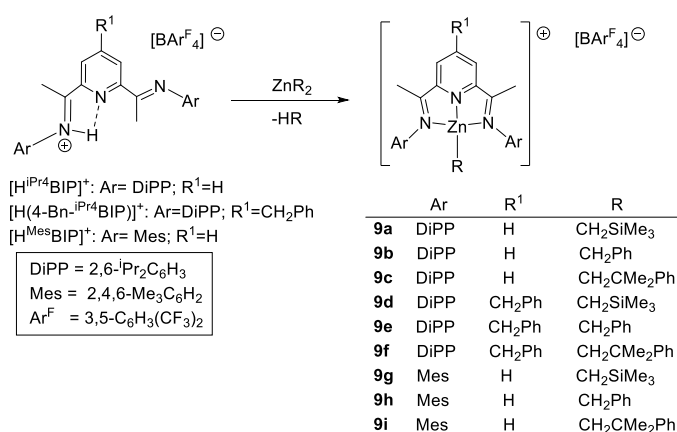
^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 2.13 (s, 12H, *o*-Me_{N-Ar}), 2.38 (s, 6H, *p*-Me_{N-Ar}), 2.57 (s, 6H, Me-CN), 7.09 (s, 4H, *m*-CH_{N-Ar}), 7.59 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 7.76 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 8.37 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4-CH_{Py}), 8.68 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3-CH_{Py}). Falta NH.

^{13}C { ^1H } -RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 16.6 (Me-CN), 17.7 (*o*-Me_{N-Ar}), 20.7 (*p*-Me_{N-Ar}), 117.5 (s, *p*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 124.6 (c, ¹J_{CF} = 272 Hz, CF₃ BA_r^F₄), 128.6 (*p*-C_{N-Ar}), 128.9 (c, ²J_{CF} = 31 Hz, C-CF₃ BA_r^F₄), 129.4 (3-CH_{Py}), 129.8 (*m*-CH_{N-Ar}), 134.8 (s, *o*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 138.2 (*o*-C_{N-Ar}), 140.8 (4-CH_{Py}), 140.9 (*i*-C_{N-Ar}), 149.6 (2-C_{Py}), 161.8 (c, ¹J_{CB} = 50 Hz, *i*-C_{Ar} BA_r^F₄), 172.2 (Me-CN).

^{11}B { ^1H } RMN (128 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 6.60.

^{19}F { ^1H } RMN (376 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): d - 62.8

Síntesis de los alquilos catiónicos de cinc 9a – 9i.



Síntesis del compuesto 9a. Se adicionó lentamente 1.0 mL (0.5 mmol) de una disolución 0.5 M de Zn(CH₂SiMe₃)₂ en tolueno a un tubo de centrifuga equipado con llave Young que contenía una disolución anaranjada de 622 mg

(0.5 mmol) del compuesto $[\text{H}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ en 10 mL de CH_2Cl_2 agitada a - 60 °C. Después de 30 minutos se retiró el baño refrigerante y se continuó la agitación 2 h a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, no se observaron cambios significativos en el color de la mezcla de reacción. Posteriormente, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo se lavó varias veces con hexano (3 x 5 mL), desechando el líquido sobrenadante. El residuo se secó durante varias horas bajo vacío, para obtener **9a** como un sólido de color amarillo. El sólido se redisolvió en la mínima cantidad de Et_2O (5 mL) y se adicionó hexano hasta alcanzar turbidez. Tras transferirlo a un tubo Schlenk y enfriar la disolución a - 20 °C durante 48 h se obtuvieron cristales cúbicos amarillos adecuados para estudios de difracción de rayos X. Las aguas madre se separaron por filtración y los cristales se lavaron con 5 mL de una mezcla de Et_2O /hexano (1:10) a - 30 °C. Los cristales obtenidos se secaron bajo vacío durante varias horas. Rendimiento: 328 mg, 48%.

Datos analíticos y espectroscópicos para **9a**:

Peso molar: 1401.5 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ - 0.69 (s, 9H, $\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$), 0.62 (s, 2H, $\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$), 1.11 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 2.48 (s, 6H, Me-CN), 2.52 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 7.31 (m, 6H, m , $p\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 7.56 (s, 4H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ BAr^{F_4}), 7.72 (s, 8H, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ BAr^{F_4}), 8.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 3-CH_{Py}), 8.57 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ - 4.8 ($\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$), 1.5 ($\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$), 18.7 (Me-CN), 23.5 (CHMeMe), 23.9 (CHMeMe), 29.2 (CHMe_2), 117.6 (s, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ BAr^{F_4}), 124.6 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, CF_3 BAr^{F_4}), 124.7 ($m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 127.8 (3-CH_{Py}), 127.9 ($p\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 128.9 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C-CF_3 BAr^{F_4}), 134.9 (s, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ BAr^{F_4}), 137.7 ($o\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 140.6 ($i\text{-C}_{\text{N-Ar}}$), 146.3 (4-CH_{Py}), 148.5 (2-C_{Py}), 161.8 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, $i\text{-C}_{\text{Ar}}$ BAr^{F_4}), 166.8 (Me-CN).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 6.60.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 62.8

IR (Nujol, cm^{-1}): 1609, 1595, $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1278, 1122 y 887, $\nu(\text{B}-\text{C})$.

Análisis Elemental: Análisis Calculado para $\text{C}_{68}\text{H}_{65}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{SiZn}$: C, 55.02, H, 4.41, N, 2.83. Encontrado: C, 54.94, H, 4.64, N, 3.01.

Síntesis de **9b:** Una disolución de 49.7 mg (0.20 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ en 5 mL de CH_2Cl_2 se transfirió a un tubo de centrifuga con cierre de teflón, se enfrió a - 60 °C y con agitación magnética se añadió lentamente (vía cánula) una disolución de 258 mg (0.20 mmol) de $[\text{H}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ en 5 mL de CH_2Cl_2 a - 60 °C. El color de la disolución resultante no cambió de manera significativa. Se agitó 20 minutos a la misma temperatura y 2 h a la temperatura ambiente. Se llevó hasta sequedad y el sólido resultante se lavó varias veces con hexano (3 x 5 mL), desechando el líquido sobrenadante. El residuo se secó durante varias horas bajo vacío, para obtener **9b** como un sólido de color anaranjado. Rendimiento: 248 mg, 86%.

Datos analíticos y espectroscópicos para **9b**:

Peso molar: 1405.4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1.09 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.09 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.76 (s, 2H, CH_2 Zn-Bn), 2.48 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CHMe_2), 2.50 (s, 6H, Me-CN), 5.59 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Zn-Bn), 6.58 (m, 2H, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Zn-Bn), 6.59 (m, 1H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ Zn-Bn), 7.39 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 7.44 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 7.56 (s, 4H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ BAR^{F_4}),

7.73 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BAr^F₄), 8.41 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3-CH_{Py}), 8.58 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 18.3 (Me-CN), 18.6 (CH₂ Zn-Bn), 22.9 (CHMeMe), 23.9 (CHMeMe), 29.2 (CHMe₂), 117.6 (s, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 121.3 (*p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 124.6 (c, ¹J_{CF} = 272 Hz, CF₃ BAr^F₄), 124.7 (*m*-CH_{N-Ar}), 126.4 (*o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 127.7 (3-CH_{Py}), 127.9 (*m*-CH_{Ar} Zn-Bn), 128.1 (*p*-CH_{N-Ar}), 128.9 (c, ²J_{CF} = 31 Hz, C-CF₃ BAr^F₄), 134.8 (s, *o*-CH_{Ar} BAr^F₄), 137.8 (*o*-C_{N-Ar}), 141.0 (*i*-C_{N-Ar}), 145.4 (*i*-C_{Ar} Zn-Bn), 146.0 (4-CH_{Py}), 148.7 (2-C_{Py}), 161.8 (c, ¹J_{CB} = 50 Hz, *i*-C_{Ar} BAr^F₄), 166.8 (Me-C-N).

¹¹B{¹H} RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 62.8

IR (Nujol, cm⁻¹): 1609, 1596, ν(C=N); 1276, 1127 y 888, ν(B-C).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₇₂H₆₂BF₂₄N₃Zn: C, 57.60, H, 4.16, N, 2.80. Encontrado: C, 57.46, H, 4.15, N, 2.63.

Síntesis de 9c: Se adicionaron lentamente 0.9 mL (0.45 mmol) de una disolución 0.5 M de Zn(CH₂CMe₂Ph)₂ en tolueno a un tubo de centrifuga provisto de llave Young, que contenía una disolución de 525 mg (0.42 mmol) de [H^{iPr₄}BIP]⁺[BAr^F₄]⁻ en 20 mL de Et₂O agitada a - 60 °C. La mezcla de reacción retuvo el color anaranjado del ligando neutro. Después de 20 min de agitación, se retiró el baño frío y se continuó la agitación 2 h a la temperatura ambiente. A continuación, los componentes volátiles fueron eliminados bajo presión reducida y el residuo resultante se lavó varias veces con hexano (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido amarillo pulverulento que se secó bajo vacío durante 4 h. Rendimiento: 431 mg, 72%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9c:

Peso molar: 1447.5 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 0.56 (s, 6H, ZnCH₂CMe₂Ph), 0.94 (s, 2H, ZnCH₂CMe₂Ph), 1.11 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMeMe), 1.19 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMeMe), 2.52 (h, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 2.52 (s, 6H, Me-CN), 6.78 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, *o*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 6.97 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, *p*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 7.03 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, *m*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 7.33 (d, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, *m*-CH_{N-Ar}), 7.39 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *p*-CH_{N-Ar}), 7.55 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 7.72 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 8.42 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3-CH_{Py}), 8.61 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 19.2 (Me-CN), 23.1 (CHMeMe), 24.2 (CHMeMe), 29.3 (CHMe₂), 33.2 (ZnCH₂CMe₂Ph), 33.8 (ZnCH₂CMe₂Ph), 117.6 (s, *p*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 124.7 (*m*-CH_{N-Ar}), 124.7 (c, ¹J_{CF} = 272 Hz, CF₃ BA_r^F₄), 124.7 (solap. *o*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 125.2 (*p*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 127.7 (*m*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 127.9 (3-CH_{Py}), 128.0 (*p*-CH_{N-Ar}), 128.9 (c, ²J_{CF} = 31 Hz, C-CF₃ BA_r^F₄), 134.9 (s, *o*-CH_{Ar} BA_r^F₄), 137.9 (*o*-C_{N-Ar}), 140.9 (*i*-C_{N-Ar}), 146.2 (4-CH_{Py}), 149.1 (2-C_{Py}), 153.4 (*i*-C_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 161.8 (c, ¹J_{CB} = 50 Hz, *i*-C_{Ar} BA_r^F₄), 166.9 (Me-CN). Falta Zn-CH₂CMe₂Ph.

¹¹B{¹H} RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 62.8

IR (Nujol, cm⁻¹): 1609, 1596, ν(C=N); 1276, 1127 y 888, ν(B-C).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₇₅H₆₈BF₂₄N₃Zn: C, 58.36, H 4.44, N, 2.72. Encontrado: C, 58.27, H, 4.59, N, 2.80.

Síntesis del compuesto 9d. A una disolución de 741 mg (0.52 mmol) de [4-Bn-H^{iPr4}BIP]⁺[BAR^F₄]⁻ en 10 mL de CH₂Cl₂ agitada a - 60 °C se le adicionó lentamente 1.0 mL (0.52 mmol) de una disolución 0.52 M de Zn(CH₂SiMe₃)₂ en tolueno. Los componentes volátiles fueron eliminados bajo vacío y el residuo anaranjado se lavó varias veces con hexano (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido que se secó durante 4 h bajo vacío. Rendimiento: 504 mg, 61%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9d:

Peso molar: 1495.5 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 500 MHz): δ - 0.73 (s, 9H, ZnCH₂SiMe₃), 0.01 (s, 2H, ZnCH₂SiMe₃), 1.10 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMeMe), 1.22 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMeMe), 2.43 (s, 6H, Me-CN), 2.51 (h, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHMe₂), 4.38 (s, 2H, CH₂ Py-Bn), 7.27 - 7.40 (m, 5H, CH_{Ar} Py-Bn), 7.29 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *m*-CH_{N-Ar}), 7.42 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, *p*-CH_{N-Ar}), 7.55 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BAR^F₄), 7.72 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BAR^F₄), 8.21 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 125 MHz): δ - 4.8 (ZnCH₂SiMe₃), 1.5 (ZnCH₂SiMe₃), 18.7 (Me-CN), 23.5 (CHMeMe), 23.9 (CHMeMe), 29.1 (CHMe₂), 42.1 (CH₂ Py-Bn), 117.6 (s, *p*-CH_{Ar} BAR^F₄), 124.7 (*m*-CH_{N-Ar}), 124.7 (c, ¹J_{CF} = 272 Hz, CF₃ BAR^F₄), 127.8 (3-CH_{Py}), 127.9 (*m*-CH_{Ar} Py-Bn), 128.2 (*p*-CH_{Ar} Py-Bn), 128.9 (c, ²J_{CF} = 31 Hz, C-CF₃ BAR^F₄), 129.2 (*o*-CH_{Ar} Py-Bn), 129.7 (*p*-CH_{N-Ar}), 134.9 (s, *o*-CH_{Ar} BAR^F₄), 135.9 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 137.7 (*o*-C_{N-Ar}), 140.8 (*i*-C_{N-Ar}), 148.6 (2-C_{Py}), 162.1 (c, ¹J_{CB} = 50 Hz, *i*-C_{Ar} BAR^F₄), 163.0 (4-C_{Py}), 166.9 Me-CN).

¹¹B{¹H} RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 62.8

IR (Nujol, cm^{-1}): 1609, ν (C=N); 1278, 1125 y 887, ν (B-C).

Análisis Elemental: Análisis calculado para $\text{C}_{76}\text{H}_{72}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{SiZn}$: C, 57.49, H, 4.57, N, 2.65 Encontrado: C, 57.14, H, 4.40, N, 2.46.

Síntesis de 9e: A través de una cánula se adicionó gota a gota una disolución anaranjada de 408.0 mg (0.29 mmol) de $[\text{4-Bn-H}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ en 10 mL de CH_2Cl_2 a un tubo de centrifuga provisto de llave Young que contenía una disolución de 90 mg (0.36 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ en 10 mL de CH_2Cl_2 agitada a $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Terminada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 20 min a esta temperatura. Seguidamente, se retiró el baño refrigerante y se continuó la agitación por 2 h más a la temperatura ambiente. Los componentes volátiles fueron eliminados bajo vacío y el residuo anaranjado se lavó varias veces con hexano (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido que se secó durante 4 h bajo vacío. Rendimiento: 398 mg, 88%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9e:

Peso molar: 1495.5 g.mol⁻¹.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$, 400 MHz): δ 1.05 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CHMeMe), 1.07 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CHMeMe), 1.69 (s, 2H, CH_2 Zn-Bn), 2.44 (s, 6H, Me-CN), 2.46 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CHMe₂), 4.36 (s, 2H, CH_2 Py-Bn), 5.60 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, *o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.59 (m, 3H, *m* y *p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 7.23-7.46 (m, 5H, CH_{Ar} Py-Bn), 7.33 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *m*-CH_{N-Ar}), 7.42 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *p*-CH_{N-Ar}), 7.55 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BAr₄^F), 7.72 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BAr₄^F), 8.18 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$, 100 MHz): δ 18.1 (CH_2 Zn-Bn), 18.5 (Me-CN), 22.9 (CHMeMe), 24.1 (CHMeMe), 29.1 (CHMe₂), 42.0 (CH_2 Py-Bn), 117.5 (s, *p*-CH_{Ar} BAr₄^F), 121.1 (*p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 124.7 (*m*-CH_{N-Ar}), 124.7 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$

Hz, $\text{CF}_3 \text{BAr}^{\text{F}_4}$), 126.1 (*o*- CH_{Ar} Zn-Bn), 127.7 (*m*- CH_{Ar} Py-Bn), 127.7 (3- CH_{Py}), 128.1 (*p*- CH_{Ar} Py-Bn), 128.2 (*m*- CH_{Ar} Zn-Bn), 128.9 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C- $\text{CF}_3 \text{BAr}^{\text{F}_4}$), 129.0 (*o*- CH_{Ar} Py-Bn), 129.6 (*p*- $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 134.8 (s, *o*- CH_{Ar} BAr^{F_4}), 136.0 (*i*- C_{Ar} Py-Bn), 137.7 (*o*- $\text{C}_{\text{N-Ar}}$), 141.1 (*i*- $\text{C}_{\text{N-Ar}}$), 148.9 (2- C_{Py}), 161.8 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, *i*- C_{Ar} BAr^{F_4}), 162.3 (4- C_{Py}), 166.7 (Me-CN). Falta *i*- C_{Ar} Zn-Bn.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 6.60.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 62.8

IR (Nujol, cm^{-1}): 1608, $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1277, 1126 y 886, $\nu(\text{B}-\text{C})$.

Análisis Elemental: Análisis Calculado para $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Zn}$: C, 59.62, H, 4.31, N, 2.64. Encontrado: C, 59.63, H, 4.13, N, 2.40.

Síntesis del compuesto 9f. Se preparó una disolución de 538 mg (0.40 mmol) de $[4\text{-Bn-H}^{\text{iPr}_4}\text{BIP}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ en 15 mL de Et_2O . Sobre la disolución resultante, agitada a - 60 °C, se adicionaron muy lentamente 0.8 mL (0.40 mmol) de una disolución 0.5 M de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$ en tolueno. La mezcla resultante fue tratada de igual manera que los casos anteriores. El producto se aisló como un sólido anaranjado. Rendimiento: 487 mg, 79%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9f:

Peso molar: 1537.6 g.mol⁻¹.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 0.56 (s, 6H, $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 0.92 (s, 2H, $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.09 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.18 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 2.46 (s, 6H, Me-CN), 2.50 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CHMe_2), 4.39 (s, 2H, CH_2 Py-Bn), 6.77 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, *o*- CH_{Ar} $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, *p*- CH_{Ar} $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 7.03 (t,

2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, *m*-CH_{Ar} ZnCH₂CMe₂Ph), 7.25-7.41 (m, 5H, CH_{Ar} Py-Bn), 7.32 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, *m*-CH_{N-Ar}), 7.43 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, *p*-CH_{N-Ar}), 7.55 (s, 4H, *p*-CH_{Ar}BAr^F₄), 7.72 (s, 8H, *o*-CH_{Ar}BAr^F₄), 8.21 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 19.1 (Me-CN), 23.1 (CHMeMe), 24.2 (CHMeMe), 29.3 (CHMe₂), 33.2 (ZnCH₂CMe₂Ph), 33.8 (ZnCH₂CMe₂Ph), 37.4 (ZnCH₂CMe₂Ph), 42.0 (CH₂ Py-Bn), 117.5 (s, *p*-CH_{Ar}BAr^F₄), 124.6 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, CF₃BAr^F₄), 124.7 (*o*-CH_{Ar}ZnCH₂CMe₂Ph), 124.7 (*m*-CH_{N-Ar}), 125.3 (*p*-CH_{Ar}ZnCH₂CMe₂Ph), 127.6 (*m*-CH_{Ar}Py-Bn), 127.8 (*m*-CH_{Ar}ZnCH₂CMe₂Ph), 128.0 (*p*-CH_{Ar}Py-Bn), 128.1 (3-CH_{Py}), 128.9 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C-CF₃BAr^F₄), 129.2 (*o*-CH_{Ar}Py-Bn), 129.7 (*p*-CH_{N-Ar}), 134.9 (s, *o*-CH_{Ar}BAr^F₄), 135.9 (*i*-C_{Ar}Py-Bn), 137.8 (*o*-C_{N-Ar}), 141.0 (*i*-C_{N-Ar}), 149.1 (2-C_{Py}), 153.5 (*i*-C_{Ar}ZnCH₂CMe₂Ph), 161.8 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, *i*-C_{Ar}BAr^F₄), 166.9 (Me-CN).

¹¹B{¹H} RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 62.8

IR (Nujol, cm⁻¹): 1609, ν (C=N); 1278, 1125 y 886 ν (B-C).

Análisis Elemental: Análisis Calculado para C₈₂H₇₄BF₂₄N₃Zn: C, 60.29, H, 4.57, N, 2.57. Encontrado: C, 60.59, H, 4.71, N, 2.16.

Síntesis de 9g: Se disolvieron 609 mg (0.48 mmol) de [H^{imes}BIP]⁺[BAr^F₄]⁻ en 20 mL de Et₂O. La disolución se enfrió a - 60 °C y con agitación se le adicionó lentamente 1.0 mL (0.52 mmol) de una disolución 0.52 M de Zn(CH₂SiMe₃)₂ en tolueno. La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a la misma temperatura y 2 h más a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la disolución resultante se evaporó hasta 1/4 del volumen inicial y se adicionó hexano (10 mL) hasta obtener un precipitado. La suspensión fue

filtrada y el sólido resultante se lavó varias veces con hexano (3 x 5 mL), y se secó bajo vacío. El producto se obtuvo como un sólido amarillo. Rendimiento: 403 mg, 59%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9g:

Peso molar: 1317.3 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 500 MHz): δ - 0.87 (s, 2H, ZnCH₂SiMe₃), 0.65 (s, 9H, ZnCH₂SiMe₃), 2.0 (s, 12H, *o*-Me_{N-Ar}), 2.31 (s, 6H, *p*-Me_{N-Ar}), 2.42 (s, 6H, Me-CN), 7.01 (s, 4H, *m*-CH_{N-Ar}), 7.56 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 7.73 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BAr^F₄), 8.33 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3-CH_{Py}), 8.52 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ - 5.6 (ZnCH₂SiMe₃), 1.8 (ZnCH₂SiMe₃), 16.9 (Me-CN), 18.1 (*o*-Me_{N-Ar}), 20.5 (*p*-Me_{N-Ar}), 117.6 (s, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 124.7 (c, ¹J_{CF} = 272 Hz, CF₃ BAr^F₄), 127.1 (3-CH_{Py}), 127.2 (*p*-C_{N-Ar}), 128.9 (c, ²J_{CF} = 31 Hz, C-CF₃ BAr^F₄), 129.7 (*m*-CH_{N-Ar}), 134.8 (s, *o*-CH_{Ar} BAr^F₄), 137.1 (*o*-C_{N-Ar}), 140.3 (*i*-C_{N-Ar}), 145.9 (4-CH_{Py}), 148.5 (2-C_{Py}), 161.8 (c, ¹J_{CB} = 50 Hz, *i*-C_{Ar} BAr^F₄), 166.6 (Me-CN).

¹¹B{¹H} RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 62.8

IR (Nujol, cm⁻¹): 1610, 1594, ν(C=N); 1277, 1123 y 888, ν(B-C).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₆₃H₅₄BF₂₄N₃SiZn: C, 53.54, H, 3.85, N, 2.97. Encontrado: C, 53.10, H, 3.57, N, 2.34.

Síntesis de 9h: Se preparó en un tubo de centrifuga, provisto con llave Young, una disolución de 807 mg (0.69 mmol) de [H^{iMes}BIP]⁺[BAr^F₄]⁻ en 15 mL de Et₂O. La disolución resultante de color anaranjado se agitó a - 60 °C y 10

min después, se le adicionó lentamente 0.7 mL (0.7 mmol) de una disolución 1.0 M de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ en tolueno. Después de agitar 20 min a la misma temperatura se retiró el baño refrigerante y se continuó la agitación por 2 h más a la temperatura ambiente. Seguidamente, los componentes volátiles fueron eliminados bajo vacío y el residuo obtenido se agitó con 10 mL de hexano durante 30 min y la suspensión resultante se centrifugó. El líquido sobrenadante se retiró vía cánula y el sólido se secó bajo vacío durante 5 h. Se obtuvo el producto como un sólido anaranjado. Rendimiento: 630 mg, 71%.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9h:

Peso molar: 1321.2 g.mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 1.62 (s, 2H, CH₂ Zn-Bn), 1.93 (s, 12H, *o*-Me_{N-Ar}), 2.37 (s, 6H, *p*-Me_{N-Ar}), 2.42 (s, 6H, Me-CN), 6.52 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, *o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 6.68 (m, 3H, *m*-CH_{Ar}, *p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 7.03 (s, 4H, *m*-CH_{N-Ar}), 7.56 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BAr₄^F), 7.73 (s, 8H, *o*-CH_{Ar} BAr₄^F), 8.32 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3-CH_{Py}), 8.51 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4-CH_{Py}).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 16.8 (Me-CN), 18.0 (*o*-Me_{N-Ar}), 19.3 (CH₂ Zn-Bn), 20.6 (*p*-Me_{N-Ar}), 117.6 (s, *p*-CH_{Ar} BAr₄^F), 121.5 (*p*-CH_{Ar} Zn-Bn), 124.7 (c, ¹J_{CF} = 272 Hz, CF₃ BAr₄^F), 126.0 (*o*-CH_{Ar} Zn-Bn), 127.3 (3-CH_{Py}), 127.4 (*p*-C_{N-Ar}), 127.9 (*m*-CH_{Ar} Zn-Bn), 128.9 (c, ²J_{CF} = 31 Hz, C-CF₃ BAr₄^F), 129.8 (*m*-CH_{N-Ar}), 134.9 (s, *o*-CH_{Ar} BAr₄^F), 137.2 (*o*-C_{N-Ar}), 140.7 (*i*-C_{N-Ar}), 144.8 (*i*-C_{Ar} Zn-Bn), 145.9 (4-CH_{Py}), 148.6 (2-C_{Py}), 161.8 (c, ¹J_{CB} = 50 Hz, *i*-C_{Ar} BAr₄^F), 166.9 (Me-CN).

¹¹B{¹H} RMN (128 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 6.60.

¹⁹F{¹H} RMN (376 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ - 62.8

IR (Nujol, cm^{-1}): 1593, $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1277, 1128 y 887, $\nu(\text{B}-\text{C})$.

Análisis Elemental: Análisis calculado para $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Zn}$: C, 55.93, H, 3.56, N, 2.96. Encontrado: C, 55.71, H, 3.48, N, 2.42.

Síntesis de 9i: En un tubo de centrifuga provisto de llave Young se preparó una disolución de 514 mg (0.41 mmol) del compuesto $[\text{H}^{\text{Mes}}\text{BIP}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ en 15 mL de Et_2O . La disolución anaranjada se enfrió a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ y con agitación se adicionó lentamente 1.0 mL (0.50 mmol) una disolución 0.50 M de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$ en tolueno. La mezcla se agitó 20 min a esta temperatura y posteriormente se retiró el baño refrigerante. Después de 2 h de agitación a la temperatura ambiente los volátiles fueron eliminados bajo presión reducida y el sólido resultante se lavó con hexano (3 x 5 mL). El compuesto se aisló como un sólido de color anaranjado. Rendimiento: 476 mg, 81%. 300 mg del producto se recrystalizaron disolviéndolos en 5 mL de Et_2O y adicionando pentano hasta turbidez. La disolución resultante se enfrió a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos días. Transcurrido este tiempo se observó la formación de cristales, que se separaron y se lavaron con una mezcla de Et_2O /pentano (1:10) a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, de los cuales se seleccionó uno para su estudio por difracción de rayos X.

Datos analíticos y espectroscópicos para 9i:

Peso molar: $1363.3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz): δ 0.69 (s, 6H, $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 0.81 (s, 2H, $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.95 (s, 12H, *o*- $\text{Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.36 (s, 6H, *p*- $\text{Me}_{\text{N-Ar}}$), 2.40 (s, 6H, *Me*-CN), 6.73 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, *o*- CH_{Ar} $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 7.01 (m, 3H, *m*- CH_{Ar} *p*- CH_{Ar} $\text{ZnCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 7.03 (s, 4H, *m*- $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 7.55 (s, 4H, *p*- CH_{Ar} BAr^{F}_4), 7.72 (s, 8H, *o*- CH_{Ar} BAr^{F}_4), 8.32 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, 3- CH_{Py}), 8.51 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, 4- CH_{Py}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 17.3 (*Me*-CN), 18.2 (*o-Me*_{N-Ar}), 20.6 (*p-Me*_{N-Ar}), 33.2 (*ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 33.6 (*ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 37.4 (*ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 117.6 (s, *p-CH*_{Ar} BAR^{F_4}), 124.3 (*o-CH*_{Ar} *ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 124.7 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, CF_3 BAR^{F_4}), 124.8 (*p-CH*_{Ar} *ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 127.4 (*m-CH*_{Ar} *ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 127.5 (*p-C*_{N-Ar}), 127.9 (3-*CH*_{Py}), 128.9 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C- CF_3 BAR^{F_4}), 129.8 (*m-CH*_{N-Ar}), 134.9 (s, *o-CH*_{Ar} BAR^{F_4}), 137.1 (*o-C*_{N-Ar}), 140.9 (*i-C*_{N-Ar}), 145.7 (4-*CH*_{Py}), 149.0 (2-*C*_{Py}), 154.5 (*i-C*_{Ar} *ZnCH*₂*CMe*₂*Ph*), 161.8 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, *i-C*_{Ar} BAR^{F_4}), 166.6 (*Me*-CN).

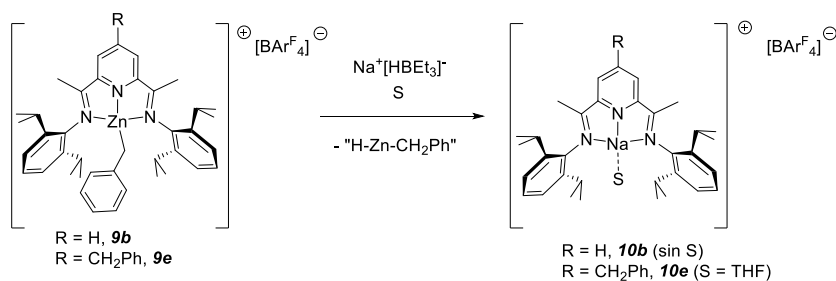
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 62.8

IR (Nujol, cm^{-1}): 1593, $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1277, 1128 y 887, $\nu(\text{B}-\text{C})$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 1610, 1594, $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1279, 1118 y 886, $\nu(\text{B}-\text{C})$.

Análisis Elemental: Análisis calculado para $\text{C}_{69}\text{H}_{56}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Zn}$: C, 56.79, H, 3.87, N, 2.88. Encontrado: C, 56.85, H, 3.93, N, 2.48

Reacciones de los complejos catiónicos **9** con $\text{Na}^+[\text{HBEt}_3]^-$



Reacción del compuesto **9b con $\text{Na}^+[\text{HBEt}_3]^-$.** Se preparó una disolución 0.064 M de superhidruro diluyendo 1 ml de la disolución comercial 1 M en tolueno con 14.6 ml del mismo disolvente. En una ampolla cerrada, se agita durante 15 min una suspensión del complejo **9b** (91.6 mg, 0.064 mmol) en 5

ml tolueno. Sobre esta suspensión, se añade 1 ml de la disolución 0.064 M de Na[HB₃Et₃]. El color de la mezcla cambia de anaranjado a amarillo claro. Se mantiene la agitación durante 3 h a la temperatura ambiente y a continuación se evapora la mezcla. El residuo se lava con 3 x 10 ml de hexano, se filtran los lavados y el residuo se seca bajo vacío. Los líquidos de lavado combinados se llevaron a sequedad y se registró su espectro de RMN ¹H, el cual no presenta indicios de haber extraído ninguna especie bien definida. Por el contrario, el producto sólido (**10b**) presenta espectros bien definidos.

Datos espectroscópicos para **10b**:

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 1.10 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHMeMe), 1.15 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHMeMe), 2.33 (s, 6H, Me-CN), 2.59 (h, 4H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHMe₂), 7.24 (sa, 6H, m y p-CH_{N-Ar}), 7.55 (s, 4H, p-CH_{Ar} BAr^F₄), 7.73 (sa, 8H, m-CH_{Ar} BAr^F₄), 8.11 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 3-CH_{Py}), 8.25 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4-CH_{Py}).

ESI-MS (THF): 504.5 (ⁱPr⁴BIPNa⁺).

Reacción del compuesto 9e con Na⁺[HB₃Et₃]⁻: Sobre una disolución del compuesto **9e** (229.8 mg, 0.144 mmol) en 10 mL de THF, agitada a -60 °C, se añadieron 0.15 ml de Na⁺[HB₃Et₃]⁻ 1 M en tolueno (0.15 mmol). El color de la disolución cambia de inmediato de naranja a verde-azulado intenso. Se continúa la agitación durante 20 min a la misma temperatura, y 20 min más a la temperatura ambiente. La disolución resultante, de color verde, se lleva a sequedad. El residuo aceitoso se agita con hexano a -70 °C. Resulta un sólido de color marrón, y una disolución de color verde que se separa por filtración. Los espectros de RMN de la disolución (CD₂Cl₂ o C₆D₆) no indicaron la presencia de especies bien definidas. El residuo sólido se disolvió en 1 mL de CH₂Cl₂, se añadió 1 mL de pentano y la disolución se

enfrió a -30 °C. Al cabo de algunos días se observó la formación de cristales de la sal $\text{Na}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (identificados por difracción de rayos X), que se separan del resto de la disolución por decantación. El líquido sobrenadante se evapora dejando 62 mg (0.05 mmol) de un residuo que se identifica como el compuesto **10e**. Rto.: 35 %.

Datos espectroscópicos para el compuesto 10e:

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1.05 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.66 (m, 4H, THF), 2.29 (s, 6H, Me-CN), 2.59 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMe₂), 3.23 (m, 4H, THF), 4.27 (s, 2H, CH₂ Py-Bn), 7.15 – 7.25 (sa, 6H, *m,p*-CH_{N-Ar}), 7.32 (d, 2H $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *o*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.33 (t, 1H $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, *p*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.39 (t, 2H $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, *m*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.65 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 7.74 (sa, 8H, *m*-CH_{Ar} BAr^F₄), 7.96 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

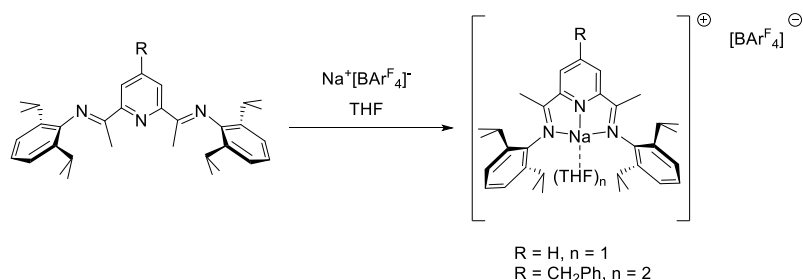
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 18.8 (Me-CN), 23.3 (CHMeMe), 23.6 (CHMeMe), 25.6 (THF), 28.8 (CHMe₂), 42.0 (CH₂ Py-Bn), 68.4 (THF), 117.8 (m, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 124.4 (*m*-CH_{N-Ar}), 125.0 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, CF₃ BAr^F₄), 126.2 (3-CH_{Py}), 127.7 (*p*-CH_{N-Ar}), 128.5 (*p*-CH_{Ar} Py-Bn), 129.2 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C-CF₃ BAr^F₄), 129.3 (*o*-CH_{Ar} Py-Bn), 129.5 (*m*-CH_{Ar} Py-Bn), 135.2 (sa, *o*-CH_{Ar} BAr^F₄), 136.4 (*o*-C_{N-Ar}), 138.0 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 144.3 (*i*-C_{N-Ar}), 153.2 (2-C_{Py}), 156.9 (4-C_{Py}), 162.1 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, *i*-C_{Ar} BAr^F₄), 169.1 (Me-CN).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 6.60.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN (376 MHz, 25 °C, CD_2Cl_2): δ - 62.8

ESI-MS (CH_2Cl_2): 594.5 (4-Bn-ⁱPr⁴BIPNa⁺).

Síntesis independiente de los complejos $[(4\text{-R-}^{i\text{Pr}}_4\text{BIP})\text{Na}(\text{THF})_n]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$



$[(^{i\text{Pr}}_4\text{BIP})\text{Na}(\text{THF})]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$: Este compuesto es un derivado del complejo **10b**, que contiene una molécula adicional de THF. Los espectros de RMN de ambos compuestos (con y sin THF) son muy similares, salvo por las señales de THF. Se disuelven 443 mg (0.5 mmol) de la sal $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ en 11 mL de una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF}$ 10:1 (v/v), y la disolución se transfiere sobre otra de 241 mg (0.5 mmol) del ligando $^{i\text{Pr}}_4\text{BIP}$ en 8 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 1 h, se lleva a sequedad y el residuo sólido resultante se recristaliza desde una mezcla de CH_2Cl_2 /hexano a -20 °C. El producto se obtiene como un sólido cristalino de color amarillo. Rendimiento: 552 mg (0.383 mmol), 77 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para el compuesto $[(^{i\text{Pr}}_4\text{BIP})\text{Na}(\text{THF})]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1.11 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.19 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz, CHMeMe), 1.69 (m, 4H, THF), 2.37 (s, 6H, Me-CN), 2.65 (h, 4H $J = 6.8$ Hz, CHMe_2), 3.28 (m, 4H, THF), 7.29-7.24 (m, 6H, $m,p\text{-CH}_{\text{N-Ar}}$), 7.60 (s, 4H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$, BAR^{F}_4), 7.77 (s, 8H, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$, BAR^{F}_4), 8.14 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz, 3-CH_{Py}), 8.25 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz, 4-CH_{Py}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 18.8 (Me-CN), 23.4 (CHMeMe), 23.7 (CHMeMe), 25.7 (THF), 28.8 (CHMe_2), 68.3 (THF), 117.9 (m, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$).

BAr^{F}_4 , 124.7 (*m*- $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 125.1 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, CF_3 BAr^{F}_4), 126.0 (3- CH_{Py}), 126.3 (*p*- $\text{CH}_{\text{N-Ar}}$), 129.3 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C- CF_3 BAr^{F}_4), 135.2 (s, *o*- CH_{Ar} BAr^{F}_4), 136.5 (*o*- $\text{C}_{\text{N-Ar}}$), 141.3 (4- CH_{Py}), 144.5 (*i*- $\text{C}_{\text{N-Ar}}$), 153.3 (2- C_{Py}), 162.1 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, *i*- C_{Ar} BAr^{F}_4), 169.0 (Me-CN).

ESI-MS (CH_2Cl_2): 504.4 ($^{\text{iPr}^4}\text{BIPNa}^+$).

Análisis Elemental: Análisis calculado para $\text{C}_{69}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{NaO}$: C, 57.55, H, 4.41, N, 2.92. Encontrado: C, 57.23, H, 4.67, N, 2.77

$[(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{BIP})\text{Na}(\text{THF})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$: Este compuesto se obtiene de manera análoga al anterior. Se prepara una disolución de la sal $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ (0.334 g, 0.38 mmol) en 8 mL de CH_2Cl_2 , a la que se añaden 0.5 mL de THF. Por otro lado, se prepara otra disolución del ligando 4-Bn- $^{\text{iPr}^4}\text{BIP}$ en 8 mL de CH_2Cl_2 . Ambas disoluciones se mezclan a la temperatura ambiente y la mezcla se agita durante 1 h, aproximadamente. A continuación se evaporan los componentes volátiles, el residuo sólido de color amarillo se lava durante 2.5 h con pentano (10 mL), se filtra y se seca bajo vacío. El análisis elemental de este sólido sugiere que se encuentra puro pero retiene algo de CH_2Cl_2 . Rto, 0.355 g (0.38 mmol, 61 %). Los intentos de cristalizar este compuesto desde mezclas CH_2Cl_2 /hexano o Et_2O no tuvieron éxito debido a su extrema solubilidad y su tendencia a separarse formando fases líquidas inmiscibles con el resto de la disolución. Como se observó en la preparación a partir de **9e**, de estas fases líquidas termina separándose algo de la sal $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$, cuya cristalización es más favorable.

Datos analíticos y espectroscópicos para el compuesto $[(4\text{-Bn-}^{\text{iPr}^4}\text{BIP})\text{Na}(\text{THF})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$:

$^1\text{H RMN}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1.04 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.14 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHMeMe), 1.71 (m, 8H, THF), 2.29 (s, 6H, Me-

CN), 2.57 (h, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CHMe₂), 3.39 (m, 8H, THF), 4.25 (s, 2H, CH₂ Py-Bn), 7.17 – 7.23 (m, 6H, *m,p*-CH_{N-Ar}), 7.31 (d, 2H $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *o*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.33 (t, 1H $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, *p*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.39 (t, 2H $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, *m*-CH_{Ar} Py-Bn), 7.55 (s, 4H, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 7.72 (sa, 8H, *m*-CH_{Ar} BAr^F₄), 7.94 (s, 2H, 3-CH_{Py}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 18.8 (Me-CN), 23.3 (CHMeMe), 23.7 (CHMeMe), 25.8 (THF), 28.8(CHMe₂), 42.1(CH₂ Py-Bn), 68.3 (THF), 117.8 (m, *p*-CH_{Ar} BAr^F₄), 124.4 (*m*-CH_{N-Ar}), 125.2 (c, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, CF₃ BAr^F₄), 126.2 (3-CH_{Py}), 126.4 (*p*-CH_{N-Ar}), 127.8 (*p*-CH_{Ar} Py-Bn), 129.2 (c, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, C-CF₃ BAr^F₄), 129.3 (*o*-CH_{Ar} Py-Bn), 129.6 (*m*-CH_{Ar} Py-Bn), 135.2 (sa, *o*-CH_{Ar} BAr^F₄), 136.5 (*o*-C_{N-Ar}), 138.1 (*i*-C_{Ar} Py-Bn), 144.4 (*i*-C_{N-Ar}), 153.3 (2-C_{Py}), 156.8 (4-C_{Py}), 162.1 (c, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, *i*-C_{Ar} BAr^F₄), 169.1 (Me-CN).

ESI-MS (CH₂Cl₂): 594.5 (4-Bn-^{iPr}₄BIPNa⁺).

Análisis Elemental: Análisis calculado para C₈₀H₄₉BF₂₄N₃NaO₂·2CH₂Cl₂: C, 55.58, H, 4.61, N, 2.37. Encontrado: C, 55.28, H, 4.49, N, 2.33.

III.6 Polimerización de ε-caprolactona

III.6.1.Generalidades.

La caprolactona usada en los experimentos de polimerización se secó sobre CaH₂, se destiló bajo vacío dinámico y se almacenó sobre tamices moleculares activados. Los espectros de masas MALDI-ToF se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Daltonics. Las muestras se prepararon usando disoluciones de los polímeros en THF y ácido 2,5-dihidroxibenzoico como matriz.

III.6.2. Polimerización de caprolactona con catalizadores neutros.

Experimentos en tubo de RMN. Un tubo de RMN con válvula J-Young se carga con una mezcla del catalizador (5.0, 10.0 ó 15.0 μmol) del complejo **4a** en 0.7 mL de CD_2Cl_2 y la cantidad adecuada de CL (0.5 a 1.5 mmol). A continuación el tubo se cierra y se dispone en un baño de aceite de silicona a 60 °C durante 3 h, tiempo en el cual se alcanza la conversión total, de acuerdo con la desaparición de las señales de monómero y la aparición de un conjunto de señales nuevas correspondientes a policaprolactona. A continuación, se abre el tubo y su contenido se añade sobre un vial en el que se había dispuesto 20 ml de isopropanol acidificado al 3 %, observando la aparición de un precipitado blanquecino que después de ser agitado magnéticamente durante 5 h es filtrado, lavado con metanol (15 ml x 3) y secado bajo vacío. Los rendimientos aislados del polímero son del 80 – 90 %, que, teniendo en cuenta las pequeñas pérdidas de material durante la manipulación, están en buen acuerdo con las conversiones cuantitativas observadas por RMN.

Experimentos preparativos. En una ampolla con cierre de teflón se dispone una cantidad del complejo **4a** (entre 7.7-155 mg) y sobre el mismo se añadió una disolución en tolueno de ϵ -CL (5 mL, 2 M). La relación catalizador /monómero se varió entre 1/50 y 1/1000. Las disoluciones resultantes se agitaron durante 2 horas a 60 °C. Una vez transcurrido este tiempo el contenido de la ampolla fue tratada con 5 mL de metanol, y el polímero se filtró y se secó bajo vacío.

III.6.3. Polimerización de caprolactona con catalizadores catiónicos.

Los experimentos se llevaron a cabo en tubos de RMN de la manera explicada en III.6.2, salvo que se usaron los catalizadores **9** en cantidades comprendidas entre 3 y 20 μmol , y CD_2Cl_2 (0.7 mL) como disolvente. El curso de las reacciones se siguió por RMN de ^1H hasta la detención del proceso.

Conclusiones

Conclusiones:

Las principales conclusiones de la presente Tesis Doctoral son las siguientes:

- 1) La interacción de los reactivos dialquilmanganosos con ligandos BIP permite obtener productos de alquilación en la posición 4 del anillo central (4-R-BIP) y/o las correspondientes dihidropiridinas (4-R-H₂BIP), si los sustituyentes aromáticos contienen grupos alquilo en ambas posiciones *orto*. Cuando solo una de las posiciones *orto* está alquilada, se obtienen productos resultantes de la alquilación de las funciones imina por doble migración.
- 2) La adición controlada de oxígeno a compuestos monoalquílicos de Mn (II) estabilizados con ligandos de tipo dihidropiridinato, seguida de posterior alcoholisis, ha permitido obtener una serie de compuestos dímeros (4-R-H₂BIP)₂, producto de una reacción de cicloadición a través de los carbonos 3 y 3' de cada intermedio organometálico de Mn (II).
- 3) El resultado de la reacción de los compuestos orgacínicos (ZnR₂) con los ligandos BIP depende de la naturaleza del sustituyente alquílico R. Cuando el grupo R es de tipo bencílico o alílico, su comportamiento es comparable a la de los derivados dialquilmanganosos, dando lugar a los correspondientes complejos dihidropiridinato por migración selectiva del grupo R a la posición 4 del anillo de piridina. Sin embargo, o los derivados de neofilo o trimetisililmetilo no reaccionan en absoluto con los ligandos BIP. La reactividad de los alquilos de cinc está determinada por su capacidad para formar complejos dialquílicos pentacoordinados con dichos ligandos.
- 4) Los derivados diorganomagnesianos de tipo alquílico, como por ejemplo el di-*n*-butilmagnesio, transfieren uno de los grupos alquilo al átomo de

- nitrógeno central de los ligandos BIP, pero el derivado bencílico $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{THF}_2$, da lugar a una mezcla de productos resultantes de la migración del grupo bencilo a las posiciones 3 y 4 del anillo central del ligando. Al calentar la mezcla a 80 °C, el primero de estos productos se transforma en el segundo, de lo que se deduce que el producto más estable es el que proviene de la migración a 4.
- 5) Los estudios de RMN de ^1H de baja temperatura que hemos realizado ponen de manifiesto que la transferencia de grupos alquilo a los ligandos BIP es mucho más rápida con el dibencilmagnesio que con dibencilcinc. La transferencia del grupo alquilo es más selectiva en el caso del Zn que en el del Mg.
 - 6) Los complejos dihidropiridinos de cinc son térmicamente estables y no se dimerizan en presencia de oxígeno, pero actúan como donadores de hidruro frente a reactivos electrófilos. La reacción con el ácido de Lewis tris(pentafluorofenil)borano conduce a la formación de complejos alquílicos catiónicos, los cuales se pueden obtener también a través de la reacción de los ácidos conjugados de los ligandos BIP con los dialquilos de cinc. Este segundo método tiene carácter general, y permite obtener cualquier derivado alquílico siempre que se pueda acceder al correspondiente dialquilocinc.
 - 7) Tanto los complejos dihidropiridinato-monoalquilocinc (neutros) como los monoalquil-bis(imidopiridina)cinc (catiónicos) inician la polimerización ROP de la ϵ -caprolactona. Ninguno de estos complejos participa directamente en la reacción de polimerización, sino que actúan como precursores de las verdaderas especies catalíticas. Los estudios realizados sugieren que las especies catalíticas activas implicadas en la polimerización de caprolactona iniciada por dihidropiridinos neutros y alquilderivados catiónicos son diferentes.