



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC

**TESIS DOCTORAL**

**Síntesis de complejos  
organometálicos de hierro con  
ligandos nitrogenados y estudio  
del mecanismo de su acción  
catalítica en la polimerización de  
etileno.**

**María de los Ángeles Cartes Domínguez**

**Sevilla, 2011**





INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC

**Síntesis de complejos  
organometálicos de hierro con  
ligandos nitrogenados y estudio del  
mecanismo de su acción catalítica en  
la polimerización de etileno.**

Trabajo presentado para aspirar  
al Título de Doctor en Química

Fdo: María de los Ángeles Cartes Domínguez

Los Directores:

Fdo: Dr. Juan Campora Pérez

Fdo: Dra. Pilar Palma Ramírez



*A mi familia*



Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que me han ayudado en la realización de este trabajo.

A mis Directores, por haberme dado la oportunidad de realizar la Tesis Doctoral en su grupo de investigación. Por sus buenos consejos y por trasmitirme la ilusión por la Química Organometálica.

A todos mis compañer@s, por haberme ayudado en lo que he necesitado y por compartir momentos. Esos momentos que van desde los desayunos, los ratos en la cocina, los cafés, los congresos, las cervecitas en el salvador, en la alameda, los conciertos, los partidos, las fiestecitas en el piso, las “maratones”.....Después de 5 años, han sido muchos momentos y muchos de vosotros ya más que compañeros os considero amigos. Lo sabeis. Muchas gracias por todo, porque sin vosotros la química no sería la misma.

A mis amig@s porque a pesar de mis “faltas” a muchas citas, en especial en los últimos meses, nos encontramos un día y parece que nos hubiesemos visto el día de antes. Sabeis lo que valoro eso. Espero que siempre sigamos “condamiando”.

Y como no, a mi Familia. Muchas gracias papá y mamá por ser como sois, por apoyarme siempre y de manera incondicional. Por vuestros inmejorables consejos, por confiar siempre en mí. Gracias por haberme hecho la persona que soy. Gracias a mis hermanos por quererme, hacerme reir, por hacerme sentir siempre “la niña de la casa”.

*Gracias*





*“La vida es muy peligrosa. No por las personas que hacen el mal, sino por las personas que se sientan a ver lo que pasa”.*

*Albert Einstein*



# Índice



## Índice:

-Abreviaturas .....	1
-Consideraciones Generales .....	3
-Índice de compuestos.....	5
<b>-Introducción.....</b>	<b>8</b>
<b>1. La nueva “Edad del Hierro”.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Química Organometálica del hierro .....</b>	<b>11</b>
2.1. Compuestos organometálicos con ligandos aceptores o donadores/aceptores $\pi$ .....	11
2.2. Complejos alquílicos de Fe estabilizados por ligandos donadores clásicos.....	19
2.3. Complejos alquílicos de hierro estabilizados por ligandos de tipo 2,6-bisiminopiridina(BIP).....	30
2.4. Mecanismo de las reacciones de polimerización y oligomerización de olefinas catalizadas por complejos de Fe y Co con ligands BIP.....	40
<b>3. Bibliografía.....</b>	<b>57</b>
<b>- Capítulo I. Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos nitrogenados.....</b>	<b>63</b>
<b>I.1 Resultados y Discusión.....</b>	<b>64</b>
I.1.1. Metodología sintética. Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) estabilizados por ligandos piridina.....	64
I.1.2. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con 2,2'-bipiridilo y otros ligandos relacionados.....	76
I.1.3. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos 2-iminopiridina (MIP).....	90
I.1.4. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos $\alpha$ -diimina....	100
I.1.5. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos 2,6-bis(imino)piridina (BIP).....	107

I.1.6. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos 2,5-bis(imino)pirrol (HBIPirr).....	112
<b>I.2. Parte Experimental.....</b>	<b>126</b>
I.2.1. Consideraciones generales.....	126
I.2.2. Medida del Momento Magnético.....	127
I.2.3. Preparación de productos de partida.....	128
I.2.4. Preparación de los precursores alquílicos de piridina.....	130
I.2.5. Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos 2,2'-bipiridilo y derivados.....	136
<i>Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos bipiridilo.....</i>	<i>136</i>
<i>Síntesis de alquilos de Fe(II) con ligandos 6-6'-dimetil-2,2'-bipiridilo, 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridilo y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridilo.....</i>	<i>138</i>
I.2.6. Síntesis de derivados alquílicos de Fe(II) con ligandos 2-iminopiridinas(MIP).....	144
I.2.7. Síntesis de derivados alquílicos de Fe(II) con ligandos $\alpha$ -diimina.....	146
I.2.8. Síntesis de complejos dialquílicos de Fe (II) con ligandos 2,6-bis(imino)piridina (BIP).....	148
I.2.9. Complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo (BIPirr). Síntesis y Reactividad.....	154
I.2.10. Bibliografía.....	158

**-Capítulo II. Desarrollo de un sistema modelo para el estudio del mecanismo de la polimerización de etileno con complejos de hierro con ligandos BIP..... 159**

<b>II.1. Resultados y Discusión.....</b>	<b>160</b>
II.1.1 Reacción de los complejos alquílicos de $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})$ con ácidos próticos.....	160

II.1.2. Reacciones de los complejos dialquílicos Fe(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (BIP) con alquilos de aluminio.....	169
II.1.3. Estudio de la actividad catalítica de los monoalquilderivados Fe(R)(BIP).....	185
II.1.4. Investigación del mecanismo de las reacciones de polimerización y oligomerización de etileno catalizadas por complejos monoalquílicos Fe(R)(BIP).....	199
<b>II.2- Parte Experimental.....</b>	<b>221</b>
II.2.1. Consideraciones generales.....	221
II.2.2. Reacción del complejo dialquílico 14 con ácidos próticos. Síntesis de los complejos 24-27.....	222
II.2.3. Reacción de los derivados dialquílicos de Fe (14-15) con alquilos de aluminio. Síntesis de los complejos 28-31.....	227
II.2.4. Preparación y seguimiento de reacciones en tubo de RMN.....	232
II.2.5. Bibliografía.....	236
<b>- Conclusiones.....</b>	<b>237</b>





## **Abreviaturas.**



**Abreviaturas:****(A) Abreviaturas generales**

<sup>t</sup> Bu	t-butilo, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<sup>i</sup> Pr	i-propilo, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Me	metilo, CH <sub>3</sub>
Ph	fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Bipy	2,2'-bipiridilo
MIP	N-2-alquilfenil-2-iminopiridina
α-diimina	Ar-N=C(Me)-C(Me)=N-Ar
BIP	N-(2,6-dialquilfenil)-2,6-(bisimino)piridina
BIPirr	2,5-bis(imino)pirrol
R	grupo alquilo
THF	tetrahidrofurano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
TMS	tetrametilsilano, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MMAO	metilaluminoxano modificado
MAO	metilaluminoxano
AlMe <sub>3</sub>	trimetilaluminio
TIBA	triisobutil aluminio
TEA	triethylaluminio
ν	frecuencia de tensión de enlace (cm <sup>-1</sup> )
μ <sub>B</sub>	Magnetón de Bohr

**(B) Abreviaturas para resonancia magnética nuclear**

δ	desplazamiento químico (ppm)
---	------------------------------

---

ppm	partes por millón
s	singulete
d	dolete
t	triplete
c	cuartete
q	quintete
hep	heptete
m	multiplote
C <sub>ar</sub>	carbono cuaternario

# **Consideraciones** **Generales.**



**Abreviaturas:****(A) Abreviaturas generales**

<sup>t</sup> Bu	t-butilo, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<sup>i</sup> Pr	i-propilo, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Me	metilo, CH <sub>3</sub>
Ph	fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Bipy	2,2'-bipiridilo
MIP	N-2-alkuilfenil-2-iminopiridina
α-diimina	Ar-N=C(Me)-C(Me)=N-Ar
BIP	N-(2,6-dialquilfenil)-2,6-(bisimino)piridina
BIPirr	2,5-bis(imino)pirrol
R	grupo alquilo
THF	tetrahidrofurano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
TMS	tetrametilsilano, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MMAO	metilaluminoxano modificado
MAO	metilaluminoxano
AlMe <sub>3</sub>	trimetilaluminio
TIBA	triisobutil aluminio
TEA	triethylaluminio
ν	frecuencia de tensión de enlace (cm <sup>-1</sup> )
μ <sub>B</sub>	Magnetón de Bohr

**(B) Abreviaturas para resonancia magnética nuclear**

δ	desplazamiento químico (ppm)
---	------------------------------

---

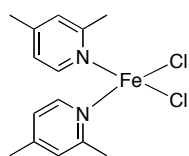
ppm	partes por millón
s	singulete
d	dolete
t	triplete
c	cuartete
q	quintete
hep	heptete
m	multiplote
C <sub>ar</sub>	carbono cuaternario



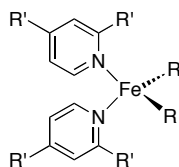
# Índice de compuestos



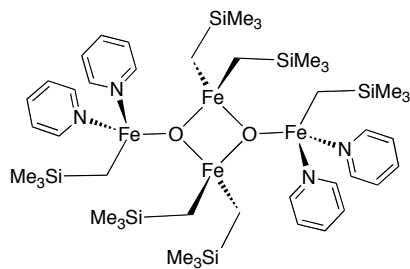
## Índice de compuestos:



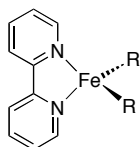
**FeCl<sub>2</sub>Lut<sub>2</sub>**



R	R'	
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	H	<b>1</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	H	<b>2</b>
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> Ph	H	<b>3</b>
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Me	<b>1a</b>

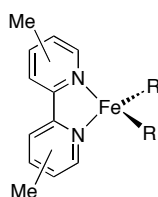


**4**



R

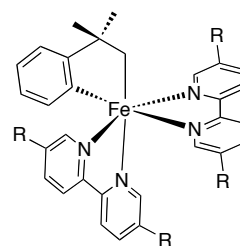
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	<b>5</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	<b>6</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	<b>7</b>



R

Me<sub>2</sub>

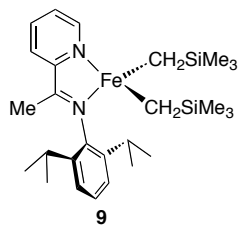
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	6,6'	<b>5a</b>
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	5,5'	<b>5b</b>
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	4,4'	<b>5c</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	6,6'	<b>6a</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	5,5'	<b>6b</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	4,4'	<b>6c</b>



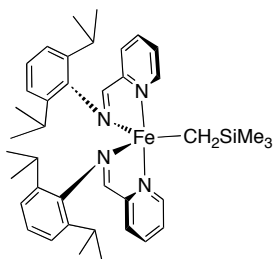
R

H **8**

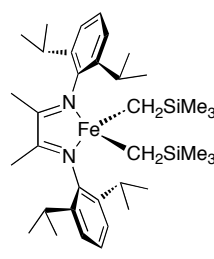
CH<sub>3</sub> **8b**



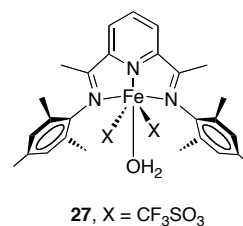
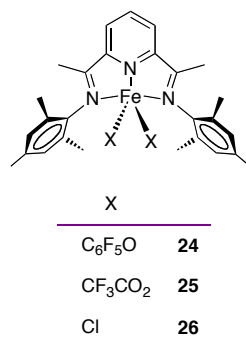
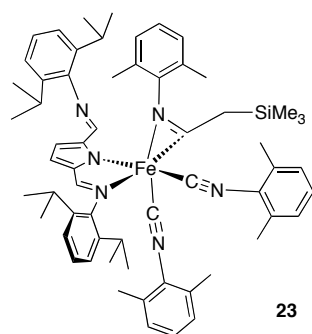
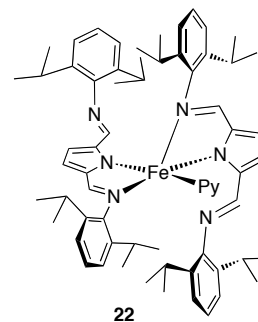
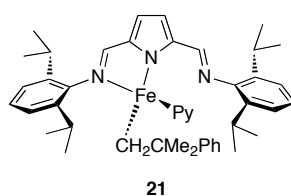
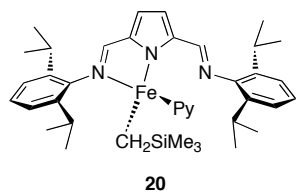
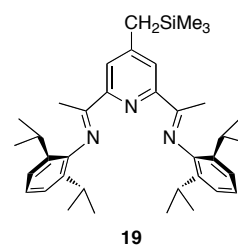
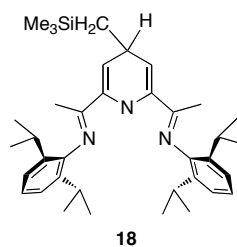
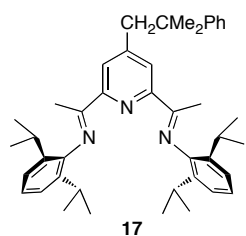
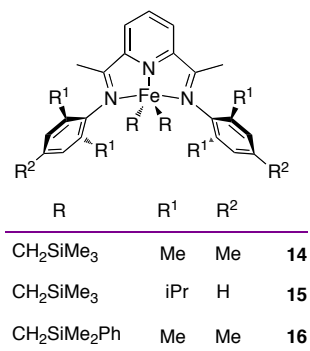
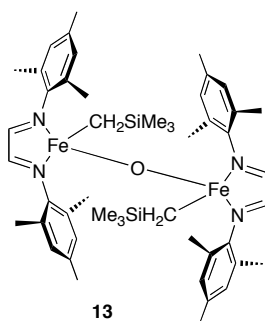
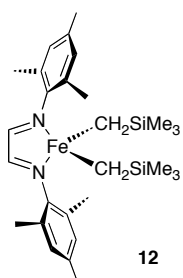
**9**

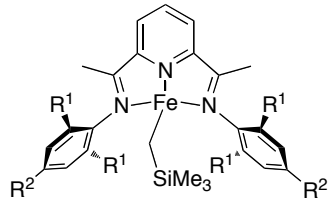


**10**

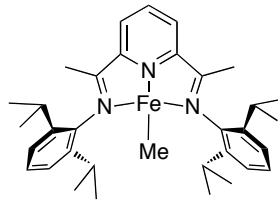
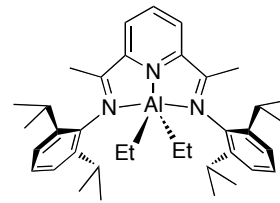
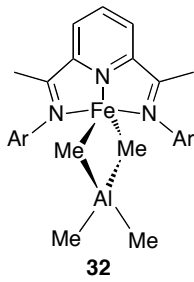


**11**





R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
Me	Me	<b>28</b>
iPr	H	<b>29</b>

**30****31****32**

# Introducción



## Introducción.

### **1. La nueva “*Edad del Hierro*”.**

Uno de los mayores retos que se plantea la Química a comienzos del Siglo XXI es el de lograr satisfacer las crecientes demandas de todo tipo de productos industriales a medida que los recursos naturales se hacen cada vez más escasos. Descubrir nuevos procesos que permitan mantener el desarrollo económico dentro de unos cauces sostenibles constituye no sólo una prioridad, sino una necesidad absoluta si deseamos mantener el actual estilo de vida, y que éste alcance cada vez a una mayor parte de la población mundial. Para ello es necesario que los nuevos procesos consuman menos energía, y sean cada vez menos dependientes de recursos fósiles que no se pueden renovar. El inminente declive de la producción de petróleo, y los problemas asociados al cambio climático exigen estas soluciones de manera cada vez más acuciante, y el desafío para lograrlo en el menor plazo posible se torna así formidable.

Entre las herramientas de que se dispone en la actualidad para alcanzar los objetivos que permitan garantizar la sostenibilidad de la industria química, la Catálisis ocupa uno de los puestos más relevantes.<sup>1</sup> Sin embargo, muchos de los catalizadores más eficaces con los que contamos en la actualidad contienen metales preciosos (Pd, Pt, Rh...) como componentes clave, cuya escasez plantea importantes problemas de explotación y suministro, así como costes asociados cada vez mayores. Así pues, el desarrollo de nuevos catalizadores que eludan la dependencia de unos recursos tan escasos como los metales preciosos puede llegar a ser un objetivo tan importante para garantizar la sostenibilidad de la industria como lo son el ahorro de energía o la sustitución de las materias primas fósiles por recursos renovables. Sin embargo, otros elementos de transición mucho más abundantes poseen también un gran potencial en catálisis. El hierro, por ejemplo, ocupa el cuarto lugar en abundancia en la corteza terrestre (4.7 %), y es el segundo metal más abundante después del aluminio.<sup>2,3</sup> Para los seres vivos, el hierro es un oligoelemento esencial cuyo metabolismo se encuentra altamente regulado, por lo que prácticamente no presenta problemas de toxicidad. El cuerpo humano, por ejemplo, contiene unos 60 mg de Fe por Kg, y normalmente precisa un aporte



diario de 5 -9 mg, que llega a 28 mg en ciertos casos.<sup>3</sup> Sus funciones fisiológicas son sumamente variadas. Es bien sabido que el transporte de oxígeno en los organismos vivos depende de proteínas como la hemoglobina o la mioglobina, que contienen el grupo *hemo*, un complejo de hierro con una molécula de tipo porfirina que desempeña un papel fundamental para la función de estas moléculas. Las hemoproteínas transportadoras de electrones como el citocromo P<sub>450</sub> son vitales en procesos como la respiración celular y la fotosíntesis. Otras proteínas contienen hierro en formas diferentes del *hemo*, como las ferredoxinas, la rubredoxina o la nitrogenasa, donde se encuentra en forma de *clusters* metálicos con azufre. Enumerar las funciones biológicas del hierro<sup>2</sup> resultaría aquí demasiado prolijo, pero basta resaltar que este elemento es fundamental para la función catalítica de numerosos enzimas, como por ejemplo la nitrogenasa, el enzima responsable de la capacidad esencial de algunas bacterias para fijar el nitrógeno. No es por casualidad que los óxidos de hierro constituyan uno de los componentes esenciales del catalizador que permite convertir el nitrógeno en amoníaco en el proceso Haber-Bosch.

El hierro fue uno de los primeros metales conocidos y explotados por la humanidad y el desarrollo de su metalurgia constituye el período conocido como *edad del hierro* (1300 – 1200 a- C.), que marca el paso de la prehistoria a los albores de la historia escrita. Sin embargo, aparte del ya mencionado proceso Haber-Bosch, el hierro ha recibido escasa atención en Catálisis Homogénea. En el período de entreguerras, el desarrollo de la química de los carbonilos metálicos condujo a Walter Reppe, en la compañía BASF, al desarrollo y aplicación industrial de una serie de reacciones catalizadas por carbonilos de hierro que permiten la transformación del acetileno y el CO en una amplia variedad de productos orgánicos.<sup>4</sup> Después de la Segunda Guerra Mundial, esta metodología cayó en desuso por el peligro que representa el uso del acetileno, y su elevado costo en comparación con las olefinas que comenzaban a producirse en la naciente industria petroquímica. Como se verá en la siguiente sección, los compuestos inorgánicos de hierro han sido también empleados en reacciones de acoplamiento carbono-carbono, y se conocía también la capacidad de algunos compuestos organometálicos de este elemento para catalizar la polimerización de ciertas olefinas. Sin embargo, el des-

cubrimiento de los métodos catalíticos basados en elementos preciosos o de la catálisis de Ziegler-Natta, relegaron las aplicaciones catalíticas del hierro a un plano muy discreto, casi al olvido, durante mucho tiempo. No ha sido hasta fecha muy reciente que las necesidades y problemas a los que aludíamos al comienzo han reavivado el interés en el hierro como catalizador para procesos industriales. El estudio de estas reacciones se ve con frecuencia complicado por el carácter paramagnético de muchos compuestos de hierro, y su tendencia a participar en complejos procesos mediados por radicales libres. Sin embargo, el renacimiento de la química catalítica del hierro, al que algunos han llamado *la nueva edad del hierro*,<sup>5</sup> está poniendo de manifiesto de forma creciente el potencial de este elemento en catálisis. Uno de los descubrimientos que guiaron el resurgimiento del interés en el hierro fue el descubrimiento simultáneo en 1998 por parte de Brookhart<sup>6</sup> y Gibson<sup>7</sup> de nuevos catalizadores con ligandos 2,6-bisiminopiridina para la polimerización y oligomerización de etileno, los cuales se encuentran entre los más activos que se conocen. Otras aplicaciones del hierro en catálisis atraen también mucho interés en la actualidad,<sup>8</sup> en especial las de acoplamiento cruzado para la formación de nuevos enlaces C-C.<sup>9</sup>

## 2. Química Organometálica del Hierro.<sup>10</sup>

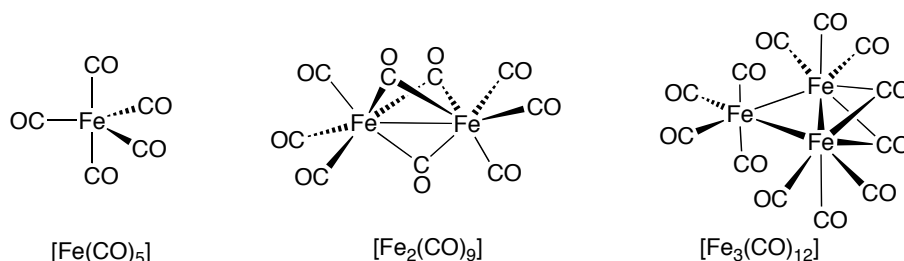
El hierro es uno de los elementos que en mayor medida han contribuido al desarrollo de la Química Organometálica. Los compuestos organometálicos de hierro han desempeñado un papel muy importante en el nacimiento de esta parcela de la Química, en primer lugar en la química de los carbonilos metálicos que se desarrolló con anterioridad a la Segunda Guerra Mundial. El posterior descubrimiento y la caracterización del ferroceno en 1959 se considera el hito fundacional de la Química Organometálica moderna. Los avances de ésta en lo que al hierro se refiere han alcanzado desde entonces una amplitud extraordinaria, y esta sección sólo pretende exponer algunos de los más destacados con el fin de situar las secciones posteriores en un contexto adecuado.

### 2.1. Compuestos organometálicos con ligandos aceptores o donadores/aceptores $\pi$ .

El pentacarbonilo de hierro  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  fue preparado por primera vez en 1891 de manera independiente en los laboratorios de Mond<sup>11</sup> y Berthelot,<sup>12</sup> y es el segundo compuesto conocido de su clase, precedido poco antes por el del tetracarbonilo de níquel  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , descubierto un año antes por el primero de estos autores. El  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  se obtiene haciendo reaccionar directamente el hierro finamente dividido con CO a presión y temperatura elevadas. Además, el hierro forma una serie de carbonilos polinucleares, de los que los representantes mejor conocidos son el  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y el  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ . Las estructuras de estos tres carbonilos se muestran en la Figura 1. La molécula de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  es bipiramidal trigonal, pero las longitudes de los enlaces Fe-CO axiales son más largas que las ecuatoriales. Los carbonilos polinucleares presentan enlaces metal-metal y algunos de los grupos carbonilo actúan como puente entre los átomos de Fe. El  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  fue el primer carbonilo metálico cuya estructura se estableció por difracción de rayos X. Su molécula presenta una simetría aproximada  $D_{3h}$ . Cada átomo de hierro se coordina a seis ligandos CO que se disponen en geometría octaédrica, de los que tres son terminales y otros tres forman puentes con el átomo vecino. El  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  es un típico ejemplo de *cluster* metálico con un núcleo triangular  $\text{Fe}_3$ . Es un com-

típico ejemplo de *cluster* metálico con un núcleo triangular  $\text{Fe}_3$ . Es un compuesto muy usado en la síntesis de otros derivados carbonílicos de hierro, ya que es más soluble que el  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  (el cual apenas se disuelve en disolventes orgánicos normales), y más reactivo que el  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

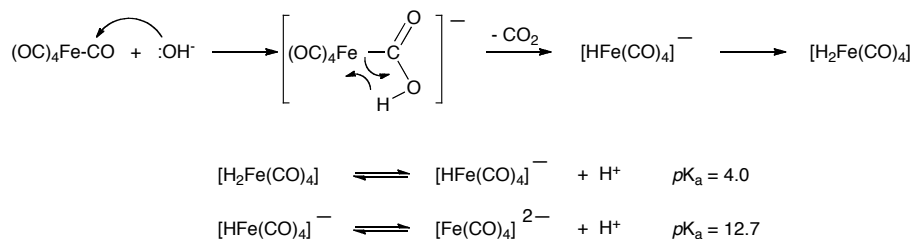
El tratamiento de los carbonilos de los elementos de transición con bases acuosas conduce a la formación de complejos aniónicos conocidos como carbonilatos.



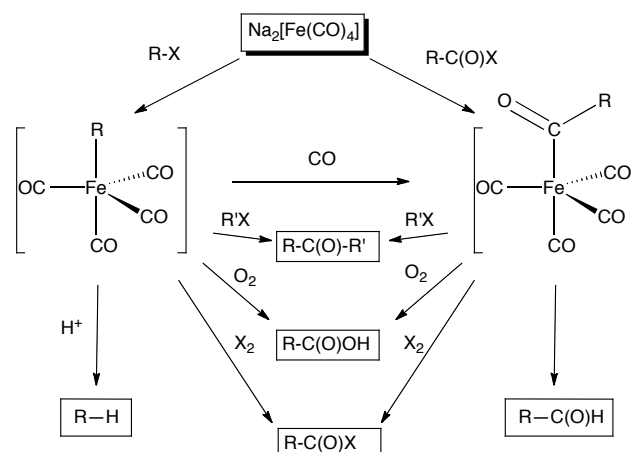
**Figura 1.** Estructura de los carbonilos binarios de hierro.

La reacción implica el ataque del anión hidroxilo sobre el carbono carbonílico, seguido de la descomposición del intermedio resultante con eliminación de  $\text{CO}_2$  (Esquema 1). La química de los carbonilatos fue desarrollada principalmente por Walter Hieber a partir de 1935, hasta su retiro en 1964.<sup>13</sup> La formación del dianión  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  constituye uno de los mejores ejemplos de este tipo de reactividad. El dianión es fuertemente básico y se protona con facilidad dando lugar, de manera sucesiva, a los hidruros aniónicos estables  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  y  $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ . El último es un ácido prótico de fuerza comparable a la del ácido acético ( $\text{p}K_a = 4.0$ ). Estas especies hidruro-carbonilo de hierro se encuentran entre los primeros complejos de tipo hidruro en ser estudiados, y su relevancia en el contexto de la Catálisis Homogénea es muy grande. Por esta razón, hoy se considera a Hieber uno de los pioneros en este campo. Sin embargo, su propuesta de que estos compuestos contienen verdaderos enlaces metal-hidrógeno fue puesta en duda durante muchos años, hasta que el aislamiento y caracterización de otros hidruros de los elementos de transición, como los complejos  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  y  $\text{PdHCl}(\text{PR}_3)_2$  o el polihidruro  $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$  puso de manifiesto la realidad de los enlaces M-H a finales de la década de 1950 y comienzos de la de 1960.<sup>14</sup>

El anión  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  (conocido también como *Reactivo de Collman*) es también un nucleófilo energético, y reacciona con los haluros de alquilo formando derivados alquílicos que contienen enlaces  $\sigma$  Fe-C. Estos compuestos son muy reactivos y se pueden transformar fácilmente en compuestos orgánicos funcionalizados por reacción con diferentes reactivos electrófilos (halógenos, oxígeno, CO, etc),



Esquema 1.



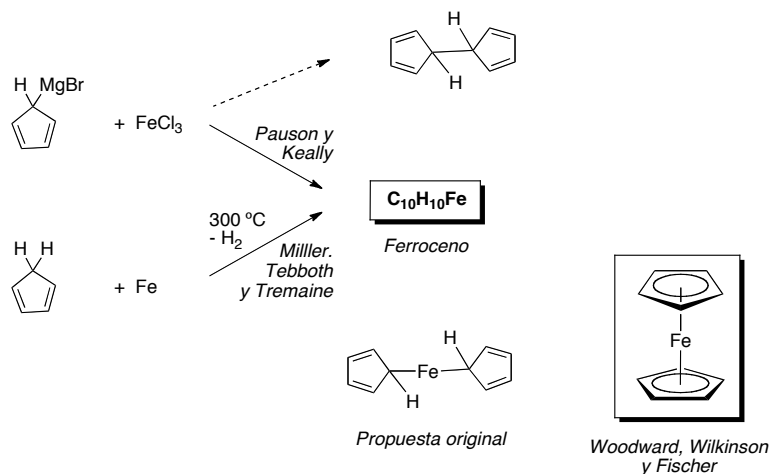
Esquema 2.

por lo que el reactivo de Collman presenta múltiples aplicaciones en síntesis orgánica (Esquema 2).

Del mismo modo que el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , los carbonilos  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  reaccionan también con bases acuosas, ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), dando origen a los correspondientes aniones carbonilato polinucleares  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  y  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ , los cual-

ses sirven como punto de partida para la preparación de un gran número de complejos organometálicos de tipo *cluster*.

Entre 1951 y 1952, dos equipos descubrieron, ambos de manera fortuita, un nuevo compuesto de hierro destinado a revolucionar los fundamentos de la Química Inorgánica (Esquema 3).<sup>15</sup> En 1951, P. L. Pauson y T. J. Kealy trataban de sintetizar el fulvaleno, y para ello intentaron acoplar dos unidades del anión ciclopentadienuro (en forma de reactivo magnesiano), por reacción con  $\text{FeCl}_3$ . Este tipo de acoplamiento, en el que el Fe(III) actúa como oxidante monoeléctrico, constituía un recurso común en la Química Orgánica de la época. Para su sorpresa, aislaron un nuevo compuesto, de color anaranjado, estable al aire, cuya fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$  indica que se trata de “un nuevo tipo de compuesto que podríamos decir híbrido orgánico y de hierro”.<sup>16</sup> Pocos meses después, S. A. Miller, J. A. Tebboth y J. F. Tremaine describían la formación del mismo compuesto al calentar ciclopentadieno con polvo de hierro a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>17</sup> Sin embargo, los descubridores no podían proponer una estructura química verosímil sobre la base de las ideas acerca del enlace químico más habituales a la sazón. Ambos grupos sugirieron que el hierro se enlaza a ambos anillos de Cp a través de sendos enlaces  $\sigma$  Fe-C, cometiendo



**Esquema 3.**

con ello el mismo error que Hein con el polifenilcromo, 32 años antes.<sup>18</sup> Tres investigadores se percataron inmediatamente de que esta formulación no era consistente con las propiedades químicas del complejo, en particular con su sorprendente estabilidad química y resistencia al aire y a la humedad. De un lado, G. Wilkinson y R. B. Woodward, quienes trabajaban de manera independiente en la Uni-

versidad de Harvard, y por otra parte E. O. Fischer, en la Universidad Técnica de Munich. Estos investigadores dilucidaron la estructura correcta, los primeros sobre la base del estudio de su reactividad química y de la preparación de otros compuestos relacionados, y el último empleando datos parciales de difracción de rayos X, apereciéndose de que la estabilidad química del complejo se explica mejor si cada ligando Cp contribuye al enlace con tres pares de electrones para que el hierro alcance la configuración electrónica de capa cerrada del Kr. En la molécula del ferroceno el átomo de hierro interacciona de manera simultánea con los cinco átomos de carbono de cada uno de los ligandos Cp, los cuales lo flanquean por ambos lados, y de aquí el término “sandwich” con que se denomina, en general, a este tipo de complejos. En el enlace entre el metal y los ligandos participan los orbitales de simetría  $\pi$  de los anillos de Cp, que son sistemas aromáticos análogos a los que existen en el benceno, y por eso el descubrimiento del ferroceno contribuyó quizá más que ningún otro a consolidar las ideas de la teoría de enlace por orbitales moleculares. De hecho, la demostración definitiva del concepto de enlace  $\pi$  vino poco después con la síntesis del bis(benceno)cromo por W. Hafner, en los laboratorios de Fischer. El  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es una molécula isoelectrónica con el ferroceno, en la que los ligandos aniónicos Cp son remplazados por moléculas neutras de benceno. Resulta paradójico que, según cuenta Cotton, la idea de preparar este compuesto cruzó antes por la mente de Wilkinson, pero éste consultó primero con un químico teórico, Moffitt, quién le disuadió argumentando que el compuesto sería inestable y se disociaría en cromo y benceno.<sup>15</sup> En cualquier caso, el trabajo de Woodward, Wilkinson y Fischer resulta esencial para comprender el avance de la Química en general durante la segunda mitad del Siglo XX, y por ello estos investigadores merecieron el Premio Nobel que les fue otorgado en 1963.

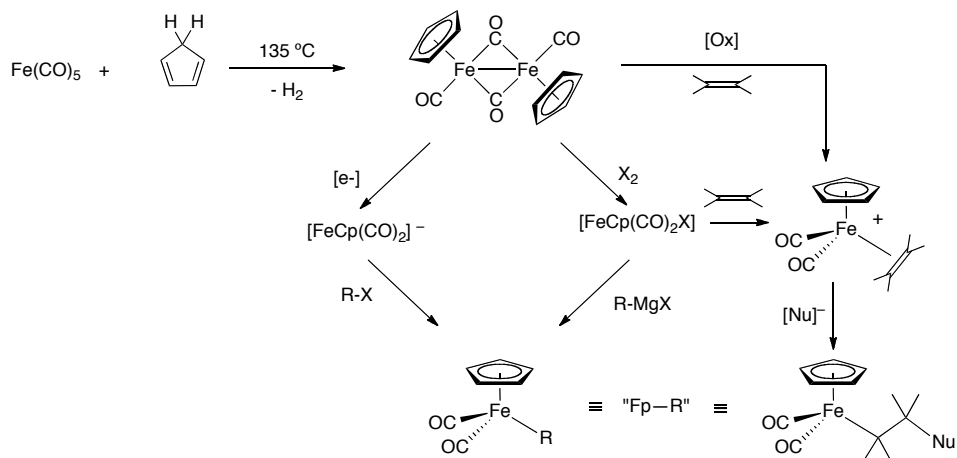
El ferroceno muestra una interesante y extensa reactividad química, que no es posible describir aquí por razones de espacio. Se oxida de manera reversible al catión ferricinio ( $[\text{FeCp}_2]^+$ ), que es uno de los escasos compuestos organometálicos estables que contienen Fe(III). Presenta una reactividad característica que le asemeja a los hidrocarburos aromáticos: experimenta con facilidad reacciones de sustitución aromática de tipo Friedel y Crafts, y se metala con facilidad con reactivos organometálicos muy básicos como los alquilos de litio. La semejanza de sus

propiedades químicas con las de los hidrocarburos aromáticos fue precisamente la que llevó a Rosenblum y Whitting, colaboradores de Woodward, a proponer el término *ferroceno*, con objeto de destacar dicha analogía.

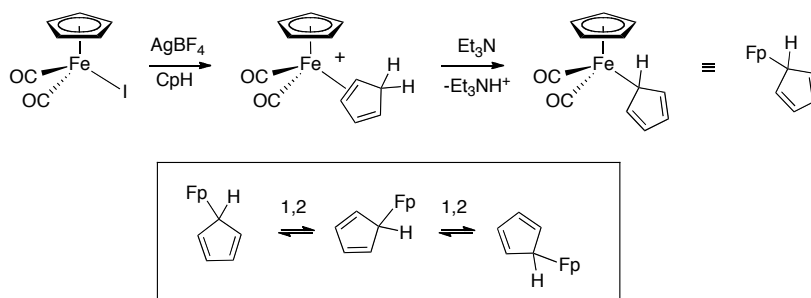
En los años posteriores al descubrimiento y caracterización del ferroceno, se prepararon numerosos complejos de hierro que contienen ligandos  $\pi$ , tanto cíclicos como abiertos.<sup>19</sup> Muchos de ellos presentan el fragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  enlazado a fragmentos hidrocarburo como por ejemplo el  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-1,3-butadieno})(\text{CO})_3]$ , o los derivados de  $\eta^4$ -ciclobutadieno  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)(\text{CO})_3]$ . Por la forma que presentan sus moléculas, esta clase de complejos se suelen denominar “semisandwich” o “taburete de piano”. Algunos de estos compuestos, en particular el derivado de ciclobutadieno, ocupan también un lugar prominente entre la historia de la Química Organometálica.<sup>20</sup> Sin embargo, aquí destacaremos tan sólo la síntesis del complejo dímero  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ , el cual se obtiene haciendo reaccionar el  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  con  $\text{CpH}$  o con su dímero a temperatura elevada, y sirve como punto de partida para la preparación de un gran número de derivados organometálicos que contienen el fragmento  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ , que a menudo se representa de forma abreviada como  $\text{Fp}$ . El Esquema 4 ilustra la reactividad de los derivados de  $\text{Fp}$  con algunas de sus reacciones más características. Por ejemplo, la reducción del dímero con diversos agentes reductores conduce a la formación del anión carbonilato  $\text{Fp}^-$ .<sup>21</sup> Este anión fue descrito por primera vez por Fisher en 1955, y como el  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ , se comporta como un nucleófilo fuerte.<sup>22</sup> Reacciona, por ejemplo, con haluros de alquilo originando los correspondientes derivados alquílicos. La reacción del dímero con electrófilos, como por ejemplo halógenos, abre la vía para la síntesis de derivados de tipo  $\text{Fp-X}$ , los cuales son también importantes precursores, a partir de los cuales se obtienen compuestos alquílicos por medio de reacciones de transmetalación. El ligando haluro puede ser desplazado también por una gran variedad de ligandos neutros, que incluyen tanto ligandos clásicos (aminas, fosfinas, etc), como no clásicos (alquenos, alquinos, carbenos, etc) lo que origina la serie de compuestos iónicos que incluyen cationes  $[\text{Fp-L}]^+$ . Entre otros derivados de tipo  $\text{Fp-R}$ , sería interesante citar aquí el complejo  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp})(\text{CO})_2]$  (o  $\text{Fp-}\sigma\text{-Cp}$ ), descrito por vez primera por Pauson,<sup>23</sup> cuya síntesis (mejorada por Glass en 1985<sup>24</sup>) se muestra en el Esquema 5. Este complejo presenta un grupo ciclopentadienilo en su habitual modo de coordinación  $\pi$ , y otro que se enlaza al átomo de hierro a través de un enlace  $\sigma$ . En disolución, el ligando  $\sigma\text{-Cp}$  experimenta rápidos proce-



esos de migración sigmatrópica 1,2, con los que el grupo Fp “salta” de un átomo de carbono a su vecino. Wilkinson puso de manifiesto la verdadera naturaleza y el comportamiento fluxional de esta molécula en un estudio pionero de RMN publicado en 1956, el primero de su clase en un campo que había de manifestarse particularmente prolífico.<sup>25</sup> Los resultados de Wilkinson fueron confirmados en 1966 por Cotton, quien además caracterizó el compuesto por difracción de rayos X.<sup>26</sup>



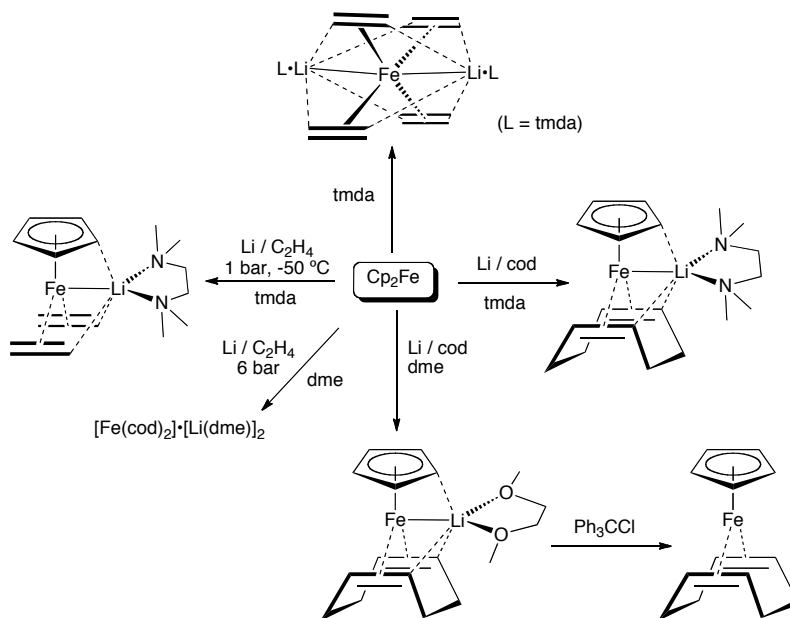
Esquema 4.



Esquema 5.

La química de los complejos de hierro estabilizados por ligandos donadores/aceptores  $\pi$ , como el Cp y sus derivados, experimentó un gran desarrollo durante la segunda mitad del Siglo XX. Durante este período, el campo alcanzó su

madurez, pero el interés por los procesos catalíticos de acoplamiento cruzado a los que aludíamos al comienzo de esta sección ha impulsado a Fürstner a investigar la reducción del ferroceno y su derivado el decametilferroceno en presencia de olefinas como ligandos estabilizadores. Algunos de sus resultados se presentan en el Esquema 6.<sup>27</sup> Estas reacciones permiten aislar especies reducidas en las que el hierro se encuentra en el estado de oxidación -1 o -2. Destaca entre ellas el complejo  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_4][\text{Li}(\text{tmda})]^+_2$  (en la parte superior del esquema), análogo del reactivo de Collman en el que los grupos carbonilo son sustituidos por etileno.



**Esquema 6.**

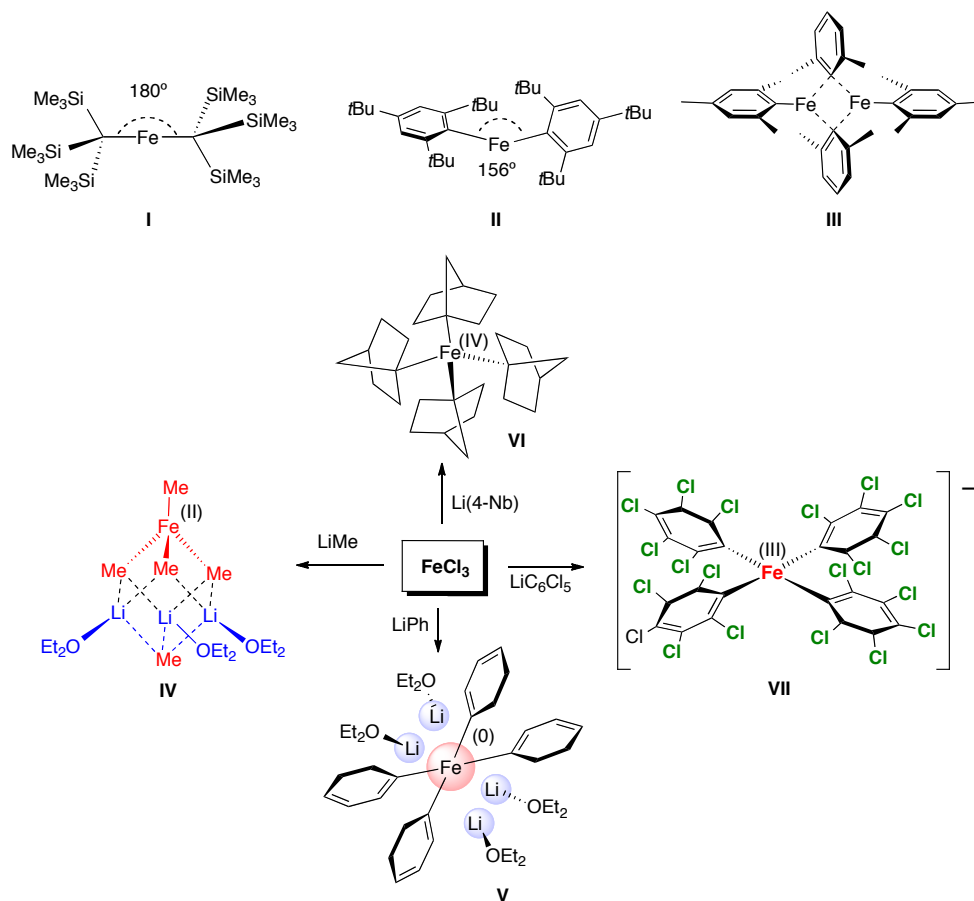
Este complejo cataliza activamente el acoplamiento de los reactivos de Grignard con haluros de arilo, a diferencia del reactivo de Collman, que es inactivo en estas reacciones. Esto podría ser debido a que, en este último caso, los grupos CO se enlazan demasiado fuertemente al átomo de Fe, y no liberan las posiciones de coordinación que se requieren para que tenga lugar el proceso catalítico. Sin embargo, los detalles de cómo los complejos de Fe catalizan este tipo de reacciones continúan siendo desconocidos en gran parte.

## 2.2. Complejos alquílicos de Fe estabilizados por ligandos donadores clásicos.

La presencia de ligandos aceptores  $\pi$  en la esfera de coordinación del Fe incrementan la diferencia de energía entre el *HOMO* y el *LUMO* de los complejos. Por tanto, los compuestos que se han discutido en la sección anterior son compuestos diamagnéticos en los que el átomo metálico alcanza la configuración de capa cerrada de 18 electrones. Sin embargo, cuando los complejos de Fe(II) contienen exclusivamente ligandos donadores  $\sigma$  clásicos, es más frecuente que la escisión energética del campo de los ligandos no sea suficiente para forzar el apareamiento de los electrones. En estos casos, los complejos son paramagnéticos, normalmente con cuatro electrones desapareados. Esta situación se da incluso en complejos que contienen enlaces  $\sigma$  Fe-C, a pesar del carácter fuertemente donador de los ligandos alquilo. La observación e interpretación de los espectros de RMN de los complejos de Fe paramagnéticos es más difícil que las de sus análogos diamagnéticos, y solo ha sido factible incorporar esta técnica al trabajo de rutina al disponer de equipos modernos con campos magnéticos elevados y estables. Los complejos organometálicos de Fe(II) que no contienen ligandos aceptores  $\pi$  suelen ser también muy reactivos y sensibles a los agentes atmosféricos, lo cual supone una dificultad añadida para su estudio. Estos factores han contribuido a ralentizar el desarrollo de este aspecto de la química organometálica del Fe. Sin embargo, el renacer del interés en las propiedades catalíticas de los compuestos de este elemento, y las mejoras técnicas del equipamiento científico disponible en la mayoría de los laboratorios, en particular en los espectrómetros de RMN y difractómetros de rayos X de monocristal, han favorecido avances sustanciales en los últimos años.

A diferencia del manganeso, su vecino en la tabla periódica, el hierro apenas forma alquilos estables si éstos no contienen ligandos secundarios (Esquema 7). Tan solo se conocen unos pocos derivados alquílicos homolépticos  $\text{FeR}_n$  con grupos alquilo de gran tamaño, como el  $-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ <sup>28</sup> (I) o el voluminoso arilo 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(II).<sup>29</sup> La coordinación en el primero de estos complejos es estrictamente lineal (ángulo C-Fe-C : 180.0°), y de su espectro de EPR se ha deducido la pre-

sencia de dos electrones desapareados ( $S=1$ ). Por el contrario, la molécula del derivado arílico es angular ( $C-Fe-C : 158.9^\circ$ ), y su momento magnético de  $4.77 \mu_B$  es consistente con una situación de alto espín con cuatro electrones desapareados. Debido al alto grado de protección estérica que ofrecen unos ligandos alquilo tan voluminosos, ambos compuestos son muy estables y no reaccionan con bases nitrogenadas.



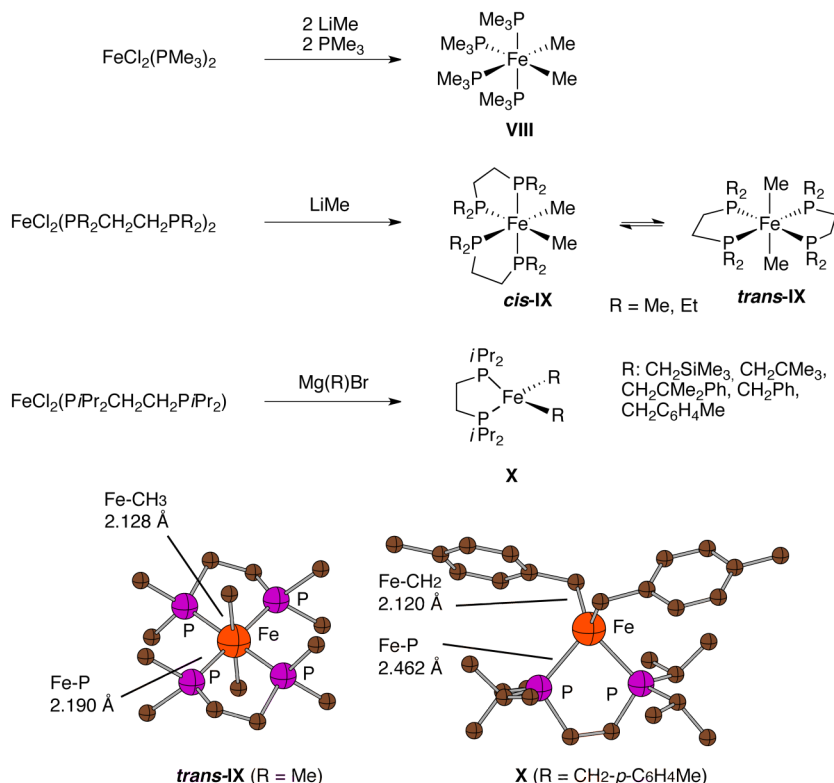
**Esquema 7.** Algunos complejos alquílicos de Fe desprovistos de ligandos donadores auxiliares.

Asimismo, se conoce también el dimesitilhierro,  $[Fe(Mes)_2]_2$  (**III**), el cual forma moléculas dímeras en las que el átomo de hierro es tricoordinado, en las que dos de los grupos mesitilo actúan como puente, y otros dos en las posiciones terminales.<sup>30</sup> A diferencia de los complejos anteriores, el dimesitilhierro reacciona con piridina, dando lugar a un aducto mononuclear de composición  $[FeMes_2Py_2]$ .<sup>31</sup>

Estos compuestos han sido preparados tratando haluros ferrosos ( $\text{FeX}_2$ ) o férricos ( $\text{FeX}_3$ ) con los correspondientes reactivos organolíticos o magnesianos. Es el mismo procedimiento que se aplica en reacciones catalíticas o estequiométricas de formación de enlaces carbono-carbono, en el transcurso de las cuales se postula la existencia de especies transitorias de composición  $[\text{FeR}_2]$  o  $[\text{Fe(R)X}]$ . Asimismo se ha sugerido la existencia de especies aniónicas  $[\text{FeR}_n\text{X}_{4-n}]^{2-}$ , siempre sobre una base experimental indirecta. Recientemente, Fürstner ha reinvestigado la reacción del  $\text{FeCl}_3$  con  $\text{LiMe}$  o  $\text{LiPh}$ ,<sup>27</sup> aislando los derivados de  $\text{Fe(II)}$   $[\text{Li(OEt)}_2]_2[\text{MeLi}][\text{FeMe}_4]$  (**IV**) y de  $\text{Fe(0)}$   $[\text{Li(OEt)}_2][\text{FePh}_4]$  (**V**) (que ya era conocido con anterioridad<sup>32</sup>), como sólidos cristalinos, extraordinariamente sensibles al aire y a la humedad. La estructura de ambos compuestos fue determinada por difracción de rayos X. El complejo tetrametilferrato contiene una unidad de tipo cubano  $\text{Fe}_4\text{Li}_4\text{Me}_4$ . Se cree que la reacción del  $\text{FeCl}_3$  con otros derivados organolíticos o magnesianos procede casi siempre con reducción del centro metálico. Sin embargo, se conocen un par de interesantes excepciones. Una de ellas es el derivado homoléptico  $[\text{Fe(4-norbornilo)}]_4$  (**VI**), que constituye un insólito ejemplo de complejo organometálico de  $\text{Fe(IV)}$ . Este compuesto forma parte de la serie de compuestos  $[\text{M(4-norbornilo)}_4]$  ( $\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Hf}$ ), cuya estructura y estequiometría viene impuesta por las peculiares propiedades del grupo 4-norbornilo.<sup>33</sup> El segundo ejemplo es uno de los escasos derivados conocidos de  $\text{Fe(III)}$ , el tetrakis-pentaclorofenilo aniónico  $[\text{Li(THF)}_4][\text{Fe(C}_6\text{Cl}_5)_4]$  (**VII**), descrito por Forniés. En éste, el fragmento aniónico presenta una geometría aproximadamente plano cuadrada, y a la temperatura ambiente se da una mezcla de estados de espín, con  $S = 5/2$  y  $3/2$ .

La metodología más habitual para la síntesis de complejos alquílicos estables de hierro se basa en la reacción de los complejos de hierro sencillos de tipo  $\text{FeX}_2\text{L}_2$  o  $\text{FeX}_2\text{L}_4$  con reactivos de transmetalación, tales como compuestos organolíticos, organomagnesianos u organoalumínicos. La composición de los productos que resultan dependen en gran medida del tamaño de los coligandos que se enlazan al átomo de hierro. Los complejos que presentan un menor grado de impedimento estereo tienden a formar complejos hexacoordinados, de geometría aproximadamente octaédrica, la cual favorece la configuración electrónica de bajo

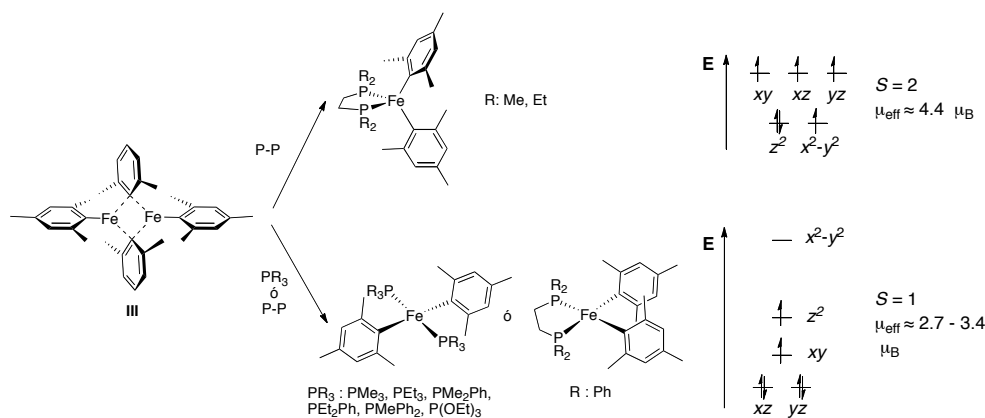
espín. Los ligandos más voluminosos, en especial los grupos alquilo distintos del metilo o el etilo, fuerzan una reducción en el número de coordinación a 4. Como es bien sabido, la intensidad del campo de los ligandos es menor en los complejos de geometría tetraédrica, lo que lleva a compuestos paramagnéticos de alto espín. Uno de los primeros exponentes de esta tendencia se encuentra en los complejos que presentan ligandos de tipo fosfina (Esquema 8).



**Esquema 8.** Preparación de algunos complejos alquílicos de hierro estabilizados por ligandos de tipo fosfina. En la parte inferior se representan las estructuras cristalinas de los complejos **IX** y **X**.

Los derivados de metilo, tales como el *cis*-[FeMe<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], **VIII**, descrito por Kharsch en 1977,<sup>34</sup> o [FeMe<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>], **IX**, (dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfino)etano) preparado por Wilkinson y Girolami en 1985<sup>35</sup> son ambos diamagnéticos. Los complejos octaédricos se obtienen preferentemente en configuración *cis*, pero sus espectros de RMN indican que en disolución se isomerizan con facilidad al *trans*. Pocos años después, el propio Girolami describió una serie de complejos de fór-

mula  $[\text{FeR}_2(\text{dippe})]$  (**X**) en los que el mayor tamaño de los grupos alquilo ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , etc.) y del ligando difosfina 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano favorecen la geometría tetraédrica y la configuración electrónica de alto espín. Por su parte, aunque los derivados de tipo **X** son paramagnéticos, sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  son informativos y presentan señales anchas pero bien resueltas entre +100 y -60 ppm. Recientemente se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos octaédricos *trans*- $[\text{FeMe}_2(\text{dmpe})_2]$  y *trans*- $[\text{FeMe}_2(\text{depe})_2]$ ,<sup>36</sup> cuya comparación con la estructura del derivado tetraédrico paramagnético  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{dippe})]$  resulta interesante. Las longitudes de los enlaces Fe-C son prácticamente iguales en ambos tipos de complejos (2.12 Å), pero los enlaces Fe-P difieren de manera significativa, y son más largos en el derivado paramagnético a pesar de su menor número de coordinación (2.462 Å frente a 2.191 Å en promedio para los derivados diamagnéticos). La misma diferencia se observa al comparar las estructuras de otros complejos no organometálicos. Girolami atribuyó este hecho a la ausencia de retrodonación desde el metal al fósforo en los complejos de alto espín.<sup>36</sup> Haciendo reaccionar el complejo dímero **III** con diferentes ligandos fosfina monodentados y bidentados, Chirik ha obtenido una serie de complejos mononucleares tetracoordinados, los cuales pueden ser tanto tetraédricos como plano cuadrados (Esquema 9).<sup>37</sup> Estos últimos presentan una configuración electrónica intermedia entre la de alto y la de bajo espín, con dos electrones desapareados, la cual parece ser más favorable con los ligandos fosfina o fosfito monodentados. Las razones de este comportamiento no están del todo claras, pero parece que la geometría de los complejos tetracoordinados  $\text{FeR}_2(\text{PR}_3)_2$  obedece a un fino balance entre factores estéreos y electrónicos. La combinación de dos ligandos donadores  $\sigma$  fuertes favorece una situación de campo fuerte, pero el impedimento estéreo favorece los complejos tetracoordinados sobre los octaédricos. En esta situación, la conformación plano-cuadrada, en la que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  permanece vacío, se ve favorecida sobre la tetraédrica, forzando el apareamiento parcial de los electrones.

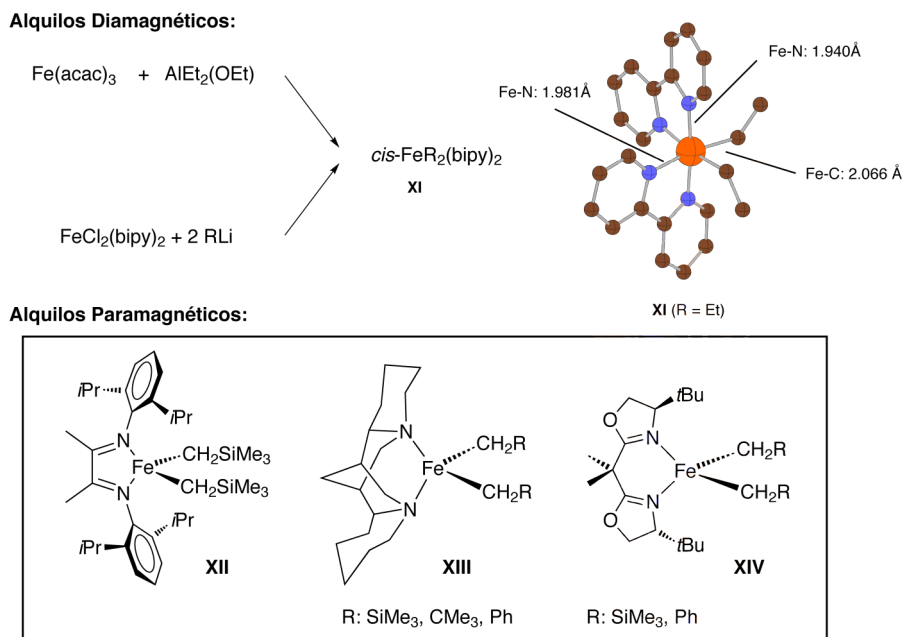


Esquema 9.

Como cabría esperar, los complejos alquílicos estabilizados por ligandos de campo más débil, como los nitrogenados, presentan una mayor tendencia a formar complejos de alto espín. Sin embargo, uno de los primeros complejos alquílicos  $\sigma$  de Fe conocidos, el derivado de 2,2'-bipiridilo  $\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2$ , **XI**, es un complejo octaédrico diamagnético.<sup>38</sup> Este compuesto fue sintetizado por A. Yamamoto en 1968 por alquilación reductora del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  con  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  en presencia del ligando (Esquema 10). El complejo debe su estabilidad a su configuración electrónica de capa cerrada, que impide la descomposición por eliminación de hidrógeno  $\beta$ . La caracterización de este notable compuesto fue completada por J. K. Kochi en 1982. Su estructura cristalina presenta un entorno de coordinación octaédrico en la que los grupos etilo ocupan posiciones mutuamente *cis*. Kochi preparó éste y otros complejos *n*-alquílicos similares, incluyendo los de metilo, *n*-propilo y *n*-butilo, por alquilación directa del precursor  $\text{FeCl}_2(\text{bipy})_2$  con litados.<sup>39</sup> Este método permitió preparar también un metalacido de tipo ferrociclopentano. Todos estos complejos son diamagnéticos y resistentes a la eliminación  $\beta$  a la temperatura ambiente. No obstante, Kochi comenta la dificultad de preparar derivados que contienen grupos R más voluminosos, bien debido a que la reacción es incompleta (R = neopentilo), o a su inestabilidad térmica (en el caso de los derivados de iso-propilo o *t*-butilo). Como se verá en el Capítulo 1, este tipo de alquilo favorece la formación de complejos tetraédricos paramagnéticos. En los últimos años se han preparado otros complejos alquílicos estabilizados por ligandos nitrogenados voluminosos (Esquema 10), como las  $\alpha$ -diiminas (**XII**), esparteína (**XIII**) o



bis(oxazolinil)metano (**XIV**), descritos por P. J. Chirik, los cuales presentan los casos de geometría tetraédrica y cuatro electrones desapareados.<sup>40</sup>



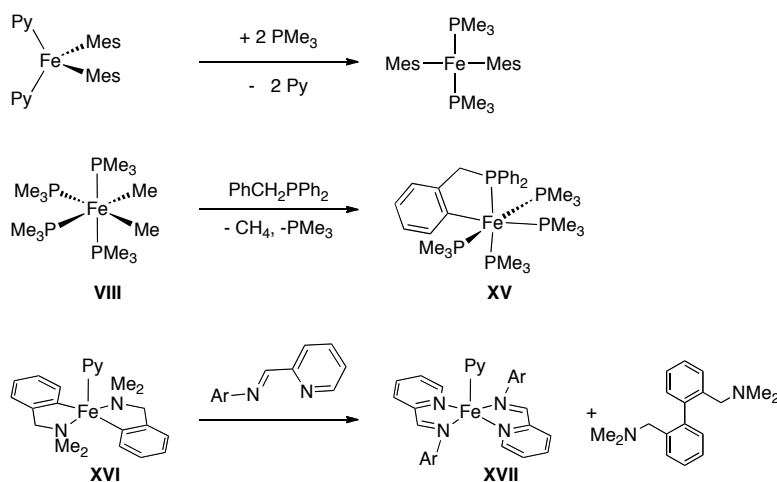
**Esquema 10.** Algunos derivados alquílicos de Fe(II) con ligandos nitrogenados.

Desde el punto de vista de las aplicaciones de estos compuestos en catálisis, resulta interesante mencionar que Yamamoto describe la capacidad de los complejos  $\text{FeR}_2(\text{bipy})_2$  para polimerizar u oligomerizar olefinas tales como el acrilato de metilo, el estireno o el butadieno, y sugiere que en estos procesos participan especies reactivas de tipo  $\text{FeR}_2(\text{bipy})$ .<sup>39,41</sup> Sin embargo, la actividad catalítica de estos compuestos no ha vuelto a ser objeto de estudio desde entonces, y Chirik menciona que los complejos dialquílicos de tipo **XII** – **XIV** no reaccionan con etileno.

La reactividad de los complejos alquílicos de hierro estabilizados por ligandos por donadores clásicos no se conoce en gran detalle y en estos momentos constituye un tema de estudio abierto y de gran interés. A continuación se descri-

ben en líneas generales algunos aspectos escogidos por su relevancia en el contexto de este trabajo.

Las reacciones de intercambio de ligandos presentan un considerable interés como método de síntesis de compuestos organometálicos a los que es difícil acceder a través de reacciones de transmetalación directa. Chirik ha proporcionado algunos ejemplos de reacciones de intercambio de ligandos fosfina entre complejos de tipo  $[\text{FeMes}_2(\text{PR}_3)_2]$ , y ha mostrado que la  $\text{PMe}_3$  desplaza de manera cuantitativa la piridina del derivado  $\text{FeMes}_2\text{Py}_2$  formando el complejo  $[\text{FeMes}_2(\text{PMe}_3)_2]$ .<sup>38</sup> Sin embargo, algunas de estas reacciones pueden dar resultados inesperados (Esquema 11). Por ejemplo, la reacción del complejo **VIII** con diversos ligandos de tipo fosfina<sup>42</sup> o imina<sup>43</sup> no conduce a simples productos de intercambio de ligandos, sino más bien a complejos ciclometalados, como por ejemplo el complejo **XV**. Muy recientemente se ha descrito la reacción del bis-arilo **XVI** con un ligando de tipo 2-iminopiridina (MIP), la cual transcurre con eliminación reductora de ambos grupos arilo, y formación del producto **XVII**, en el que el Fe se encuentra formalmente en el estado de oxidación 0.<sup>44</sup>

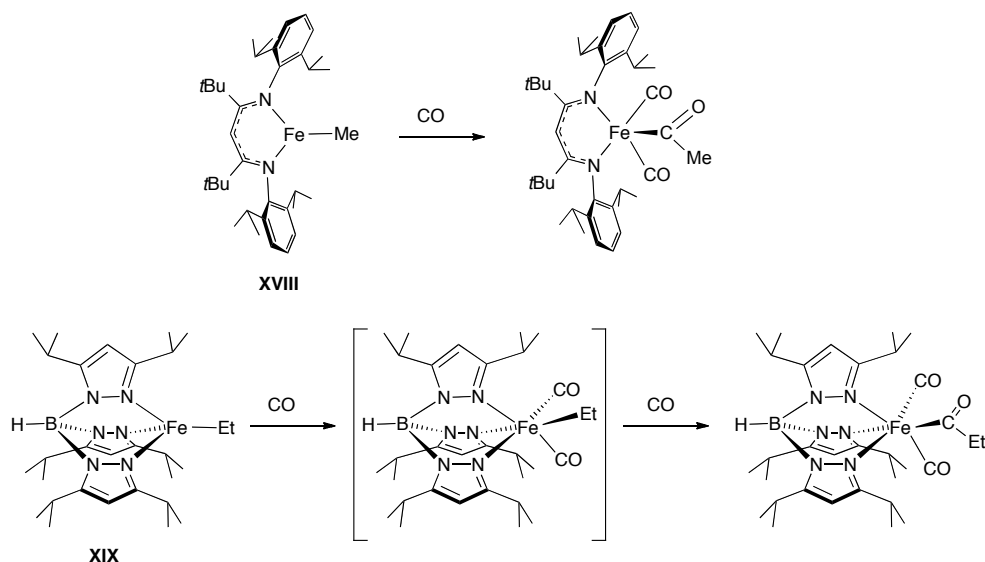


Esquema 11.

Yamamoto estudió la descomposición del complejo  $[\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2]$  **XI** encontrando que ésta tiene lugar al calentar suavemente las disoluciones del complejo, y produce una mezcla equimolecular de etileno y etano, así como una especie metálica reducida que formuló como  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2]$ .<sup>39</sup> Estos productos indican que la descomposición implica la eliminación de hidrógeno  $\beta$ , seguida del acoplamiento re-

ductor del ligando hidruro resultante y del etilo que permanece enlazado al átomo de hierro. La velocidad de reacción disminuye en presencia de bipy libre, lo que indica que el proceso requiere generar una vacante de coordinación por disociación total o parcial de uno de dichos ligandos. Kochi continuó estos estudios, investigando la oxidación de los complejos  $[\text{FeR}_2(\text{bipy})_2]$  por métodos químicos o electroquímicos, y la influencia del estado de oxidación del metal sobre los productos de descomposición.<sup>40</sup> La oxidación monoelectrónica de **XI** produce el complejo férrico  $[\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2]^+$ , el cual se aisló en forma de tetrafluoborato. La descomposición de este complejo implica la homólisis de los enlaces Fe-C, y origina una mezcla de etileno, etano y butano, productos de la degradación de los radicales etilo. A su vez, este catión se oxida a potenciales más elevados, produciendo una especie transitoria de Fe(IV), el dicatión  $[\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ . Éste se descompone de manera instantánea a través de un proceso selectivo de acoplamiento C-C, produciendo butano como único producto orgánico. Estos resultados son muy relevantes en el contexto de la actividad catalítica de los complejos de Fe en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.

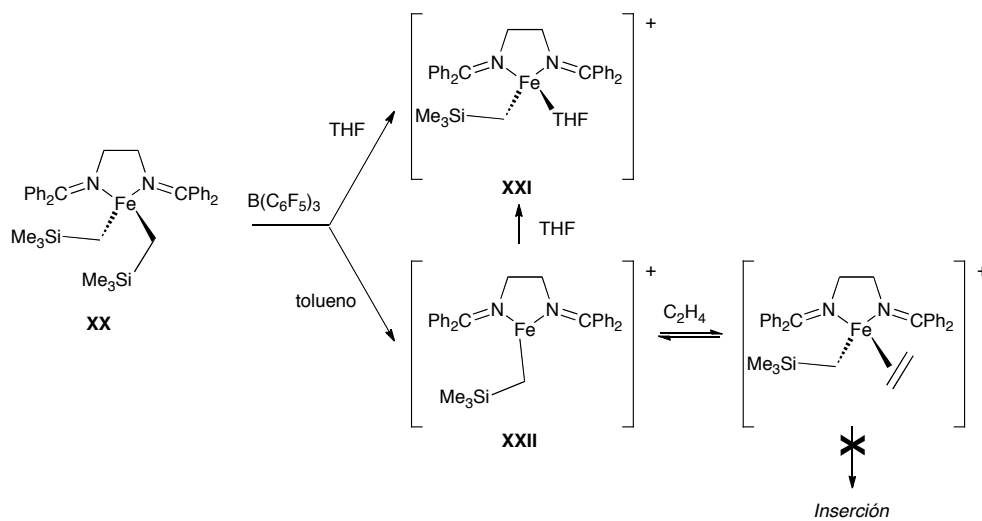
La reactividad de los complejos de hierro en procesos de inserción migratoria presenta interés por su relación con los procesos de polimerización. Se han descrito algunas reacciones de inserción migratoria de CO<sup>45</sup> o isonitrilos<sup>31</sup> en enlaces Fe-C de complejos de Fe paramagnéticos. La carbonilación de los complejos de alto espín **XVIII**<sup>46</sup> y **XIX**<sup>47</sup> origina productos similares que retienen ligandos CO, y que por tanto presentan carácter diamagnético (Esquema 12). El seguimiento de la reacción del compuesto **XIX** con CO por RMN de <sup>1</sup>H permite detectar un intermedio de reacción diamagnético, que se cree corresponde al alquilo carbonilo que precede a la inserción intramolecular de CO.



Esquema 12.

Aparte de las reacciones de inserción anteriores, se han descrito otras que implican diversos sustratos insaturados, como por ejemplo  $\text{CO}_2$ .<sup>37</sup> Asimismo, se ha observado la inserción reversible de olefinas en enlaces Fe-H en complejos paramagnéticos de Fe(II) con ligandos cetiminato (similares a XVIII).<sup>48</sup> Sin embargo, no se conocen ejemplos bien caracterizados de reacciones de inserción de olefinas en los enlaces Fe-C de complejos de hierro de alto espín. Con objeto de inducir esta reacción, Chirik y Bowkamp han tratado de activar los complejos dialquílicos como XII, XIII o XIV con el ácido de Lewis  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , lo que conduce a la formación de las correspondientes especies iónicas coordinativamente insaturadas  $[\text{FeR}(\text{N-N})]^+[\text{R-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (N-N: ligando nitrogenado bidentado).<sup>40</sup> Algunas de estas especies presentan una pequeña actividad como catalizadores de polimerización de etileno, sin que se hayan podido detectar especies intermedias resultantes de la inserción del monómero. El caso del complejo XX (Esquema 13) merece un comentario especial. La reacción de este complejo con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en THF o tolueno conduce a la formación del complejo catiónico XXI, cuya geometría tetraédrica ha sido confirmada por difracción de rayos X, o el complejo XXII, el cual no contiene ningún ligando adicional coordinado al átomo de hierro. Al exponer las disoluciones de XXII en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  a cantidades crecientes de etileno, se observan cambios en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo que sugieren que la olefina interacciona de manera reversible con el complejo. Sin embargo, el aducto de etileno que se

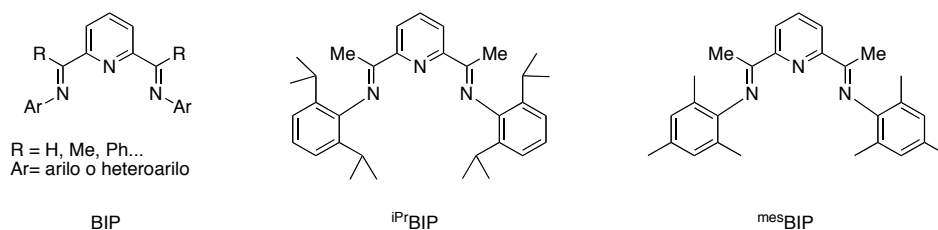
forma en esta reacción no experimenta el proceso de inserción, ni cataliza la polimerización del etileno.<sup>49</sup>



Esquema 13.

### 2.3. Complejos alquílicos de hierro estabilizados por ligandos de tipo 2,6-bisiminopiridina (BIP).

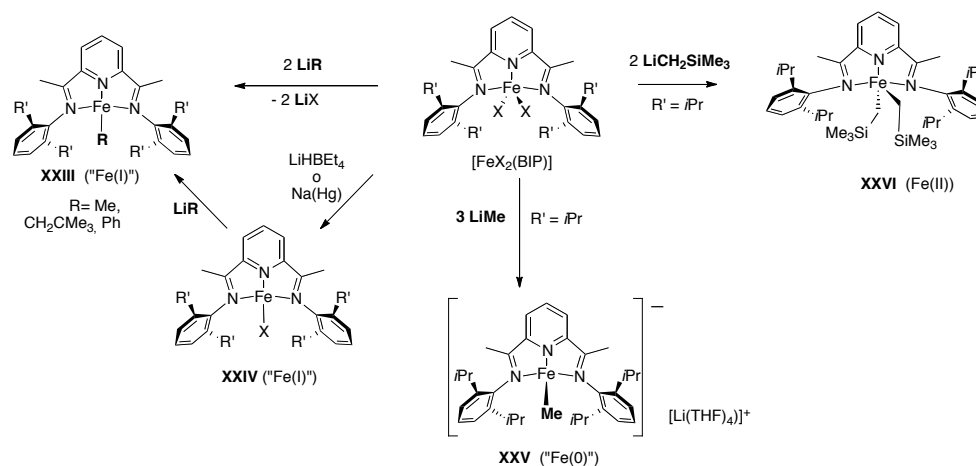
Los ligandos 2,6-bisiminopiridina son ligandos nitrogenados tridentados que contienen un anillo central de piridina y sustituyentes imino en las posiciones 2 y 6 que flanquean el átomo de nitrógeno (Figura 2). Se encuentran, por tanto, emparentados con ligandos nitrogenados tridentados bien conocidos, como el *terpy* (2,6-bis(2-piridilpiridina)). Una de las ventajas de los ligandos BIP es su carácter modular, que permite preparar numerosos derivados que presentan propiedades estéricas y electrónicas muy variadas con un mínimo esfuerzo sintético. Sin embargo, los complejos con Fe y Co con ligandos BIP recibieron escasa atención hasta el descubrimiento de los nuevos catalizadores de Fe y Co para la polimerización de olefinas en 1998. Como consecuencia de este hallazgo, se desencadenó un intenso esfuerzo por parte de diversos grupos de investigación para des-



**Figura 2.** Ligandos BIP: estructura general, y la de los derivados  $i\text{PrBIP}$  y  $\text{mesBIP}$ .

arrollar la química de los compuestos organometálicos estabilizados con ligandos de tipo BIP. Pronto resultó evidente que no se trataría de una tarea sencilla, ya que a la reactividad del centro metálico se superpone otra reactividad característica del ligando BIP. Los resultados revelaron una rica y diversa química, aunque de difícil estudio, debido a la elevada reactividad y al paramagnetismo de muchos de los complejos.<sup>50</sup> Los primeros complejos alquílicos de elementos de transición estabilizados por ligandos de tipo BIP en ser estudiados fueron derivados de Ru y Rh, preparados por Brookhart en 2000, los cuales no poseen actividad catalítica, aunque su estudio se ve simplificado porque son diamagnéticos.<sup>51</sup> El siguiente año, Gal mostraría que el tratamiento de los complejos de cobalto  $[\text{CoCl}_2(\text{BIP})]$  con reactivos organolíticos, organoalumínicos o magnesianos causa la reducción del cobalto, y conduce a la formación de especies de Co(I) tales como el derivado

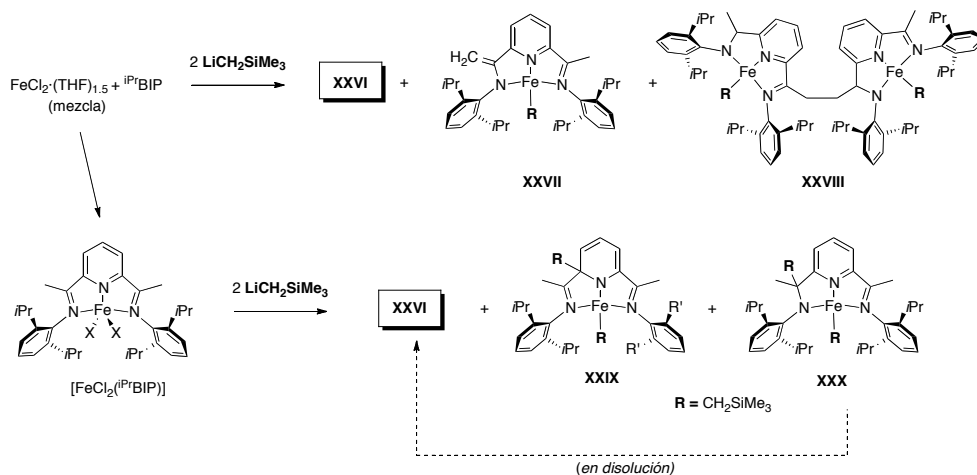
[Co(Me)(<sup>i</sup>Pr-BIP)] u otros complejos alquílicos análogos.<sup>52</sup> En los años siguientes, el grupo de Gambarotta estudió reacciones semejantes de los complejos de V(III),<sup>53</sup> Cr(III),<sup>54</sup> Mn(II)<sup>55</sup> y Co(II),<sup>56</sup> desvelando que los agentes alquilantes no sólo causan la reducción del centro metálico, sino alteran el ligando BIP, el cual se puede desprotonar, reorganizar o dimerizar, y producir de este modo una gran variedad de productos.<sup>51</sup> La síntesis de los primeros complejos alquílicos de hierro se hizo esperar aún más. En 2005, P. J. Chirik describe por primera vez la reacción de los



**Esquema 14.**

complejos de hierro [FeCl<sub>2</sub>(BIP)] con reactivos organolíticos (Esquema 14). La reacción con dos equivalentes LiMe,<sup>57</sup> u otros derivados organolíticos tales como LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> o LiPh<sup>58</sup> origina derivados monoalquílicos [Fe(R)(BIP)] (**XXIII**), en los que el estado de oxidación aparente del hierro es +I. En estas reacciones, un equivalente del reactivo organolítico se consume para reducir el complejo, y el segundo lleva a cabo la alquilación del centro metálico, pero los mismos complejos se pueden obtener previa reducción del precursor halogenado al correspondiente monohaluro, **XXIV**, con reactivos tales como LiHBEt<sub>4</sub> o amalgama de sodio. De acuerdo con Gambarotta, el empleo de tres equivalentes de LiMe lleva el proceso de reducción un paso más allá, produciendo el complejo aniónico **XXV**, en el que el hierro aparenta estar en el estado de oxidación 0.<sup>59</sup>

Chirik ha descrito también la formación de un complejo genuino de Fe(II), el derivado  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{iPr}^{\text{BIP}})]$ , **XXVI** (donde el ligando presenta los voluminosos sustituyentes arílicos 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), cuando el complejo precursor  $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}^{\text{BIP}})]$  se hace reaccionar con dos equivalentes de  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ .<sup>58</sup> Sin embargo, se trata de una metodología de uso muy restringido, pues en todos los demás ejemplos que se han estudiado conducen a la formación del correspondiente derivado monoalquílico de tipo **XXIII**, o mezclas de los complejos monoalquílicos y dialquílicos. Gambarotta estudió también la reacción del complejo  $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}^{\text{BIP}})]$  con  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ , investigando diversos protocolos experimentales para llevarla a cabo, que condujeron al aislamiento diversos tipos de complejos organometálicos cuyas estructuras se han determinado por difracción de rayos X.<sup>60</sup> Como se muestra en el Esquema 15, cuando el complejo halogenado de partida se genera *in situ* a partir de una mezcla de  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ , el producto **XXVI** se obtiene acompañado de los complejos **XXVII** y **XXVIII**.

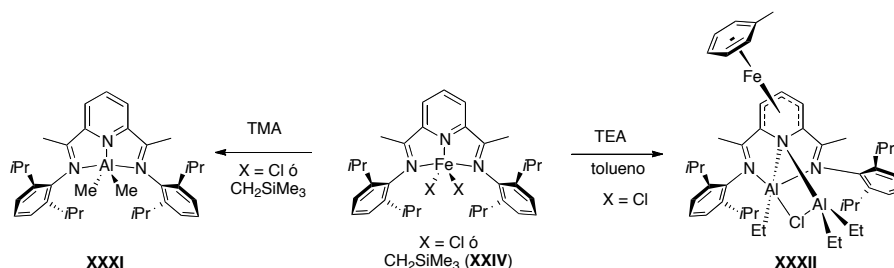


**Esquema 15.**

Estos complejos se forman al actuar el organolítico como una base, desprotonando las posiciones  $\alpha$ -metilo de la imina. Cuando se parte del precursor halogenado puro (es decir, del mismo modo descrito por Chirik), los subproductos principales son **XXIX** y **XXX**, que resultan de la alquilación del anillo aromático. Los intentos de llevar a cabo la alquilación del complejo  $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}^{\text{BIP}})]$  con reactivos organoaluminícos, como el trimetilaluminio (TMA) o el trietilaluminio (TEA) conduje-



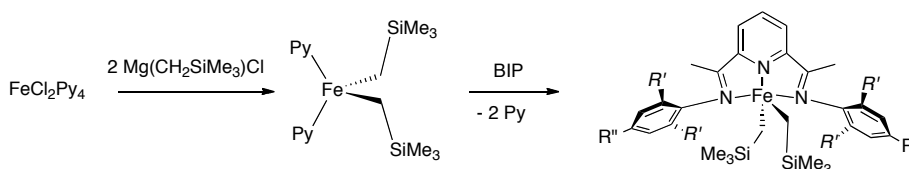
ron a resultados aún más insólitos. Estos reactivos desplazan de manera total o parcial al átomo de hierro de su entorno de coordinación, dando origen a los complejos paramagnéticos **XXXI** o **XXXII**.<sup>61</sup> Estos complejos de aluminio son completamente inactivos en la polimerización de olefinas (Esquema 16). Es interesante mencionar que el complejo **XXXI** se obtiene también cuando se parte del complejo dialquílico **XXVI** en lugar del dihaluro. Esta última reacción se estudia en mayor detalle en el presente trabajo y sus resultados se describen en la sección Resultados y Discusión del Capítulo II.



**Esquema 16.**

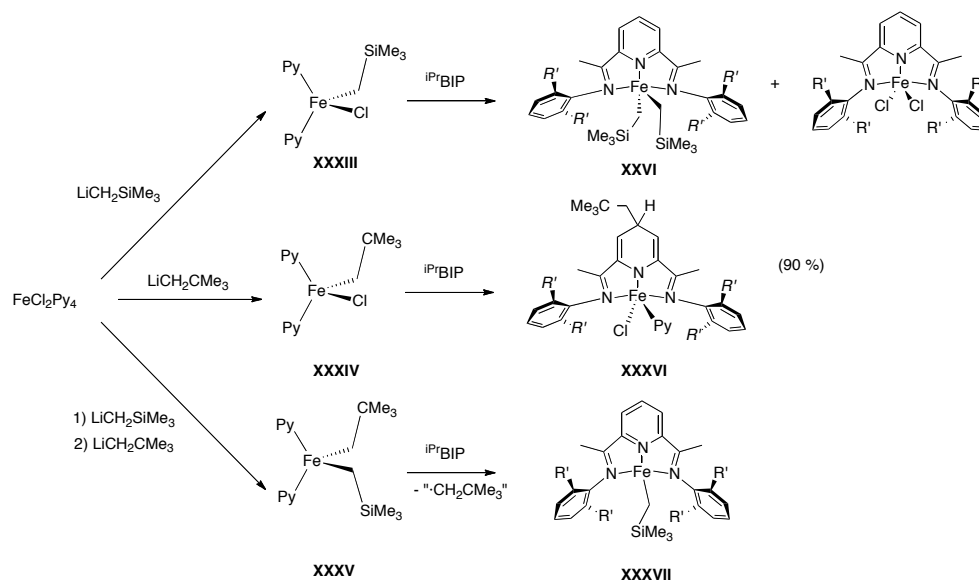
En tanto que los grupos de Chirik y Gambarotta investigaban las reacciones de los precursores halogenados [FeX<sub>2</sub>(BIP)] con alquilos de litio, magnesio o aluminio, nuestro grupo abordó la cuestión de la síntesis de los correspondientes derivados alquílicos desde un punto de vista diferente. En lugar de exponer el ligando BIP a la acción de estos agentes alquilantes sumamente reactivos, se decidió sintetizar primero complejos precursores de tipo [FeR<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>] (Py = piridina), e investigar después el desplazamiento de los ligandos piridina por el ligando tri-dentado (Esquema 17).<sup>62</sup> Este método sigue de cerca el procedimiento desarrollado previamente para la preparación de complejos alquílicos de Ni y Pd estabilizados por ligandos  $\alpha$ -diimina. Aunque en la bibliografía preexistente se mencionaba la existencia de un complejo de tipo [FeR<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>], el de mesitilo, sus propiedades apenas se habían investigado cuando iniciamos nuestro trabajo. Nuestro procedimiento constituye un método sencillo y eficaz que permite preparar los complejos de tipo [Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BIP)] de manera general (con ligandos BIP que presenten cualquier tipo de sustitución) y con buenos rendimientos. Siguiendo una metodología similar, nuestro grupo ha preparado también derivados alquílicos similares de

Mn(II). Sin embargo, los complejos  $[M(R)_2(BIP)]$  de Fe o Mn sólo son estables si los grupos alquilo contienen sustituyentes  $\beta$ -sililo. En el caso de los derivados de Mn(II), nuestro grupo ha establecido que los derivados con  $R =$  bencilo o neofilo evolucionan a través de un proceso que implica la migración de uno de los grupos R al ligando BIP. En la presente Memoria se avanzan algunos resultados adicionales sobre las rutas de descomposición de estos alquilo de Fe. Sin embargo, nuestro método de síntesis de alquilo por intercambio de ligandos ha sido rápidamente aplicado por otros grupos, incluido el del Prof. Chirik,<sup>59</sup> quien ha demostrado además la posibilidad de obtener complejos precursores mixtos de tipo  $[Fe(R)(X)Py_2]$  (**XXXIII**, **XXXIV**) y  $[Fe(R)(R')Py_2]$  (**XXXV**).



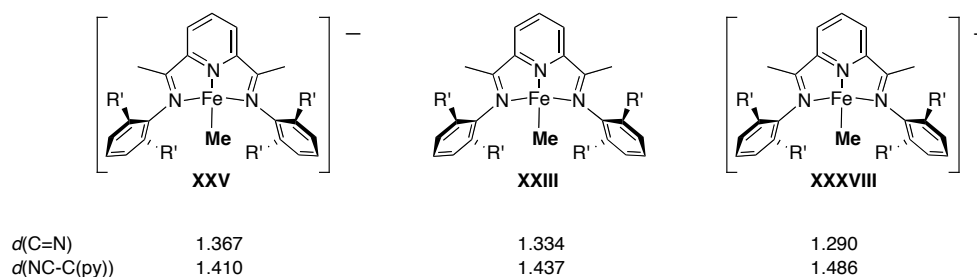
**Esquema 17.**

El curso de la reacción de estos compuestos con ligandos BIP depende marcadamente de la naturaleza de los grupos enlazados al metal. Así, el complejo  $[Fe(CH_2SiMe_3)(Cl)]$  se desproporciona en los complejos dicloro y dialquilo (**XXVI**). En otros casos, en los que el complejo dialquílico no es estable, se observa que éstos evolucionan con migración de la cadena al ligando, similar al proceso que experimentan los derivados de Mn(II). Por el contrario, en el caso del alquilo mixto **XXXV** prevalece una ruta de descomposición diferente, que consiste en la homólisis del enlace Fe-C (Esquema 18). Una de las características más sobresalientes de los complejos que contienen ligandos BIP es la capacidad de este último para estabilizar estados de oxidación que resultan inusuales en otras circunstancias. En el caso de los complejos alquílicos de hierro, se han obtenido complejos en los que el centro metálico aparenta encontrarse en estado de oxidación formal +2, +1 y 0



. Esta característica permite que los complejos alquílicos de hierro muestren una interesante química *redox*, de gran interés. La causa de esta diversidad se encuentra en la capacidad del ligando BIP para acomodar electrones adicionales en sus orbitales  $\pi$  que se encuentran vacíos en el ligando libre.<sup>63</sup> Estos orbitales presentan carácter antienlazante en la función imina, y enlazante para el esqueleto carbonado, por lo que su ocupación parcial o total se traduce en un alargamiento de los enlaces C=N, y en un acortamiento del enlace C-C que une a la imina al anillo heterocíclico. El efecto se ha evaluado por medio de cálculos *ab initio*, que indican que al reducir el ligando BIP por dos electrones, el enlace C=N se alarga de 1.249 a 1.363 Å, mientras que el C-C correspondiente pasa de 1.492 a 1.443 Å. Así pues, uno de los indicios que mejor reflejan la estructura electrónica de estos complejos se encuentra en las distancias de los enlaces que se obtienen de las estructuras de difracción de rayos X de buena calidad. Resulta pues muy interesante comparar las distancias de enlace en complejos isoestructurales de hierro que presentan distinta carga eléctrica.<sup>64</sup> En la Figura 3 se muestran tres ejemplos, el anión  $[\text{FeMe}(\text{iPrBIP})]^-$  (**XXV**),<sup>50</sup> el complejo alquílico neutro  $[\text{FeMe}(\text{iPrBIP})]$  (**XXIII**) y el catión  $[\text{FeMe}(\text{iPrBIP})]^+$  (**XXXVIII**).<sup>54</sup> Como se puede ver, a medida que se pasa del complejo más oxidado **XXXVIII** al más reducido, **XXV**, se observa el esperado

alargamiento del enlace C=N y acortamiento del C-C, con el complejo **XXIII** ocupando una posición intermedia. En el anión **XXV**, la magnitud de estos cambios es similar a la que indican los cálculos para una transferencia neta de dos electrones, lo que sugiere que los electrones adicionales se alojan en el ligando BIP, y no en el centro metálico. Por tanto, los tres complejos se podrían describir con la fórmula  $[\text{Fe}^{(+2)}(\text{Me})(\text{BIP})^n]^{1-n}$  ( $n = 2, 1$  y  $0$ , respectivamente), en la cual el átomo de hierro presenta siempre el mismo estado de oxidación "real", +2. La existencia de centros de Fe(II) en estos complejos se ha comprobado experimentalmente a través de medidas de espectroscopia Mössbauer, y se han llevado a cabo estudios computacionales (DFT) del sistema que la apoyan.<sup>53,54</sup>

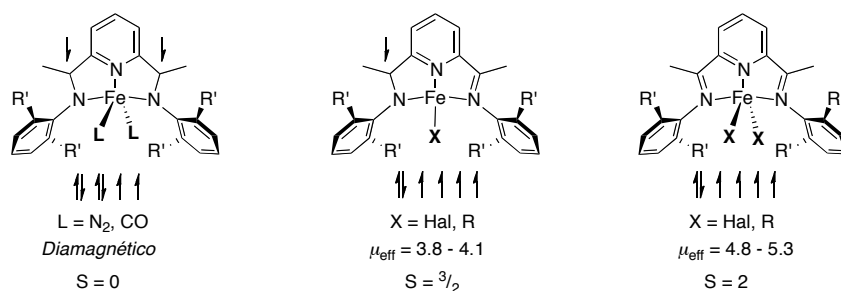


**Figura 3.**

La medida de los momentos magnéticos de los complejos permite concluir que los electrones desapareados localizados en el átomo metálico se acoplan antiferromagnéticamente con los que se encuentran en el ligando, como se muestran en la Figura 4. En los complejos como el de la parte derecha de la serie, en los que el ligando se encuentra en estado neutro, el momento magnético es justamente el que cabe esperar para un centro de Fe(II) de alto espín, que contiene un total de 4 electrones desapareados. Sin embargo, en el caso de los complejos de tipo monoalquilo o monohaluro, se obtienen valores que corresponden a un total de tres electrones desapareados, debido a la cancelación parcial del momento magnético. La mayor parte de los complejos que aparentan un estado de oxidación 0 (a la izquierda de la Figura 4) contienen ligandos adicionales que son aceptores  $\pi$ , como el CO y el  $\text{N}_2$ . En estos complejos, el Fe adopta una situación de espín intermedia entre fuerte y débil, con dos electrones desapareados, mientras que el ligando  $\text{BIP}^{2-}$  es un dirradical que también contiene dos electrones desapareados. El acoplamiento antiferromagnético cancela por completo el magnetismo

en los complejos, que presentan carácter diamagnético. En el complejo **XXV**, la situación se complica, ya que el centro metálico parece encontrarse en una situación de alto espín, y la magnitud del acoplamiento entre el fragmento metálico y el ligando es dependiente de la temperatura. El momento magnético de este complejo varía desde  $1.30 \mu_B$  a 0 K hasta  $6.45 \mu_B$  (correspondiente a 4+2 electrones despareados) a la temperatura ambiente.

La posibilidad de experimentar procesos de oxidación y reducción reversibles confiere a los complejos de hierro con ligandos BIP una reactividad que resulta muy importante desde el punto de vista de sus aplicaciones en catálisis. Se ha sugerido que los ligandos que presentan actividad *redox* (también llamados “no

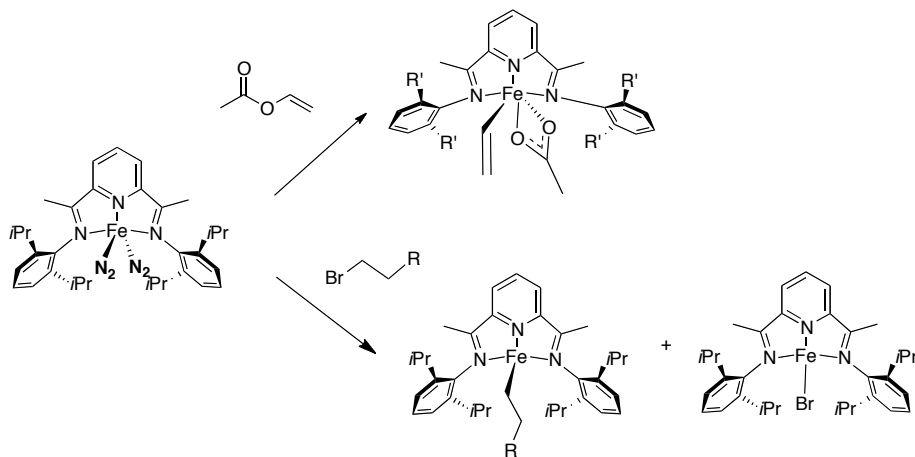


**Figura 4.**

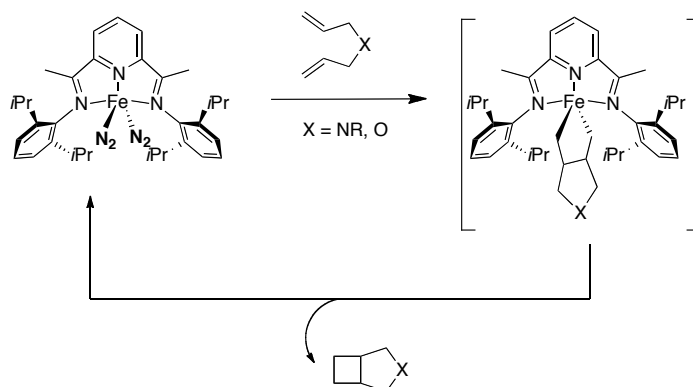
*inocentes*”) imparten a sus complejos un comportamiento análogo al de los metales más nobles, los cuales deben muchas de sus propiedades catalíticas a la facilidad con la que se oxidan y reducen.<sup>8</sup> En el Esquema 19 se muestran dos ejemplos de adición oxidante sobre complejos de hierro que aparenta encontrarse en estado de oxidación 0. Una de ellas es la adición oxidante de un éster para formar un carboxilato de Fe(II),<sup>65</sup> y la otra consiste en la adición oxidante de haluros de alquilo, que conduce a una mezcla de dos productos, el monoalquilo y el monohaluro, en los que el hierro semeja haberse oxidado por una unidad.<sup>66</sup>

Conforme a la discusión anterior, en ambos ejemplos el hierro mantiene su estado de oxidación “real” +2 en reactivos y productos, y es el ligando BIP el que cede los electrones necesarios. La segunda de estas reacciones presenta un gran interés en el contexto de la presente Memoria, ya que permite la generación de alquilos superiores de Fe con átomos de hidrógeno en  $\beta$ , que son intermedios en

la catálisis de oligomerización y polimerización de olefinas. La ciclación catalítica de dienos catalizada por complejos Fe(BIP), cuyo mecanismo se muestra en el Esquema 20, implica el acoplamiento oxidante de olefinas, y la formación de intermedios metalacíclicos.<sup>67</sup> Se trata de una reacción catalítica que es característica de los elementos de transición más nobles, como por ejemplo el paladio. La disponibilidad de rutas *redox* en la reactividad de estos complejos permite asimismo entender cómo los complejos Fe(BIP) catalizan de manera sumamente eficaz procesos tales como la hidrogenación y la hidrosililación de olefinas. En la siguiente sección se aborda la aplicación más importante y de los complejos Fe(BIP), la oligomerización y/o polimerización de olefinas.



Esquema 19.



Esquema 20.

#### 2.4. Mecanismo de las reacciones de polimerización y oligomerización de olefinas catalizadas por complejos de Fe y Co con ligandos BIP.

El tratamiento de los complejos halogenados  $[MX_2(BIP)]$  ( $M = Fe$  o  $Co$ ) con compuestos organoaluminicos, da lugar a la formación de catalizadores de la polimerización del etileno que se encuentran entre los más activos que se conocen. Las características principales de estos catalizadores fueron descritas por Gibson y sus colaboradores en 1999,<sup>68</sup> pero a partir de esta fecha han aparecido un gran número de trabajos en los que se han investigado de manera minuciosa todos los aspectos relacionados con el diseño de nuevos catalizadores y su impacto sobre la actividad catalítica.<sup>69</sup> Sin embargo, la naturaleza de las especies implicadas en los procesos de polimerización catalizados por estos complejos, y por tanto, muchos de los detalles del mecanismo a través del cual tienen éstos lugar, continúan siendo objeto de debate.

Los catalizadores de hierro y cobalto se caracterizan por su actividad elevada y por producir polietileno lineal (no ramificado). En general, las curvas de distribución de pesos moleculares de GPC (cromatografía de permeación sobre gel) que se obtienen para estos polímeros son más anchas de lo normal en polietilenos producidos con catalizadores de un solo centro activo. El índice de polidispersidad, o relación entre los promedios en masa y en peso molecular ( $PDI = M_w/M_n$ ) suele exceder el valor de 10, mientras que para un catalizador homogéneo bien definido, suele ser ligeramente mayor que 2. No es raro que las curvas correspondientes a los polietilenos producidos con catalizadores de hierro presenten dos máximos bien diferenciados, es decir, representan distribuciones bimodales de peso molecular. En estos casos, el parámetro PDI presenta valores muy grandes, de 100 o más.

Los catalizadores de hierro son en general un orden de magnitud más activos que sus análogos de cobalto, y producen también un polietileno cuyo peso molecular es también más elevado. Sin embargo, este último depende también, de manera muy marcada, de la estructura del ligando BIP, y esta dependencia es similar en los catalizadores de Fe y Co. Cuando los grupos arilo del ligando BIP presentan sustituyentes voluminosos en las posiciones *orto*, ambos tipos de catalizadores producen polímeros, cuyo peso molecular se incrementa al aumentar el tamaño de dichos sustituyentes. Por el contrario, los catalizadores que contienen



ligandos BIP con un grado menor de impedimento estérico, originan productos de menor peso molecular. Si los sustituyentes aromáticos presentan uno solo sustituyente *orto*, y este es de tamaño pequeño, como metilo o etilo, no se obtienen polímeros, sino oligómeros, es decir, moléculas que contienen desde unas pocas unidades hasta algunas decenas de unidades monómeras. Este comportamiento de los complejos  $[MX_2(BIP)]$  es muy semejante al que caracteriza a los catalizadores de Ni o Pd con ligandos bidentados  $\alpha$ -diimina. Esta similitud, y el parecido estructural que existe entre ambos tipos de catalizadores, sugiere que los catalizadores de Fe, Co, Ni y Pd podrían actuar también a través de mecanismos semejantes.

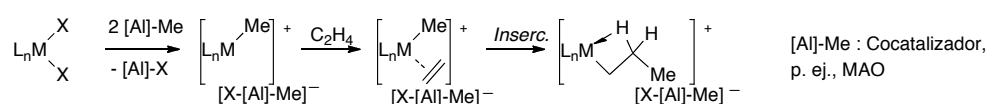
Los detalles del mecanismo de la reacción de polimerización de olefinas con complejos de  $\alpha$ -diimina se conocen con detalle gracias a las minuciosas investigaciones que ha llevado a cabo el grupo del Prof. M. Brookhart.<sup>70</sup> Los aspectos principales de este mecanismo se muestran en el Esquema 21. Se trata de una variante del mecanismo propuesto por Cossee y Arlman para los catalizadores de Ziegler-Natta clásicos, en el que el crecimiento de la cadena polímera tiene lugar por medio de sucesivas inserciones migratorias de la olefina en el enlace metal-carbono (fase de propagación). La especie propagadora es un complejo catiónico, que se forma en la fase de iniciación al interaccionar el complejo haluro con el cocatalizador, generalmente metilalumoxano o MAO. Además de llevar a cabo la alquilación del centro metálico, el cocatalizador actúa como un potente ácido de Lewis, arrancando uno de los ligandos haluro y generando una vacante de coordinación, que queda disponible para facilitar la interacción del catalizador con el monómero. La principal diferencia entre los catalizadores de Ni y Pd y los que contienen elementos de transición de los elementos más electropositivos, como el Ti o el Zr, se da en la fase de terminación, ya que en los primeros existe una tendencia mucho mayor a experimentar la eliminación de hidrógeno  $\beta$ . Este proceso conduce a la formación de un ligando hidruro, y un macroligando olefina. El proceso de eliminación  $\beta$  no conduce necesariamente la terminación del crecimiento de la cadena, ya que es un proceso reversible. Para que esto ocurra, es necesario que la olefina sea desplazada de la esfera de coordinación por una nueva unidad

de monómero. Cuando se combinan estas dos etapas, termina el crecimiento de la cadena, y se dice que *la cadena ha sido transferida al monómero*.

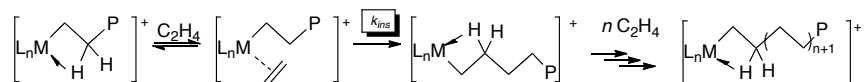
El peso molecular del polímero depende, por tanto, de dos parámetros de efecto contrapuesto: de un lado, la velocidad a la que tienen lugar las reacciones de inserción migratoria del monómero, responsables del crecimiento de la cadena (que viene dada por la constante de velocidad correspondiente al proceso de inserción migratoria,  $k_{ins}$ ), y del otro, la de la transferencia de la cadena al monómero,  $k_{tr}$ . Cuanto mayor sea la relación entre ambas constantes de velocidad ( $k_{ins}/k_{tr}$ ), mayor será el peso molecular que alcance el producto. Ahora bien, el desplazamiento de la cadena polímera es, como se ha mencionado con anterioridad, un proceso de naturaleza asociativa, es decir, bimolecular. En los complejos plano-cuadrados, la unidad de monómero que desplazará la cadena del polímero se aproximará al centro metálico siguiendo la dirección perpendicular al plano del complejo, para ocupar la posición de coordinación axial. Los sustituyentes *orto* de los anillos aromáticos se encuentran situados de tal modo que bloquean esta trayectoria, y el bloqueo será tanto más eficaz cuanto mayor sea su tamaño. De este modo, los sustituyentes más voluminosos harán que disminuya el valor de  $k_{ct}$ , haciendo que aumente el peso molecular del producto.

La generalización del mecanismo anterior a los complejos de Fe y Co con ligandos de tipo BIP permite explicar de forma sencilla el efecto de los sustituyentes arílicos sobre el peso molecular de los productos que se obtienen con ellos. Con estos complejos, las especies propagadoras serían complejos catiónicos de

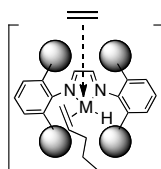
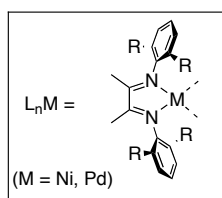
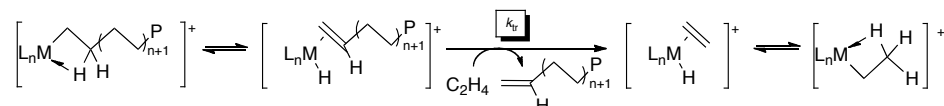
**Iniciación:**



**Propagación:**



**Terminación (transferencia de cadena):**



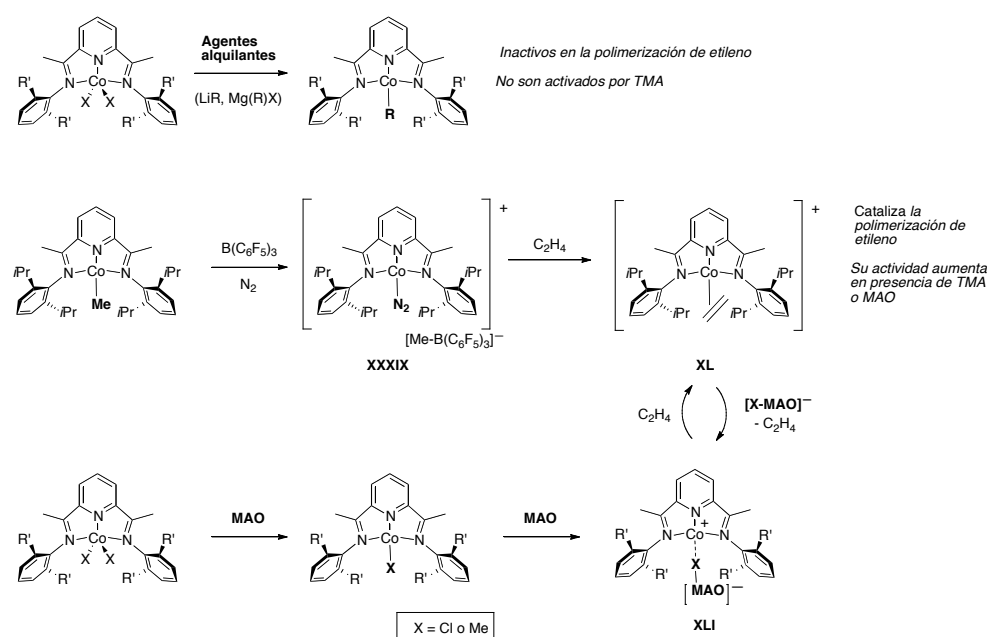
**Esquema 21.** Mecanismo de la reacción de polimerización de etileno catalizada por complejos  $\alpha$ -díimina de Ni o Pd.

Fe(II) o Co(II) de tipo  $[\text{M}(\text{R})\text{BIP}]^+$ , los cuales serían generados al reaccionar los precursores  $[\text{MX}_2(\text{BIP})]$  con MAO u otros cocatalizadores. En los años posteriores a su descubrimiento, aparecieron varios estudios teóricos que parecieron confirmar que los catalizadores de Fe y Co actúan, de hecho, a través de este mecanismo.<sup>71</sup> Sin embargo, y como se ha aludido en la sección anterior, el estudio experimental de las reacciones de alquilación de los complejos precursores  $[\text{MX}_2(\text{BIP})]$  con diferentes agentes alquilantes, que es un proceso similar al que ocurre cuando los catalizadores se activan con alquilo de aluminio, conducen a la reducción de los complejos, o incluso a importantes modificaciones en la estructura de los ligandos BIP. Estos resultados parecen poner en cuestión la idea de que la activación de los complejos de Fe o Co produce especies catiónicas sencillas de tipo  $[\text{M}(\text{R})(\text{BIP})]^+$ . La observación de que los complejos precursores de Fe(III) de tipo  $[\text{FeX}_3(\text{BIP})]$  generan prácticamente la misma actividad y producen el mismo

tipo de polímero que los precursores de Fe(II) contribuye también a arrojar dudas sobre la verdadera identidad del catalizador, y de cuál es el estado de oxidación que presenta el metal en el mismo. La posible participación de especies de Fe(III) en el mecanismo de polimerización pareció confirmarse cuando Gibson, tras tratar infructuosamente de aislar los complejos alquílicos activos, estudió por espectroscopias Mössbauer y EPR los productos que se obtienen al tratar  $[\text{FeCl}_2(\text{mesBIP})]$  o  $[\text{FeCl}_3(\text{mesBIP})]$  con MAO en exceso. Los espectros que se obtienen en ambos casos son similares, y se interpretaron como resultado de la formación de una especie de Fe(III) de alto espín.<sup>72</sup> La posible participación de especies de Fe(III) en el proceso catalítico ha encontrado también apoyo en estudios computacionales (DFT), los cuales sugieren que este tipo de intermedios sería más activo que sus contrapartidas de Fe(II).<sup>73</sup> Esta incertidumbre se intensificó cuando Gambarotta encontró que el MAO activa la especie aniónica  $[\text{Fe}(\text{Me})(\text{iPrBIP})]^-$  para la polimerización del etileno. Aunque ya se ha visto en la sección anterior que su estructura electrónica corresponde a una especie de Fe(II) que contiene un ligando BIP<sup>2-</sup>, se trata de una especie fuertemente reducida. Tanto si la especie catalítica es un complejo catiónico de tipo  $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]^+$ , como si se trata de un complejo de Fe(III), el MAO tiene que actuar como un agente oxidante para convertir el complejo. Sin embargo, como admite Gambarotta, no resulta evidente cómo podría el MAO actuar de este modo.<sup>60</sup>

La idea de que la especie activa en el proceso de polimerización pudiera no ser un complejo alquílico catiónico encontró apoyo experimental en el caso de los complejos de cobalto. El mecanismo a través del cual actúan estos últimos ha sido estudiado con cierto detalle, gracias a la disponibilidad de complejos monoalquílicos de tipo  $[\text{Co}(\text{R})(\text{BIP})]$ , cuyo carácter diamagnético facilita su investigación por RMN (Esquema 22).<sup>74,75</sup> Estos complejos (formalmente de Co(I)) no catalizan la polimerización de etileno por sí solos, ni tampoco se activan en presencia de trimetilaluminio, lo que permite descartarlos como posibles intermedios en el proceso catalítico. Con objeto de aclarar de qué manera se convierten en especies catalíticamente activas, se examinó la reacción del derivado de metilo  $[\text{Co}(\text{Me})(\text{iPrBIP})]$  con un ácido de Lewis adecuado, como el  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  o la sal de litio  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ . Esta reacción conduce a la formación de un complejo catiónico de dinitrógeno, **XXXIX**, que puede ser aislado y ha sido caracterizado estructuralmente. El etileno desplaza al  $\text{N}_2$  de la esfera de coordinación del cobalto, produciendo el complejo

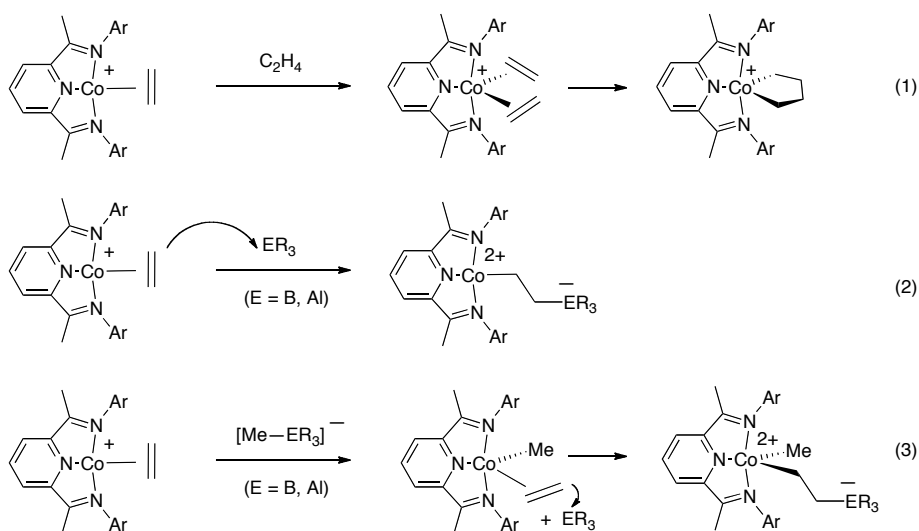
**XL**, que se ha caracterizado en disolución. Este complejo cataliza la polimerización de etileno por sí solo, y aunque su actividad es muy pequeña, solo 11 Kg PE/mol Co·h-bar, aumenta un orden de magnitud en presencia de trimetilaluminio. El estudio por RMN de la activación de los complejos de cobalto [CoCl<sub>2</sub>(BIP)] con MAO revela un comportamiento similar: el cocatalizador reduce primero el precursor de Co(II) a Co(I), y a continuación actúa como ácido de Lewis, generando la especie iónica **XLI**, que sobre la base de la comparación de sus características espectroscópicas con las de complejos similares, como **XXXIX**, se cree que presenta una estructura de tipo par iónico. Al poner en contacto las disoluciones de **XLI** con etileno, este desplaza la interacción anión/catión, dando lugar al complejo catiónico **XL**, el cual cataliza la reacción de polimerización hasta la completa conversión del monómero.



**Esquema 22.**

Es interesante destacar que, al término de esta última reacción de polimerización, el anión [X-MAO]<sup>-</sup> vuelve a ocupar su lugar, regenerando el par iónico **XLI**, a diferencia de lo que ocurre con **XXXIX**, el cual se descompone de forma irreversible al completarse la polimerización de etileno.

La actividad del complejo de etileno **XL** como catalizador de polimerización de etileno resulta un tanto sorprendente, ya que este compuesto carece de enlace metal-carbono donde pueda tener lugar la inserción del monómero. Sin embargo, no es un caso único, ya que se conocen complejos de Zr que catalizan la polimerización del etileno con una única posición de coordinación disponible para el proceso.<sup>76</sup> Se pueden concebir diversos procesos que darían lugar a la formación de los enlaces Co-C necesarios para que pueda tener lugar la reacción de polimerización, algunos de los cuales se muestran en el Esquema 23.<sup>74</sup> Uno de ellos (1) consistiría en el acoplamiento oxidante de dos unidades de etileno, generando un complejo de tipo metalacíclico.

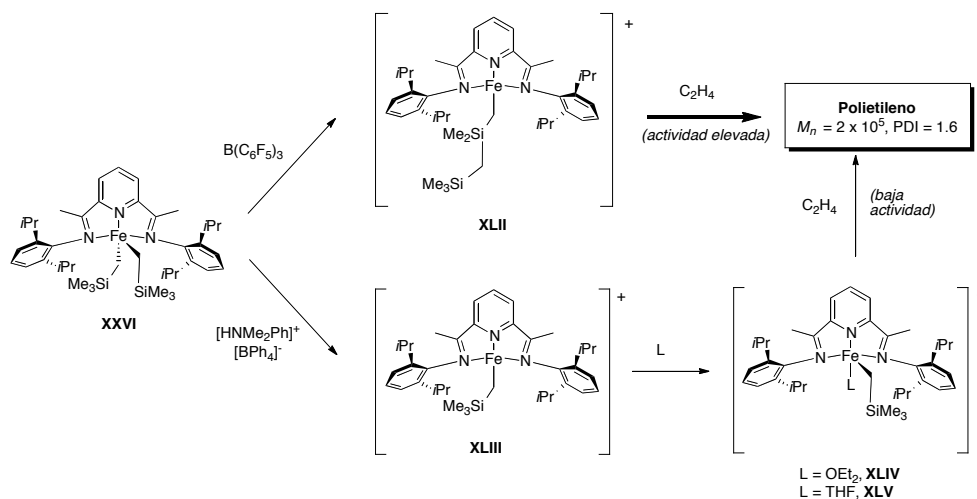


**Esquema 23.**

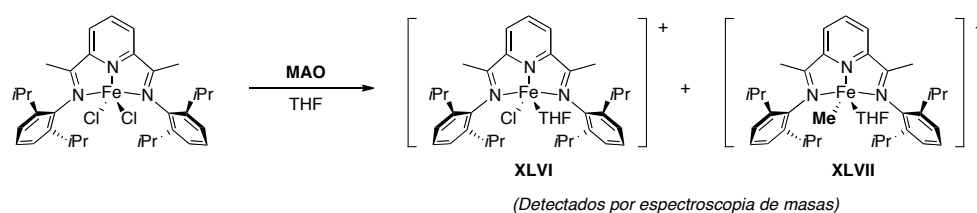
Este mecanismo se ha podido descartar de manera definitiva por medio de experimentos de oligomerización y polimerización de mezclas de  $C_2H_4$  y  $C_2D_4$  que demuestran que el proceso de crecimiento de la cadena lleva aparejado el intercambio rápido de H y D entre las unidades de monómero. Este tipo de experimentos se discute en detalle en el Capítulo 2 de esta Memoria, por lo que basta decir aquí que el resultado es consistente con un mecanismo de polimerización clásico, pero no con uno de tipo metalacíclico. La alternativa (2), que supone el ataque electrófilico del cocatalizador (que actúa como ácido de Lewis), parece menos probable, ya que un ligando olefina débilmente coordinado a un centro catiónico

debe ser poco reactivo en este sentido. Además, este mecanismo se puede descartar, porque la actividad del catalizador no aumenta al añadir cantidades adicionales del cocatalizador. En (3), el ataque electrófilo sobre el monómero se combina con la transferencia de un grupo  $\text{Me}^-$  al metal, lo que probablemente contribuye a incrementar la reactividad del ligando etileno coordinado. Este proceso no puede ser descartado sobre la base de las observaciones experimentales, y por tanto es preferible al (1) y al (2). De cualquier modo, los tres mecanismos presentan como característica común la oxidación formal del centro metálico desde el estado de oxidación +1 a +3, por lo que es posible que la actividad catalítica sea debida a especies de  $\text{Co(III)}$ .

La realización de estudios similares acerca del mecanismo de polimerización con complejos de Fe se demoró hasta que se dispuso de métodos adecuados para la síntesis de los correspondientes complejos alquílicos. Uno de los resultados más relevantes fue obtenido por Chirik, quien utilizó el complejo estable de  $\text{Fe(II)}$  **XXVI** para generar especies alquílicas catiónicas (Esquema 24).<sup>77</sup> El tratamiento de este complejo con  $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$  causa la rotura de uno de los enlaces Si-C, lo que lleva en último término a la formación del complejo catiónico **XLII**, que presenta un ligando alquilo doblemente sililado. Por otro lado, la protonación del dialquilo con la sal de anilinio  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$  conduce a la formación del derivado catiónico "normal", **XLIII**. Aunque este compuesto no pudo ser aislado en forma pura, el tratamiento con  $\text{Et}_2\text{O}$  o THF permite obtener los correspondientes aductos **XLIV** y **XLV**. Algunos años después, Chirik ha descrito un nuevo método para la síntesis de los cationes  $[\text{Fe(R)(BIP)}]^+$ , que consiste en la oxidación de los complejos monoalquílicos neutros  $[\text{Fe(R)(BIP)}]$  (**XXIII**) con ferricinio.<sup>64</sup> Lo destacable de este trabajo es que los complejos catiónicos como **XLII** y **XLIII** son catalizadores activos para la polimerización de etileno, sin precisar cocatalizador. Los aductos como **XLIV** son también activos, pero su actividad es menor, ya que la molécula de éter tiene que ser desplazada por el etileno. Estos complejos son los únicos catalizadores de un solo componente de hierro que se han descrito en la bibliografía hasta ahora.



Esquema 24.



Esquema 25.

Otro estudio que apoya la participación de especies catiónicas de Fe(II) en los procesos de polimerización de olefinas es el realizado por los investigadores finlandeses T. Repo y M. Leskelä (Esquema 25). Estos autores investigaron la reacción de los complejos precursores halogenados con MAO por medio de espectroscopía de masas de electrospray, usando THF como disolvente.<sup>78</sup> Bajo estas condiciones, se detecta la formación de las especies catiónicas **XLVI** y **XLVII**, esta última estrechamente emparentada con los aductos **XLIV** y **XLV**.

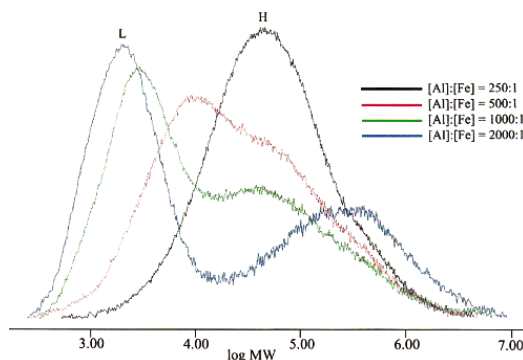
Los resultados obtenidos por Chirik y Repo demuestran que i) los complejos alquílicos catiónicos  $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]^+$  catalizan la polimerización del etileno y que ii) estas especies catiónicas se pueden generar por la acción del MAO sobre los precursores halogenados, al menos bajo ciertas condiciones. Estas conclusiones vienen a apoyar la posible participación de los mencionados cationes en el proceso de polimerización de olefinas, pero en modo alguno la demuestran. Además, las espe-



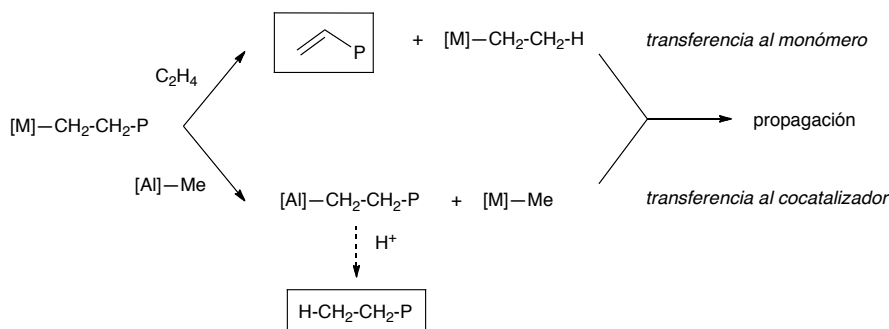
cies catiónicas estudiadas por Chirik representan un modelo simplificado del sistema catalítico real, en el que no participa uno de los componentes clave del mismo: el alquilo de aluminio, que actúa como cocatalizador. En los estudios del comportamiento de los catalizadores reales, se ha observado que la naturaleza y la concentración del cocatalizador afectan profundamente tanto la actividad catalítica como a la naturaleza del producto que se genera, especialmente en el caso de los complejos de Fe. En concreto, y como se ha mencionado con anterioridad, los polímeros que se forman con el complejo  $[\text{FeCl}_2(\text{iPrBIP})]$  pueden presentar curvas de distribución de pesos moleculares de tipo bimodal, con dos máximos bien diferenciados cuyas posiciones e intensidades varían conforme lo hace la relación Al/Fe.<sup>2,68</sup> Como se puede ver en la Figura 5, a medida que la proporción de aluminio se incrementa, se pasa de una distribución monomodal ancha hacia otra de tipo bimodal, en la que la intensidad del pico de bajo peso molecular (L) va aumentando a expensas de la fracción más pesada (H). Ambas fracciones pueden ser separadas mediante procedimientos de extracción selectiva, y de este modo se ha podido comprobar que las moléculas que componen la fracción H presentan en promedio un grupo terminal de tipo vinilo ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), mientras que las de la fracción más ligera presentan todos sus grupos terminales saturados. Esta observación indica que, en los catalizadores de hierro, compiten dos mecanismos en la fase de terminación. Uno de ellos es el proceso de transferencia de cadena al monómero, que se describió con anterioridad, y el segundo consiste en un intercambio de las cadenas en crecimiento entre el hierro y el aluminio, o *transferencia de cadena al cocatalizador*. Este último conduce a la formación de alquilos superiores de aluminio, los cuales se convierten en moléculas de polímero con grupos terminales saturados cuando la mezcla de reacción se hidroliza al término del proceso (Esquema 26). Ambos mecanismos responden de manera diferente a las condiciones experimentales de polimerización, lo cual se refleja en la distribución de pesos moleculares del polímero. Aunque este efecto es mucho más marcado para los catalizadores de Fe que para los de Co, existe asimismo una notable influencia del cocatalizador sobre el nivel de actividad catalítica que alcanzan ambos sistemas. Ya se ha mencionado con anterioridad, que la actividad del complejo catiónico de cobalto **XL** aumenta más de un orden de magnitud en presencia de

TMA, y alcanza valores más elevados aún en presencia de MAO. En parte, este efecto puede ser debido al efecto eliminador de impurezas (o *scavenging*) del co-catalizador, pero Gibson apunta también la importancia de las interacciones catión/anión para la estabilidad del sistema catalítico, que son importantes cuando el fragmento aniónico es de tipo organoaluminato.<sup>76</sup>

El grupo de Bryliakov y Talsi ha investigado la reacción de los complejos de hierro  $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$  con MAO, TMA y otros alquilo de aluminio por RMN y de EPR de las mezclas de reacción generadas *in situ*, es decir, sin tratar de aislar los productos. Estas disoluciones no originan espectros de EPR observables (como ocurre con los complejos de Fe(III)), y sus espectros de RMN son característicos de



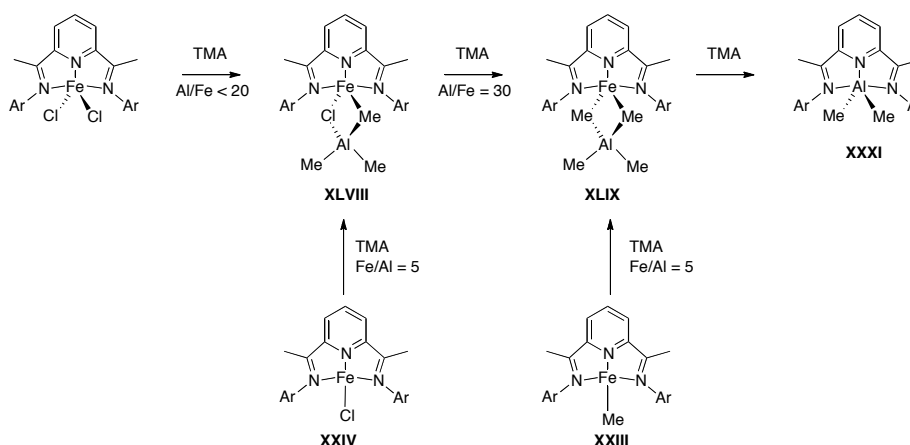
**Figura 5.** Efecto de la concentración de cocatalizador sobre la curva de distribución de pesos moleculares de los polietilenos obtenidos con el sistema  $[\text{FeCl}_2(\text{iPrBIP})]/\text{MAO}$  (tomado de la ref. 68).



**Esquema 26.**

especies de Fe(II) de alto espín, por lo que de las conclusiones principales de estos estudios es que estos experimentos originan compuestos *ferrosos*, y no férricos. Además, los espectros de RMN que se obtienen son prácticamente idénticos.

ticos cuando se parte de precursores  $[\text{FeCl}_3(\text{BIP})]$  que cuando se hace desde  $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$ , lo cual indica que los alquilos de aluminio reducen el Fe(III) a Fe(II).<sup>79</sup> La reacción de los complejos  $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$  con TMA conduce a la formación de dos tipos de productos para los que se postulan las estructuras **XLVIII** y **XLIX**, que corresponden a complejos de tipo bimetalico Fe/Al en los que ambos centros metálicos se enlazan a través de sendos ligandos cloro o metilo puente (Esquema 27). Se trata de complejos eléctricamente neutros que contienen un único fragmento aniónico  $[\text{AlXMe}_3]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  o  $\text{Me}$ ), por lo que su formación supone la reducción neta del complejo precursor por un electrón.

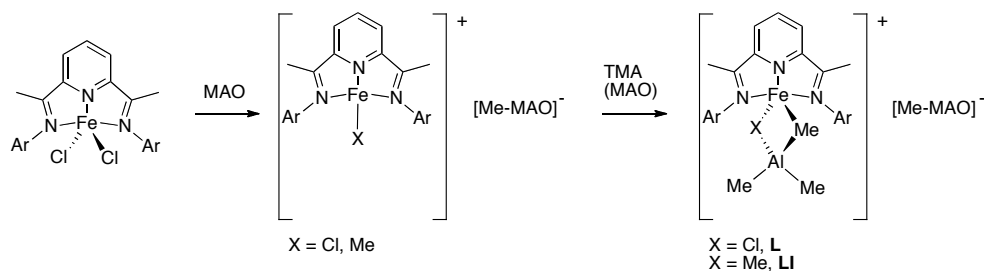


**Esquema 27.**

Los espectros de RMN de ambos productos presentan una señal de intensidad relativa 6H en las proximidades de 35 ppm, la cual se ha asignado al grupo  $\text{AlMe}_2$  terminal. Esta asignación se ha confirmado empleando  $\text{TMA-d}_9$ . La señal correspondiente al grupo terminal  $\text{Al}(\text{CD}_3)_2$  se presenta en el espectro de RMN de  $^2\text{D}$  aproximadamente en la misma posición que ocupa en el espectro de protón, pero además en el espectro de deuterio se detecta una resonancia a campo muy bajo ( $\sim 600$  ppm) que no se observa en los espectros de protón normales, la cual se asigna a los grupos metilo directamente enlazados al Fe.<sup>80</sup> La relación TMA/Fe que se emplea en la reacción afecta a la proporción en la que se forman los pro-

ductos **XLVIII** y **XLIX**, de manera que el primero predomina cuando la cantidad de TMA es relativamente baja. Esto sugiere que la sustitución de Cl por Me es parcial en **XLVIII**, y completa en **XLIX**. Este extremo se ha comprobado haciendo reaccionar los complejos monocloruro **XXIV** y monometilo **XXIII** (Ar = 2,6-diisopropilfenilo) con TMA, reacciones que conducen de manera selectiva a **XLVIII** y **XLIX**, respectivamente.<sup>81</sup> En presencia de un exceso de TMA, los productos son inestables y se descomponen al compuesto paramagnético de aluminio [Al(Me)(BIP)] (**XXXI**), identificado por su característico espectro de EPR, el cual evoluciona a su vez hacia otras especies cuya identidad no ha podido ser establecida.

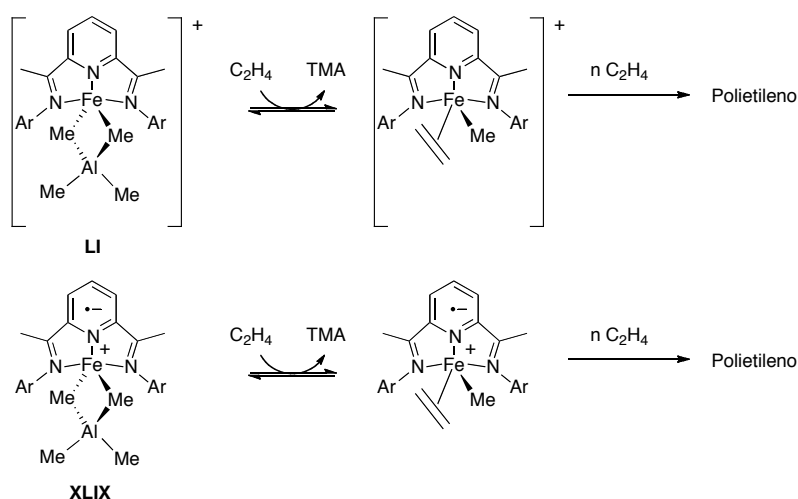
Otros organoaluminicos  $\text{AlR}_3$ , como el triisobutilaluminio, se comportan de manera semejante al TMA, dando origen a compuestos análogos a **XLVIII** y **XLIX**. En cambio, el MAO produce productos distintos, los compuestos **L** y **LI**, que son de naturaleza iónica (Esquema 28). A diferencia de la reacción con TMA, que implica un proceso reductor, la formación de **XLIX** y **L** supone el intercambio de  $\text{Cl}^-$  por  $\text{Me}^-$  por el MAO, seguido de la abstracción de uno de éstos ligandos y la complejación del catión resultante con un equivalente de TMA, que se encuentra presente en del MAO. De acuerdo con esta hipótesis, el catión **LI** se forma también cuando el complejo precursor  $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$  se trata con una combinación de TMA y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .



**Esquema 28.**

Las especies bimetalicas Fe/Al proporcionan una imagen muy próxima al sistema catalítico real, y permiten explicar de manera natural los procesos de transferencia de cadena al aluminio que se observan con los catalizadores de hierro, así como el efecto estabilizador que ejercen los alquilos de aluminio sobre el sistema catalítico. Sin embargo, ni los complejos bimetalicos neutros ni los catiónicos pueden ser especies catalíticamente activas, ya que en ellas el átomo de

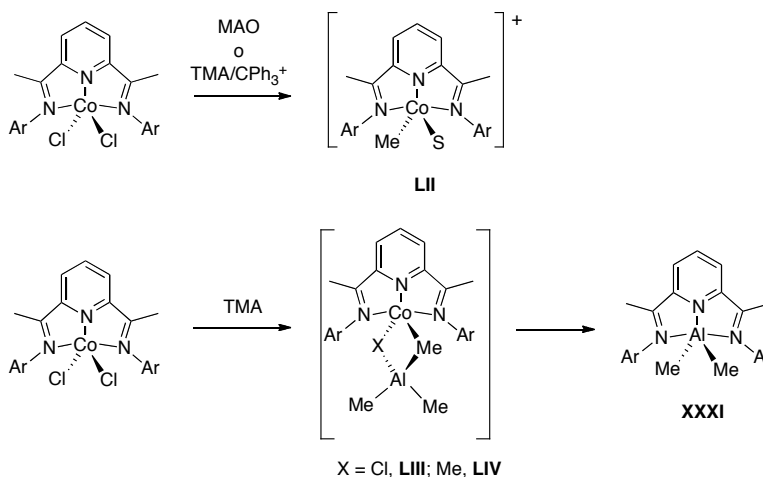
hierro no presenta ninguna posición de coordinación disponible para el monómero. Bryliakov y Talsi han propuesto que el fragmento  $\text{AlMe}_3$  que forma parte de la especie catiónica **LI** es en realidad lábil, y puede ser desplazado por el etileno para generar un complejo alquilo-olefina (Esquema 29). El complejo alquilo-olefina resultante inicia el proceso clásico de propagación de la cadena, similar al que se presenta en el Esquema 21. Estos autores sugieren asimismo que en este caso la activación de los complejos de hierro con trialquilos de aluminio como el TMA sería similar, salvo que la especie propagadora sería eléctricamente neutra. Esta propuesta se apoya en que los complejos monoalquílicos neutros contienen en realidad al átomo de Fe en el estado de oxidación +2 (y un ligando radical anión  $\text{BIP}^{\bullet-}$ ), y por tanto se presume que sus propiedades catalíticas no diferirían mucho de las de las correspondientes especies catiónicas. Sin embargo, en el presente trabajo se aportan pruebas de que el comportamiento de las especies catiónicas y neutras es de hecho muy diferente, y estas últimas no pueden justificar por sí solas las cotas de actividad catalítica que se alcanzan cuando los complejos de hierro se activan con TMA, ni tampoco la naturaleza de los polímeros que se obtienen.



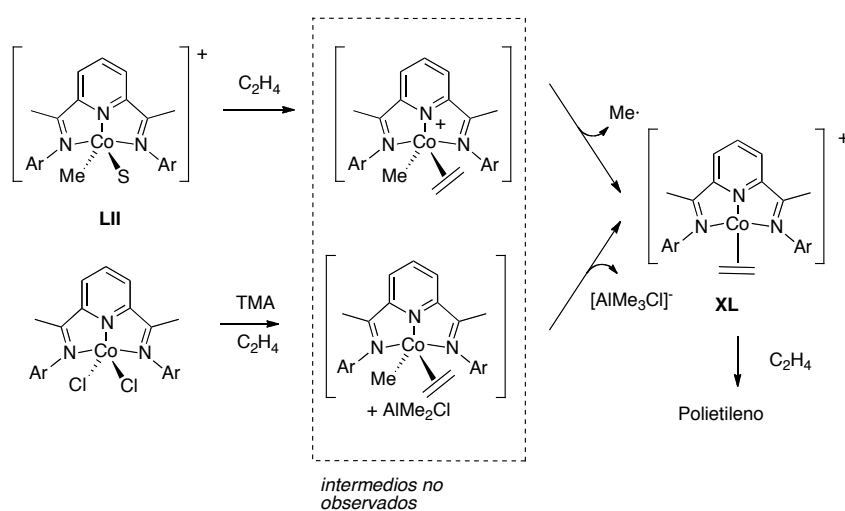
**Esquema 29.** Mecanismos propuestos por Bryliakov y Talsi para explicar la iniciación del proceso de polimerización con especies de Fe(II) catiónicas (arriba) y neutras (abajo).

En una publicación reciente del grupo de Bryliakov y Talsi, se continua la investigación centrándose en el estudio *in situ* de la reacción de los complejos de cobalto  $[\text{CoCl}_2(\text{BIP})]$  con MAO, TMA y  $\text{TMA/CPh}_3^+$  (Esquema 30).<sup>82</sup> La reactividad de los complejos de cobalto y de hierro guarda interesantes similitudes, pero también presenta diferencias muy significativas. La activación con los ácidos de Lewis más fuertes (MAO,  $\text{TMA/CPh}_3^+$ ) conduce a la formación de complejos catiónicos de Co(II) de alto espín, **LII**, que no habían sido detectados en los estudios de otros investigadores que hemos citado con anterioridad. En general, la estructura de estos cationes corresponde a complejos monoalquílicos  $[\text{Co}(\text{R})(\text{BIP})]^+$ , los cuales presentan unacoordinación que debe estar estabilizada por interacciones débiles con el disolvente o el contraanión. En casos particulares (p. ej., cuando el ligando es el <sup>i</sup>PrBIP), se ha observado también la formación de otro tipo de producto, un aducto con TMA para el que se propone una estructura análoga a la de los complejos de Fe(II) de tipo **LI**. Estos complejos catiónicos de Co(II) son estables en disolución por períodos de tiempo largos a la temperatura ambiental. En contraste, la reacción de los complejos  $[\text{CoCl}_2(\text{BIP})]$  con TMA es muy similar a la de los complejos de hierro, dando origen a los complejos diamagnéticos **LIII** y **LIV**. Estos compuestos son inestables en disolución a temperatura ambiente, descomponiéndose al cabo de algunos minutos en el compuesto de aluminio **XXXI** y cobalto metálico.

En ausencia de etileno:



En presencia de etileno:



**Esquema 30.**

El comportamiento de los complejos de cobalto se modifica de manera notable cuando las reacciones tienen lugar en presencia de etileno. Los complejos catiónicos de Co(II), que se forman por la acción del MAO sobre los precursores halogenados (**LII**) se reducen rápidamente en presencia del monómero, originando el complejo de etileno **XL**. El etileno modifica también el curso de la reacción de los precursores [CoCl<sub>2</sub>(BIP)] con TMA, que termina también en la formación del

complejo **XL**. Como se recordará, este complejo de etileno es el precursor directo de la especie catalíticamente activa en el sistema de cobalto, cuya naturaleza se desconoce aún en el momento actual. Sin embargo, estos estudios ponen de manifiesto dos elementos de gran interés para el sistema de Co: i) la existencia de especies alquílicas de alto espín estables previamente desconocidas, los complejos  $[\text{Co}(\text{R})(\text{S})(\text{BIP})]^+$ , que constituyen ejemplos típicos de catalizadores de polimerización de olefinas de Ziegler-Natta, y acentúan la semejanza entre los catalizadores de Fe y los de Co; y ii) que la activación de los complejos de Co en presencia de etileno conduce al complejo  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{BIP})]^+$  con independencia del tipo de cocatalizador que se utilice.

Todo parece indicar que en los próximos años el avance en la investigación de los sistemas de Fe y Co con ligandos BIP revelará los últimos detalles de sus mecanismos, que a pesar de las diferencias normales entre sistemas basados en metales diferentes, parecen guardar importantes paralelismos. A ello quiere contribuir el presente trabajo.



### 3- Bibliografía.

- <sup>1</sup> *Catalysis for the renewables*. G. Centi, R. van Santen, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- <sup>2</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- <sup>3</sup> *Holleman-Wiberg Inorganic Chemistry*. Academic Press, New York, 2001.
- <sup>4</sup> A. Mullen, *Carbonylations Catalyzed by Metal Carbonyls – Reppe Reactions*, en *New Synthesis with Carbon Monoxide*. J. Falbe, Ed. Springer-Verlag, Berlín, 1980.
- <sup>5</sup> C. Bolm. *Nature Chemistry*, **2009**, 1, 420.
- <sup>6</sup> B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4049.
- <sup>7</sup> G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams. *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- <sup>8</sup> P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science*, **2010**, 327, 794.
- <sup>9</sup> a) B. D. Sherry, A. Fürstner. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1500; b) A. Correa, O. García Mancheño, C. Bolm. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1108.
- <sup>10</sup> a) *Comprehensive Organometallic Chemistry I*, Vol. 4. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel, Eds. Pergamon Press, Oxford, 1982.
- <sup>11</sup> L. Mond, F. Quincke. *J. Chem. Soc.*, **1891**, 59, 604.
- <sup>12</sup> M. Berthelot. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1891**, 112, 1343.
- <sup>13</sup> a) E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, 112, XXI. b) W. A. Herrmann *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 21.
- <sup>14</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York, 1994. Pg 60.
- <sup>15</sup> E. Carmona, *Los metalocenos, arquetipo de familia química*. Discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Madrid, 2007.
- <sup>16</sup> T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature (London)*, **1951**, 165, 1039.

- <sup>17</sup> S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- <sup>18</sup> a) D. Seyferth, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2520. b) D. Seyferth, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2800.
- <sup>19</sup> D. Astruc, en *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Vol 4*. F. R. Hartley, Ed. J. Wiley & Sons, 1987.
- <sup>20</sup> D. Seyferth, *Organometallics* **2003**, *22*, 2.
- <sup>21</sup> R. D. Theys, M. E. Dudley, M. M. Hossain, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 180.
- <sup>22</sup> E. O. Fischer, R. Bottcher. *Z. Naturforsch. B.* **1955**, *10*, 600.
- <sup>23</sup> B. F. Hallam, P. L. Pauson, *Chem. and Ind.*, **1955**, *23*, 653.
- <sup>24</sup> M. E. Wright, G. O. Nelson, R. S. Glass, *Organometallics*, **1985**, *4*, 285.
- <sup>25</sup> T. S. Piper, G. Wilkinson *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.
- <sup>26</sup> M. J. Bennett Jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4371.
- <sup>27</sup> A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8773
- <sup>28</sup> a) T. Viefhaus, W. Schwarz, K. Hübler, K. Locke, J. Weidlein. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 715. b) A. M. LaPointe, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 359.
- <sup>29</sup> a) H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 325. b) R. J. Whemshulte, P. P. Power. *Organometallics*, **1995**, 3264.
- <sup>30</sup> a) B. Machelett. *Z. Chem.*, **1976**, *16*, 116. b) H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 133.
- <sup>31</sup> A. Klose, E. Solar, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9123.
- <sup>32</sup> T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, B. Tchoubar, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 265.
- <sup>33</sup> B. K. Bower, H. G. Tennant, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2512.
- <sup>34</sup> H. H. Kharsch, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2699.
- <sup>35</sup> G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1339.
- <sup>36</sup> O. R. Allen, S. J. Dalgarno, L. D. Field, P. Jensen, A. J. Turnbull, A. C. Willis. *Organometallics*, **2008**, *27*, 2092.
- <sup>37</sup> E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3103.

- <sup>38</sup> A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1878.
- <sup>39</sup> W. Lau, W. C. Huffman, J. K. Kochi, *Organometallics*, **1982**, *1*, 155.
- <sup>40</sup> S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *Organometallics*, **2004**, *23*, 237.
- <sup>41</sup> a) A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ika. *Makrom. Chem.* **1970**, *9*, 281. b) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. B.: Polym. Letters.* **1971**, *9*, 281. c) T. Yamamoto, Y. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. B.: Polym. Letters.* **1972**, *10*, 835.
- <sup>42</sup> R. Beck, T. Zhenga, H. Sun, X. Li, U. Flörke, H.-F. Klein. *J. Organomet. Chem*, **2008**, *693*, 3471.
- <sup>43</sup> a) H.-F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, U. Flörke. *Chem. Commun.*, **2005**, 381. b) H.-F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, U. Flörke. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 975.
- <sup>44</sup> J. Y. Wu, B. N. Stanzl, T. Ritter. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13214.
- <sup>45</sup> a) A. R. Hermes, G. S. Girolimi, *Organometallics*, **1988**, *7*, 394. b) O. Graziani, L. Toupet, J.-R. Hamon M. Tilset. *J. Organomet. Chem*, **2003**, *669*, 200.
- <sup>46</sup> J. M. Smith, R. J. Lachicotte, .P. L. Holland. *Organometallics*, **2002**, *21*, 4808.
- <sup>47</sup> a) N. Shirasawa, M. Akita, S. Hikichi, Y. Moro-oka. *Chem. Commun.*, **1999**, 417. b) N Shirasawa, T. Thi Nguyet, S. Hikichi, Y. Moro-oka, M. Akita. *Organometallics*, **2001**, *20*, 3582.
- <sup>48</sup> J. Vela, S. Vaddadi, T. R. Cundari, J. M. Smith, E. A. Gregory, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland. *Organometallics* **2004**, *23*, 5226.
- <sup>49</sup> J. Volbeda, A. Meetsma M. W. Bouwkamp. *Organometallics*, **2009**, *28*, 209.
- <sup>50</sup> Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2006**, 5442.
- <sup>51</sup> E. L. Dias, M. Brookhart, P.S. White. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4995.
- <sup>52</sup> T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W Gal. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4719.
- <sup>53</sup> I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.*, **2002**, *44*, 1187.

- <sup>54</sup> H. Sugiyama, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12268.
- <sup>55</sup> D. Reardon, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2002**, *21*, 786.
- <sup>56</sup> J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov. *Can. J. Chem.*, **2005**, *83*, 279.
- <sup>57</sup> M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P.J. Chirik. *Chem. Commun.*, **2005**, 3406.
- <sup>58</sup> I. Fernández, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *Organometallics*, **2008**, *27*, 109.
- <sup>59</sup> J. Scott, S. Gambarotta, Ilia Korobkov, P. H. M. Budzelaar. *Organometallics*, **2005**, *24*, 6298.
- <sup>60</sup> J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, P. H. M. Budzelaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13019.
- <sup>61</sup> J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, Q. Knijnenburg, B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17204.
- <sup>62</sup> J. Cámpora, A. M. Naz, P. Palma, E. Álvarez. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4878.
- <sup>63</sup> a) P. H. M. Budzelaar, B. de Bruin, A. W. Gal, K. Wiegardt, J. H. van Lenthe. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4649. b) S. C. Bart, K. Chopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wiegardt, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13901. c) B. M. Wile, R. J. Trovitch, S. C. Bart, A. M. Tondreau, E. Lobkovsky, C. Milsman, E. Bill, K. Wiegardt, P. J. Chirik. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4190.
- <sup>64</sup> A. M. Tondreau, C. Milsman, A. D. Patrick, H. M. Hoyt, E. Lobkovsky, K. Wiegardt, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15046.
- <sup>65</sup> R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, M. W. Bouwkamp, P. J. Chirik. *Organometallics*, **2008**, *27*, 6264.
- <sup>66</sup> R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11631.
- <sup>67</sup> M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13340.
- <sup>68</sup> G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.
- <sup>69</sup> L. Li, P. T. Gomes. *Oligomerization and Polymerization of Olefins with Iron and Cobalt Complexes Containing 2,6-bis(imino)pyridines and Related Ligands*. En

*Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-Based Metal Complexes, State-of-the-Art and Perspectives. Vol. II.* G. Giambastiani, J. Cámpora, Eds. Springer, Dordrecht, 2011.

- <sup>70</sup> a) S. D. Ittel, L. K. Johnson. *Chem Rev* **2000**, 100, 1169. b) Z. Guan, C. S. Popeney, Recent Progress in Late Transition Metal  $\alpha$ -Diimine Catalysts for Olefin Polymerization. En *Metal Catalysts for Olefin Polymerization*. Z. Guan, Ed. Weinheim, 2009.
- <sup>71</sup> a) V. C. Gibson, E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, I. R. Gould, *Chem. Commun.* **1999**, 1333. b) L. Deng, P. Margl, T. Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6479. c) D. V. Khorshun, D. G. Musaev, T. Vreven, K. Morokuma, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2007.
- <sup>72</sup> G. J. P. Britovsek, G. K. B. Clentsmith, V. C. Gibson, D. M. L. Goodgame, S. J. McTavish, Q. A. Pankhurst. *Catal. Commun.*, **2002**, *3*, 207.
- <sup>73</sup> a) R. Raucoles, T. de Bruin, P. Raybaud, C. Adamo. *Organometallics*, **2008**, *27*, 3368. b) V. L. Cruz, J. Ramos, J. Martinez-Salazar, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 5889.
- <sup>74</sup> a) V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams. *Chem. Commun.*, **2002**, 2252. b) M. J. Humphries, K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2039.
- <sup>75</sup> a) W. Steffen, T. Blömker, N. Kleigrew, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker. *Chem. Commun.*, **2004**, 1188. b) N. Kleigrew, W. Steffen, T. Blömker, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, J.-C. Wasilke, G. Wu, G. C. Bazan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13955.
- <sup>76</sup> a) J. Jin, J.; D. R. Wilson, E. X.-Y. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708. (b) J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495.
- <sup>77</sup> M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9660.
- <sup>78</sup> P. M. Castro, P. Lahtinen, K. Axenov, J. Viidanoja, T. Kotiaho, M. Leskelä, T. Repo, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3664.

- <sup>79</sup> K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, Vladimir N. Zudin, V. A. Zakharov, E. P. Talsi. *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 45.
- <sup>80</sup> a) E. P. Talsi, D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. N. Panchenko, V. A. Zakharov. *Macrom. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 2046. b) K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi. *Organometallics*, **2004**, 23, 5375.
- <sup>81</sup> K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova V. A. Zakharov. *Organometallics*, **2009**, 28, 3225.
- <sup>82</sup> I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, A. N. Bushmelev, K. P. Bryliakov, O. Y. Lyakin, C. Redshaw, V. A. Zakharov, E. P. Talsi. *Organometallics*, **2009**, 28, 6003.

# Capítulo I.





## Capítulo I.

### **Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos nitrogenados.**

La primera parte del trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria se centra en la síntesis de derivados alquílicos de Fe(II) estabilizados por ligandos donadores, átomos de nitrógeno. Esta investigación se enmarca dentro de un estudio más amplio, el cual persigue esclarecer los principios básicos del mecanismo de la reacción de polimerización de etileno catalizada por los complejos del mencionado elemento con ligandos 2,6-bisiminopiridina (BIP). Además, el estudio de los complejos organometálicos de hierro desprovistos de ligandos aceptores  $\pi$  como el ciclopentadienilo o el CO es un campo que en la actualidad está experimentando un rápido desarrollo por el gran interés que despiertan sus aplicaciones en catálisis.

Como se ha expuesto en la Introducción, la síntesis de los derivados organometálicos de Fe(II) estabilizados por ligandos donadores nitrogenados presenta varias dificultades. En primer lugar, estos compuestos se caracterizan por su gran reactividad y sensibilidad al oxígeno y a la humedad ambiental, así como por su carácter paramagnético, que dificultan su aislamiento y caracterización. Pero, además, se ha observado que en determinados casos, los ligandos nitrogenados que presentan sistemas electrónicos insaturados (heterociclos, iminas, etc) se caracterizan por su *no inocencia*, es decir, su capacidad para participar activamente en la química de los complejos, como aceptores o donadores de electrones, o bien como centros de reactividad química que compiten con el propio centro metálico. Los ligandos BIP representan, precisamente, uno de los ejemplos más característicos de este comportamiento, lo que con frecuencia dificulta la preparación de los complejos alquílicos y conduce a uno o varios productos diferentes de los que se desea obtener. Por esta razón, para profundizar en la química de los complejos que son nuestro objetivo, es necesario desarrollar nuevos métodos de síntesis que permitan su síntesis de la forma más general y directa posible.

## I.1- Resultados y Discusión.

### **I.1.1. Metodología sintética. Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) estabilizados por ligandos piridina.**

El estudio de los derivados alquílicos de los elementos de transición presentan un gran interés por su relación con la polimerización de olefinas y constituye un tema tradicional en nuestro grupo de investigación. Con objeto de preparar complejos dialquílicos de Ni(II) y Pd(II), se desarrolló un procedimiento basado en una sencilla reacción de intercambio de ligandos. Este método se beneficia de la disponibilidad de precursores alquílicos de tipo  $MR_2Py_2$  muy reactivos que contienen piridina como único ligando estabilizante,<sup>1</sup> y permite obtener derivados alquílicos de interés, en general con excelentes rendimientos y gran generalidad. Entre éstos, se cuentan diversos complejos alquílicos de tipo  $MR_2(L-L')$ , en los que L-L' son ligandos  $\alpha$ -diimina o 2-iminopiridina.<sup>2</sup> En los últimos años, en nuestro grupo, se ha extendido esta metodología para preparar otros compuestos similares de Mn(II)<sup>3</sup> o Fe(II).<sup>4</sup> Continuando esta línea de trabajo, en la presente Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo el estudio de la síntesis de los complejos  $FeR_2Py_2$ , y de sus reacciones con diversos tipos de ligandos. Como se muestra en el Esquema I.1, los complejos **1** – **3**, donde  $R = CH_2SiMe_3$ ,  $CH_2CMe_2Ph$ , y  $CH_2SiMe_2Ph$ , respectivamente, se obtienen haciendo reaccionar el complejo  $FeCl_2Py_4$  con reactivos organomagnesianos. En general, estos compuestos se aíslan por cristalización desde hexano como sólidos cristalinos de color rojo característico. Los derivados **1** y **2** fueron descritos en un trabajo anterior de nuestro grupo. Sin embargo, aquí se describe por primera vez también la preparación de muestras puras de **1**, cuya

---

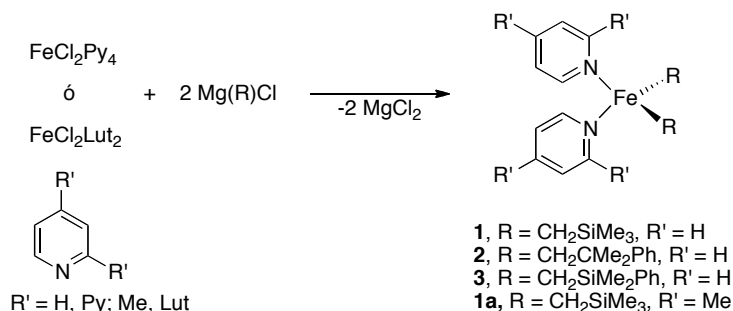
<sup>1</sup> E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rodgers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 777.

<sup>2</sup> J. Cámpora, M. M. Conejo, K. Mereiter, P. Palma, C. Pérez, M. L. Reyes, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 220.

<sup>3</sup> a) J. Cámpora, P. Palma, C. M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, E. Álvarez, E. Gutierrez-Puebla, *Organometallics*. **2010**, 29, 2960. b) C. M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, P. Palma, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, J. Cámpora, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 13834,

<sup>4</sup> J. Cámpora, A. M. Naz, P. Palma, E. Álvarez, *Organometallics*, **2005**, 24, 4878.

gran solubilidad había impedido su aislamiento. Asimismo, se ha preparado el complejo **1a**, un análogo del complejo **1** que contiene 2,4-lutidina en lugar de piridina. Este último compuesto no se ha aislado, sino que se ha caracterizado en disolución por su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

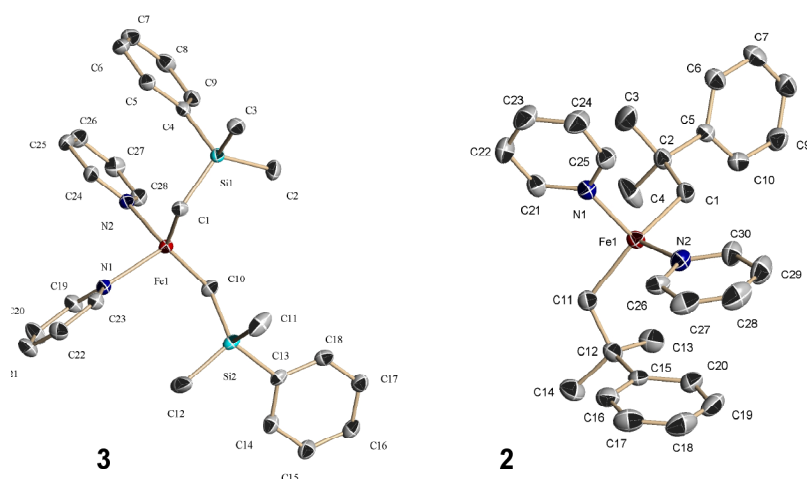


**Esquema I.1**

Los complejos **1** - **3** son paramagnéticos, y a la temperatura ambiente presentan momentos magnéticos de  $5.1 - 5.3 \mu_{\text{B}}$ , que son consistentes con una configuración electrónica de alto espín con cuatro electrones desapareados. Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  presentan señales muy anchas con elevados desplazamientos químicos, característicos de los complejos paramagnéticos. Los protones del anillo de piridina originan tres señales muy anchas de intensidades relativas 2:2:1, que ocupan posiciones similares en los espectros de los tres compuestos, aproximadamente a 120, 30 y 15 ppm. La señal más desplazada a campo bajo es también muy ancha ( $> 1000 \text{ Hz}$ ), efectos ambos que revelan la proximidad del centro metálico, y permiten asignarla a los átomos de hidrógeno H2 y H2' del heterociclo, vecinos al átomo de nitrógeno. En razón a sus intensidades relativas, la señal de 30 ppm se asigna a los átomos H3, y 3', y la de 15 ppm a H4. Estas señales presentan anchuras próximas a 200 y 100 Hz, respectivamente. Las señales correspondientes a los grupos alquilo se encuentran más próximas a la zona diamagnética, excepto la del grupo  $\text{CH}_2$  directamente unido al metal, que no se observa en ningún caso. La mayor anchura y desplazamiento químico de las señales de los hidrógenos del anillo de piridina evidencian una más eficiente distribución del espín electrónico en dicho ligando, facilitada por la existencia de orbi-

tales moleculares deslocalizados. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1a** presenta características similares. Resulta destacable que alguna de sus señales, como la correspondiente al átomo de hidrógeno 6 de la lutidina, aparece escindida en dos resonancias muy anchas, lo que sugiere que este complejo podría existir en disolución como una mezcla de dos isómeros geométricos debido a que la rotación del ligando 2,4-lutidina se ve dificultada por el impedimento estérico que ofrecen los grupos  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ .

La estructura del derivado de silaneófilo **3** ha sido establecida por difracción de rayos X. Ésta se compara en la Figura I.1 con la del derivado análogo de



	Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)		
	3	2	3	2	
Fe(1) - C(1)	2.0828(12)	2.0905(18)	C(1) - Fe(1) - C(10)	131.36(5)	131.35(8)
Fe(1) - C(10/11)	2.0871(12)	2.0895(19)	N(2) - Fe(1) - N(1)	92.54(4)	91.62(7)
Fe(1) - N(1)	2.1491(10)	2.1569(16)	C(1) - Fe(1) - N(2)	108.93(4)	103.98(8)
Fe(1) - N(2)	2.1405(10)	2.1414(16)	C(10) - Fe(1) - N(1)	102.89(4)	104.12(7)
			C(10) - Fe(1) - N(2)	105.75(4)	110.62(7)
			N(1)-Fe-N(2)	92.54(2)	91.70(6)
			C-Fe-C	131.36(4)	131.31(8)

**Figura I.1.** Representación ORTEP de las estructuras de los complejos **2** y **3**.

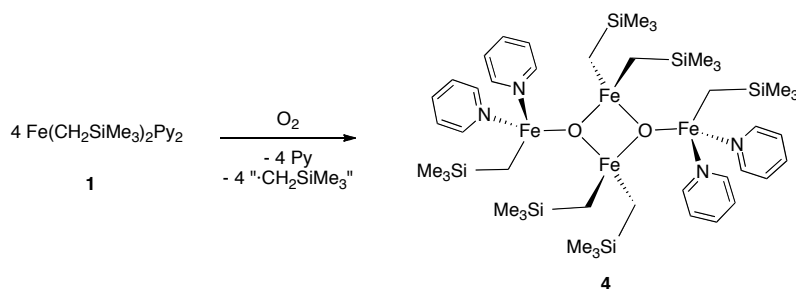
neofilo, **2**, la cual fue determinada con anterioridad en nuestro grupo de investigación. Ambos complejos son isomorfos, ya que cristalizan en el mismo grupo cristalino con parámetros de celdilla muy similares. Sus moléculas presentan la misma configuración, en la que destaca la disposición aproximadamente coplanar de los anillos de uno de los grupos fenilo y de un ligando piridina (numerados C4 – C9 y N2 – C28 en **3**). Este alineamiento es probablemente debido a un efecto de apilamiento  $\pi$ , ya que la distancia media entre ambos anillos es de 3.4 Å, muy similar a la separación entre las capas del grafito (3.3 Å). En ambos compuestos, el átomo de hierro se encuentra en un entorno de geometría aproximadamente tetraédrica, caracterizados por distancias y ángulos de enlace que son casi idénticos. Los ángulos que forman los enlaces metal-ligando se alejan de manera significativa del valor del ángulo tetraédrico ideal, 104.9°. El ángulo N-Fe-N es más agudo que el que existe entre los grupos alquilo (C-Fe-C), ya que el primero se aproxima a 90°, mientras el segundo es bastante más abierto, de unos 131°. Esta distorsión de la geometría tetraédrica ideal se debe probablemente al impedimento estérico que presentan los grupos alquilo, los cuales son más voluminosos que el ligando piridina. Otros complejos similares, como el amiduro  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Py}_2$ , presentan una distorsión semejante del entorno de coordinación.<sup>5</sup> Los esfuerzos para obtener cristales del complejo **1** de calidad adecuada para determinar su estructura no tuvieron éxito. Sin embargo, en el curso de estos intentos, se obtuvieron cristales de color marrón de un complejo diferente, **4**.

La estructura de este compuesto se muestra en la Figura I.2. Se trata de un complejo alquílico de tipo oxo que contiene cuatro átomos de hierro enlazados a través de los átomos de oxígeno. La presencia de estos últimos sugiere que este compuesto se formó cuando el complejo **1** reaccionó con trazas de oxígeno atmosférico que alcanzaron la disolución durante el tiempo en que ésta reposaba a -20 °C para hacer cristalizar al complejo. En experimentos realizados con posterioridad, hemos podido comprobar que el complejo **4** se puede obtener de manera reproducible oxidando el complejo **1** con una cantidad ligeramente subestequiométrica de  $\text{O}_2$  a -80 °C, como se muestra en el Esquema I.2.

---

<sup>5</sup> A. Panda, M. Stender, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Polyhedron*, **2003**, 22, 69.

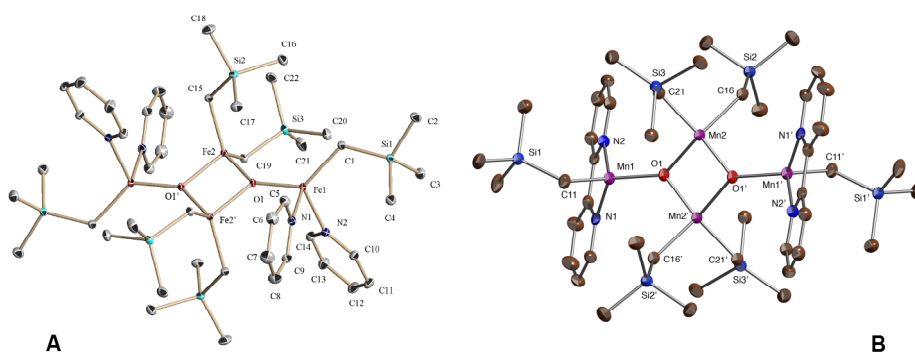
La molécula del complejo **4** contiene dos unidades  $\text{FeRPy}_2$  y otras dos  $\text{FeR}_2$ , que se enlazan a través de dos puentes  $\mu_3$ -oxo. Estos últimos configuran un anillo central  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ . El núcleo de la molécula, formado por el anillo  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  y los dos átomos de hierro terminales, es rigurosamente plano.



**Esquema I.2.**

La molécula posee un centro de inversión de origen cristalográfico que relaciona ambos grupos  $\text{FeR}_2$  y  $\text{FeRPy}_2$ , que por tanto son idénticos entre sí. En ambos tipos de entorno, los átomos de hierro presentan un poliedro de coordinación aproximadamente tetraédrico. Como ocurre en los complejos  $\text{FeR}_2\text{Py}_2$  (**2** y **3**), los ángulos en torno al fragmento metálico presentan desviaciones respecto al ángulo tetraédrico ideal que son probablemente debidas al impedimento estérico de los grupos R. Por ejemplo, en el fragmento  $\text{FeRPy}_2$  terminal el ángulo C-Fe-O,  $131.84(3)^\circ$ , es mayor que el que forman los nitrógenos piridínicos,  $98.66(3)^\circ$ , y algo parecido sucede en el grupo  $\text{FeR}_2$ , que presenta ángulos C-Fe-C y O-Fe-O de  $114.97(4)^\circ$  y  $89.11(3)^\circ$  respectivamente. La distancia que separa a los átomos de hierro del anillo,  $2.732(5)$  Å, es relativamente corta, pero lo más probable es que no exista interacción covalente entre ellos.

La reactividad del complejo **1** frente al oxígeno presenta un estrecho paralelismo con la que presenta el complejo de manganeso(II)  $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{bipy})$ , el cual se comporta de manera semejante, produciendo un complejo tetranuclear oxo cuya estructura es análoga a la del complejo **4**, y se muestra también, por comparación, en la Figura I.2.<sup>3a</sup> En ambos complejos, el estado de oxidación del metal es, en promedio, +2.5. En el complejo de Mn se puede observar que las longitudes de los enlaces análogos de los fragmentos  $\text{MR}_2$  endocíclicos y  $\text{MRN}_2$  terminales



Distancias (Å)			
Fe(1)-O(1)	1.9107(7)	Mn(1)-O(1)	1.959(2)
Fe(1)-N(1)	1.9050(7)	Mn(1)-N(1)	2.240(3)
Fe(1)-N(2)	2.0677(9)	Mn(1)-N(2)	2.246(3)
Fe(1)-C(1)	2.1622(9)	Mn(1)-C(11)	2.142(4)
Fe(2)-O(1)	1.9050(7)	Mn(2)-O(1')	1.923(2)
Fe(2)-O(1')	1.9293(7)	Mn(2)-O(1)	1.932(2)
Fe(2)-C(19)	2.0589(9)	Mn(2)-C(21)	2.068(4)
Fe(2)-C(15)	2.0590(10)	Mn(2)-C(16)	2.070(3)
Fe(2)-Fe(2')	2.7321(6)	Mn(2)-Mn(2')	2.8443(11)

**Figura I.2.** Estructura cristalina del complejo **4** (A), comparada con la del derivado análogo de manganeso  $\{[Mn(CH_2SiMe_3)(bipy)][Mn(CH_2SiMe_3)_2](\mu_3-O)\}_2$  (B).<sup>3a</sup>

presentan diferencias significativas. Así, la distancia Mn1-C11 es de 2.148 Å (fragmento terminal) y las distancias Mn2-C15 y Mn2-C19 (2.070 Å y 2.068 Å, respectivamente) del grupo MnR<sub>2</sub> endocíclico, son apreciablemente más cortas. También las distancias Mn-O presentan la misma tendencia, y son algo más largas en el grupo terminal que en el endocíclico. Estas diferencias parecen indicar que los dos tipos de átomos de Mn presentan diferentes radios covalentes, y por tanto distintos estados de oxidación. Las distancias de enlace en el fragmento

terminal, más voluminoso, son muy semejantes a las que se encuentran en complejos de Mn(II) como  $\text{MnR}_2(\text{bipy})$ , en tanto que las distancias en el fragmento puente son compatibles con un centro de Mn con estado de oxidación +3. Esto está de acuerdo con la geometría del poliedro de coordinación del átomo de Mn en dicho fragmento, que es intermedia entre tetraédrica y plano-cuadrada, precisamente como cabe esperar para un centro  $d^4$  de alto espín.<sup>6</sup> Como se puede comprobar en la Tabla de la Figura I.2, las distancias análogas apenas presentan variaciones en el complejo de Fe (complejo **4**). Así, la distancia Fe1-C1 en el fragmento terminal, 2.0677(9) Å, es sólo ligeramente más larga que las de los enlaces Fe2-C19 y Fe2-C15 del fragmento endocíclico (2.0589(9) y 2.0590(10) Å), y todas ellas son algo más cortas que las que se observan en los complejos **2** y **3** (aproximadamente 2.09 Å). Las distancias Fe-O de los fragmentos terminal y endocíclico tampoco presentan diferencias significativas en **4**. La similitud de los enlaces en este complejo sugiere que no existe una diferenciación clara en el estado de oxidación de los dos tipos de átomos de hierro. Además, en este caso la geometría de los poliedros de coordinación no sirve como guía para confirmar esta propuesta, ya que la teoría no prevé distorsiones del entorno tetraédrico en iones  $d^5$  ni en los  $d^6$  en situación de alto espín.<sup>6</sup>

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4** presenta un total de cinco señales con intensidades relativas 1:2:2:18:9, y por tanto, es consistente con la estructura observada en estado sólido. Las tres primeras se pueden asignar al ligando piridina, y las dos últimas a los grupos  $\text{SiMe}_3$ , que se encuentran en entornos químicos diferentes. Sin embargo, los desplazamientos químicos de estas señales son muy diferentes de los que se observan en los espectros de los complejos  $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ . En la Figura I.3 se comparan los espectros de los complejos **1** y **4**, y como se puede ver, las señales de este último se distribuyen en un intervalo de unas 40 ppm, mucho más reducido que en el primero, cuyas señales se extienden a lo largo de 130 ppm. Este efecto se puede atribuir a la cancelación parcial de los momentos magnéticos de los átomos individuales, ya que la magnitud de ambas componentes del desplazamiento isotrópico (la de contacto y la dipolar) dependen

---

<sup>6</sup> J. Cirera, E. Ruiz, S. Álvarez, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2871.



directamente de la magnitud del número cuántico de espín total en el complejo,  $S$ .<sup>7</sup> Para confirmar este extremo, se ha llevado a cabo un estudio completo de las propiedades magnéticas de **4** en el intervalo de temperatura 2 - 300 K en un campo magnético de 1000 G. Este estudio se ha realizado de manera independiente al presente trabajo en el laboratorio del Prof. Reyes Jiménez en la Universidad Complutense de Madrid y muestra que la susceptibilidad magnética de la muestra obedece la Ley de Curie, hasta 15 K (Figura I.4). Por debajo de esta temperatura se observa una leve desviación antiferromagnética que no es relevante desde el punto de vista químico. El momento magnético total en el intervalo 15 – 300 K es de 2.9 MB, correspondiente a dos electrones desapareados. Este resultado indica que los espines electrónicos centrados en los átomos de hierro con  $S = 2$  y  $5/2$  se cancelan mutuamente, por lo que el espín total remanente es el correspondiente a dos electrones, uno por cada pareja átomo de Fe, como se indica esquemáticamente en la Figura I.4. El fuerte acoplamiento antiferromagnético de los átomos de hierro es consistente con una importante deslocalización electrónica en el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ . El acoplamiento magnético de los espines electrónicos a través de un ligando común (en este caso, el oxo) es un fenómeno bien conocido, denominado *superintercambio*.<sup>8</sup>

Con objeto de establecer con mayor claridad la naturaleza del enlace en la molécula de **4**, se envió una muestra de este complejo al laboratorio del Prof. Paul J. Chirik, donde se registró su espectro Mössbauer de  $^{59}\text{Fe}$ , el cual se muestra en la Figura I.5. Esta técnica aporta información que se puede relacionar con el estado de oxidación del hierro y con la simetría que presenta el entorno de coordinación de este elemento metálico.<sup>9</sup> El espectro de **4** presenta un total de cuatro

---

<sup>7</sup> J. D. Satterlee. *Concepts in Magnetic Resonance A*, **1990**, 2, 69.

<sup>8</sup> J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New York, 1963.

<sup>9</sup> a) R. Drago, *Physical Methods in Chemistry*. Saunders Collage Publishing, Philadelphia, 1977. b) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.

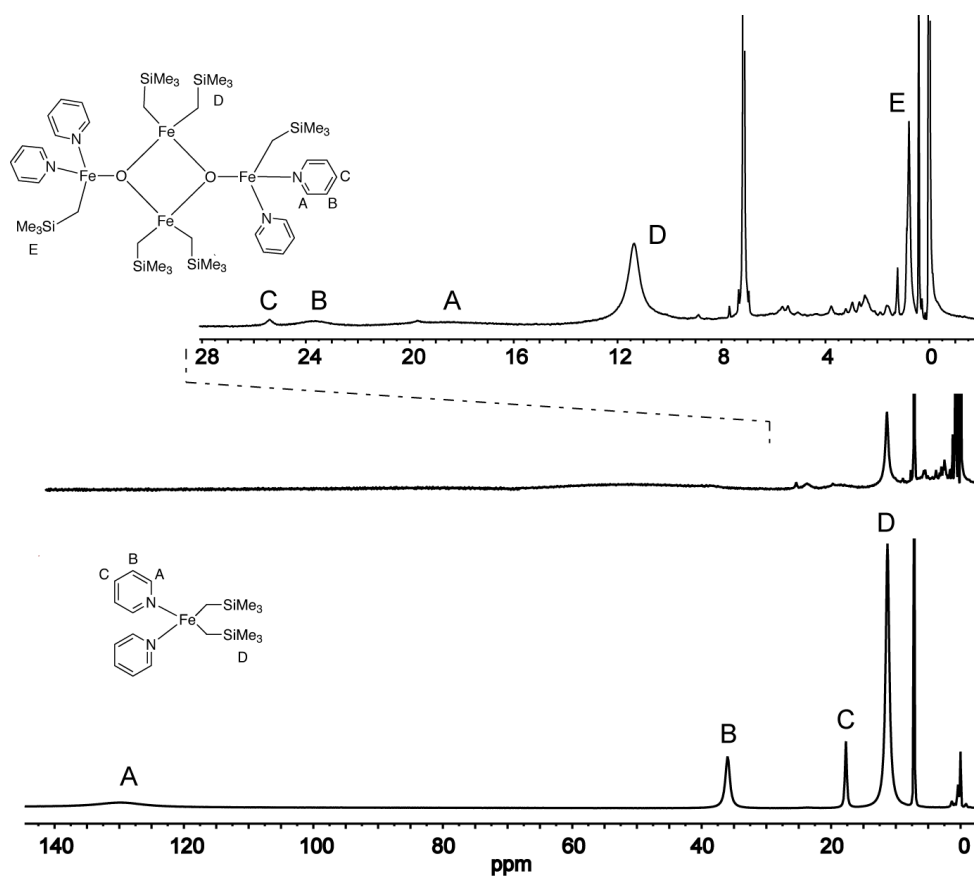


Figura I.3. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos 4 (superior) y 1 (inferior).

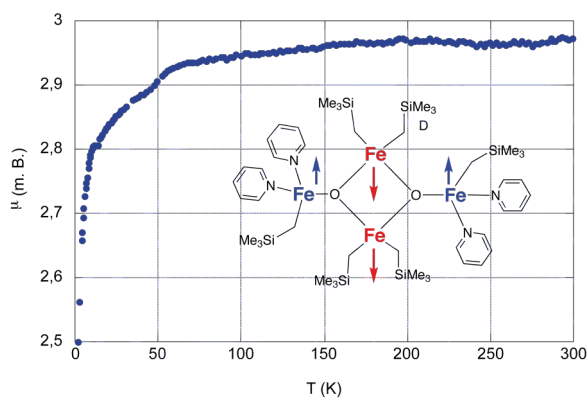


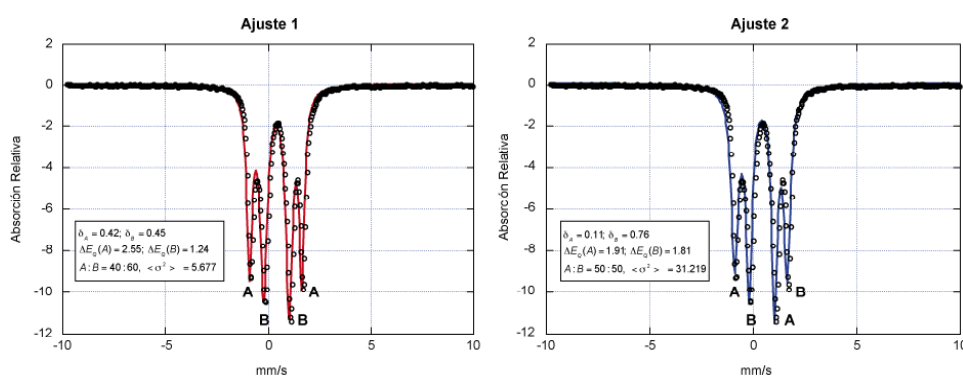
Figura I.4. Variación del momento magnético de 4 con la temperatura.

señales, lo cual está de acuerdo con la presencia de dos átomos de hierro, cada uno de los cuales origina un doblete por acoplamiento con el momento cuadrupolar del núcleo. La posición del centro de cada señal marca su *desplazamiento isómero*,  $\delta$ , en tanto que la separación de sus picos mide *desdoblamiento cuadrupolar*  $\Delta E_Q$ . Ambos parámetros vienen dados en mm/s. El valor de  $\delta$  refleja la influencia del estado de oxidación y de la configuración electrónica del átomo, en tanto que  $\Delta E_Q$  depende del gradiente del campo eléctrico en el núcleo, y por tanto de la configuración y simetría de los ligandos en su entorno. En principio, es posible distinguir los complejos de Fe(II) y Fe(III) de alto espín, ya que los primeros se caracterizan por valores mayores de desplazamiento isómero. Si se comparan complejos análogos de alto espín, el parámetro  $\delta$  es mayor para los complejos ferrosos ( $S=2$ ), que para los férricos ( $S = 5/2$ ).<sup>10</sup> Desafortunadamente, el espectro de **4** es ambiguo, ya que sus cuatro señales podrían ser interpretadas como dos dobletes concéntricos (ABBA) o alternados (ABAB), Figura I.5. La primera interpretación correspondería a dos valores de  $\delta$  prácticamente idénticos ( $\delta_A = 0.42$ ,  $\delta_B = 0.45$ ) y diferentes desdoblamientos cuadrupolares ( $\Delta E_Q = 2.55$  y  $1.24$  para los dobletes A y B, respectivamente), mientras que de acuerdo con la segunda (ABAB), los dos tipos de átomos de hierro se caracterizarían por desplazamientos isómeros diferentes ( $\delta_A = 0.11$ ,  $\delta_B = 0.76$ ), y valores de  $\Delta E_Q$  semejantes (A,  $1.81$  y B,  $1.84$  mm/s). La segunda interpretación sería consistente con dos tipos de átomos de hierro cuyas características químicas serían muy diferentes, en contra de lo que sugieren las distancias de enlace que se observan en la estructura de difracción rayos X, pero es la menos probable por varias razones. En primer lugar, por la forma del espectro ya que las señales más externas son algo más débiles que las internas. Si el espectro corresponde a dos dobletes alternos ABAB, habría que asumir que ambos son asimétricos, con una de las señales algo más intensa que la otra. Esta característica no tendría una explicación sencilla, ya que las señales de los espectros Mössbauer de  $^{59}\text{Fe}$  suelen ser dobletes simétricos. Por el contra-

---

<sup>10</sup> A) R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Saunders Collage Publishing, Philadelphia, 1977, b) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell, Oxford, 1987.

rio, en una configuración ABBA, los dobletes serían simétricos, aunque con intensidades ligeramente diferentes (40:60), lo cual podría ser debido a que la eficacia de la absorción de la radiación no es exactamente la misma para ambos átomos de hierro. En segundo lugar, como los entornos de coordinación que rodean a los átomos de hierro son claramente diferentes, cabe esperar que los valores de  $\Delta E_Q$  sean también distintos, lo cual está de acuerdo con la primera interpretación, pero no con la segunda. Además, como se puede ver en la Figura I.5, los datos experimentales se ajustan algo mejor al modelo ABBA que al ABAB. Por tanto, lo más probable es que los centros de Fe de este complejo presenten valores de  $\delta$  muy similares, que corresponderían a estados de oxidación intermedios entre +2 y +3, en buen acuerdo con las conclusiones que se extraen de la estructura de difracción de rayos X.

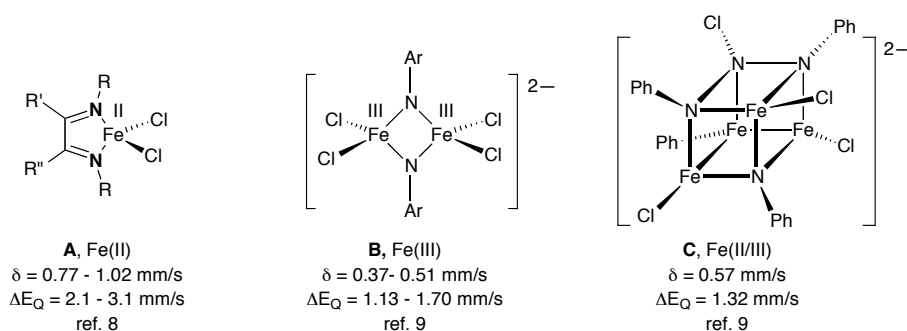


**Figura I.5.** Espectro Mössbauer del complejo **4**, mostrando los posibles ajustes de los datos experimentales.

Los ejemplos de complejos de Fe(II) o Fe(III) caracterizados por espectroscopia Mössbauer que presentan geometría tetraédrica confirmada por difracción de rayos X no abundan en la bibliografía. Sin embargo, se han descrito algunos cuya comparación con el complejo **4** es relevante en esta discusión (Figura I.6). Los complejos de Fe(II) con ligandos  $\alpha$ -diimina, **A**, estudiados por Weighardt,<sup>11</sup> presentan valores de  $\delta$  comprendidos entre 0.77 y 1.02 mm/s, y escisiones del

<sup>11</sup> N. Muresan, C. C. Lu, M. Ghosh, J. C. Peters, M. Abe, L. M. Henling, T. Weiyhermöller, E. Bill, K. Weighardt, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4579.

orden de 2 – 3 mm/s. Por otra parte, los valores de  $\delta$  para los amiduros de Fe(III) de tipo **B**, descritos por Lee,<sup>12</sup> se encuentran entre 0.4 y 0.5, y sus escisiones entre 1.2 y 1.5 mm/s. Así pues, los intervalos de  $\delta$  para ambos tipos de complejos no se solapan y permiten distinguir el Fe(II) del Fe(III). La interpretación del espectro de **4** en términos de dos dobletes ABAB proporciona dos valores de  $\delta$  compatibles con cada uno estos intervalos, pero los de  $\Delta E_Q$  (1.8 – 1.9 mm/s) son demasiado pequeños para justificar la existencia de Fe(II). Por otra parte, los valores de los parámetros que se deducen para el modelo ABBA se encuentran a medio camino entre los que se observan en los complejos **A** y **B**, y son compatibles con una situación intermedia.



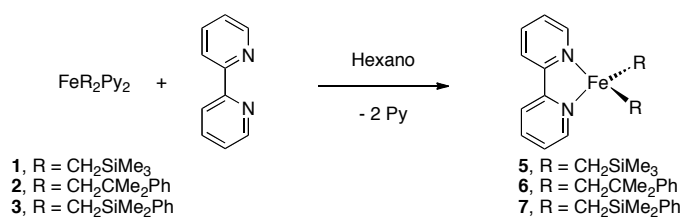
**Figura I.6.** Datos de espectroscopía Mössbauer para complejos tetraédricos de Fe(II) y Fe(III) de alto espín.

Esta conclusión se ve reforzada si dichos parámetros se comparan con los del complejo amiduro de valencia mixta **C**, en que ambos presentan deslocalización electrónica (Figura I.6). Este compuesto, descrito también por Lee, presenta una única señal con  $\delta$  0.57 y  $\Delta E_Q$  de 1.32 mm/s, y por tanto contiene un solo tipo de átomo de Fe cuyo estado de oxidación es intermedio entre +2 y +3. El valor de  $\delta$  es similar a los que se deducen para la configuración ABBA del espectro de **4** ( $\delta_A \approx \delta_B \approx 0.49$ ) y la escisión cuadrupolar de **C** es intermedia entre los valores 2.55 y 1.24, que se deducen para **4**. Por tanto, resulta razonable concluir que la estructura electrónica de este último es deslocalizada, similar a la que se da en **C**.

<sup>12</sup> J. S. Duncan, T. M. Nazif, A. K. Verma, S. C. Lee, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1211.

### I.1.2. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con 2,2'-bipiridilo y otros ligandos relacionados.

El ligando 2,2'-bipiridilo (bipy) es uno de los más clásicos en química organometálica, y ha recibido numerosos usos en catálisis. Los derivados alquílicos de hierro de composición  $\text{FeR}_2(\text{bipy})_2$  se conocen desde la década de 1960.<sup>13</sup> La ruta de preparación de estos compuestos implica la alquilación del complejo precursor  $\text{FeCl}_2(\text{bipy})_2$  con reactivos organoaluminícos, litiados o magnesianos. Se trata de complejos diamagnéticos en los que el Fe presenta una configuración electrónica de 18 electrones, en general de color azul oscuro.<sup>14</sup> A pesar del interés de este tipo de compuestos, apenas se ha profundizado en su estudio, por lo que al emprender el estudio de la reactividad de los complejos  $\text{FeR}_2\text{Py}_2$  examinamos en primer lugar su reacción con bipy (Esquema I.3).



Esquema I.3.

Los complejos **1** – **3** reaccionan rápidamente con 1 equiv del ligando bidentado en hexano a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . La reacción va acompañada de un llamativo cambio de color de rojo a azul. Al concentrar y enfriar las disoluciones resultantes, los productos correspondientes cristalizan como sólidos paramagnéticos de color azul oscuro, cuyo análisis elemental es compatible con la composición general  $[\text{FeR}_2(\text{bipy})]$ . La susceptibilidad magnética de los complejos **5** - **7** a temperatura ambiente, medida en la balanza magnética, conducen a valores del momento magnético de 5.4 m.B, que indican una configuración electrónica de alto espín. Estos datos refuer-

<sup>13</sup> A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4652.

<sup>14</sup> W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Organometallics*, **1982**, *1*, 155.

zan la similitud con sus precursores los complejos  $[\text{FeR}_2\text{Py}_2]$ , y permiten deducir que, como estos últimos, los derivados de bipyridilo presentan estructuras de tipo tetraédrico.

Aunque los complejos alquílicos de hierro estabilizados por bipyridilo que se describen en la bibliografía presentan en todos los casos la composición  $\text{FeR}_2(\text{bipy})_2$ , en nuestras reacciones no hemos aislado complejos de esta estequiometría. Probablemente, la formación de los complejos tetracoordinados se encuentra favorecida cuando los grupos alquílicos son voluminosos por su impedimento estérico. Sin embargo, en el caso del complejo **6** se obtienen también pequeñas cantidades de un complejo ciclotetrametálico, **8**, el cual se describe más adelante en esta sección.

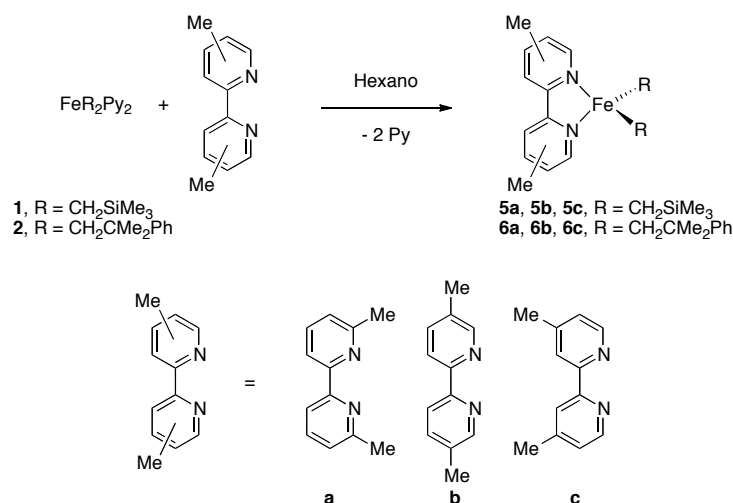
En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **5**, **6** y **7** se observan tres señales comunes, situadas en torno a +80, +50 y -60 ppm, cuya intensidad corresponde a dos átomos de hidrógeno cada una. Estas señales corresponden a tres de los cuatro tipos de átomos de hidrógeno del ligando bipyridilo, cuya cuarta señal no es observable. Los grupos alquilo originan señales cuyos desplazamientos químicos son tanto más moderados cuanto más alejados del centro metálico se encuentran los núcleos que las originan. Por ejemplo, el grupo neofilo de **6** da lugar a cuatro señales. La más intensa (6H), correspondiente al grupo  $\text{CMe}_2$ , aparece a 25.9 ppm, en tanto que los protones *orto*, *meta* y *para* del anillo aromático resuenan entre 3 y 9 ppm. Las anchuras de estas señales son también indicativas de su proximidad espacial al centro paramagnético: las del grupo  $\text{CMe}_2$  y *orto*-Ph son próximas a 350 Hz, mientras que las resonancias de los H *meta* y *para* son relativamente agudas, 24 y 39 Hz, respectivamente. La señal originada por el grupo  $\text{CH}_2$  directamente enlazado al átomo de hierro no se observa en ningún caso, probablemente es demasiado ancha y se confunde en la línea base del espectro ya que este grupo está muy próximo al centro metálico.

Las anteriores relaciones ponen de manifiesto algunas características de los espectros paramagnéticos que son de gran interés, porque facilitan su asignación y pueden proporcionar información útil acerca de la estructura electrónica de los complejos. La magnitud del *desplazamiento isótropo*, o componente paramagnética del desplazamiento químico, depende en gran medida de la densidad de espín

electrónico sobre el átomo que origina la señal. Los fragmentos de la molécula donde existen orbitales moleculares  $\pi$  extensos, capaces de deslocalizar en alguna medida el espín electrónico del núcleo, producen señales mucho más desplazadas de los que disponen de orbitales más localizados, de tipo  $\sigma$ . Por esta razón, las señales del ligando bipy se distribuyen a lo ancho de un intervalo espectral más dilatado que el que ocupan las de los grupos alquilo. Aunque el desplazamiento isótropo se transmite tanto a través de los enlaces como del espacio (componentes de contacto y dipolar), se asume generalmente que el segundo mecanismo suele ser poco importante en comparación con el primero. En cambio, la anchura de las señales suele ser sensible a la proximidad espacial del átomo metálico. En los complejos **5 – 7**, las señales debidas a los átomos de hidrógeno en las posiciones  $\gamma$  (C-Me o Si-Me), y las de los átomos de hidrógeno en *orto* de los anillos aromáticos son más anchas, incluso, que varias de las señales del bipyridilo.

Con objeto de profundizar en el estudio de los complejos de bipyridilo, se acometió la preparación de algunos derivados alquílicos que contienen ligandos bipyridilo metilados en las posiciones 4,4' (**a**), 5,5' (**b**) y 6,6' (**c**), los cuales se encuentran disponibles en el comercio. La preparación y aislamiento de estos compuestos se lleva a cabo siguiendo procedimientos análogos al que se ha descrito para los complejos de bipy, excepto en que se elige como disolvente de la reacción éter dietílico o hexano, en función de la solubilidad del ligando. Los complejos **5a-c**, son de color azul marino, y los **6a-c** presentan un tono algo más verdoso (Esquema I.4).



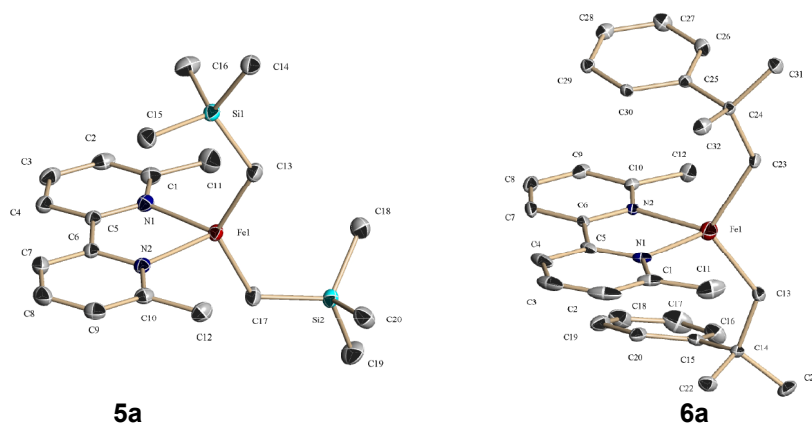


Esquema I.4.

Todos estos compuestos presentan susceptibilidades magnéticas compatibles con la presencia de cuatro electrones desapareados. Los derivados que contienen el ligando **a** son algo más cristalinos que el resto de sus congéneres, lo que ha facilitado la obtención de cristales adecuados para la difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas de **5a** y **6a** se muestran en la Figura I.7, junto con algunas de las distancias y ángulos de enlace más representativos. En ambos casos, el ligando nitrogenado envuelve al fragmento metálico con sus grupos metilo, que sin embargo no se aproximan lo suficiente para establecer ningún tipo de contacto, ya que las distancias  $\text{Fe}\cdots\text{H}$  más cortas se encuentran próximas a 3 Å. El entorno de coordinación del átomo de hierro se asemeja mucho al que se observa en los derivados de piridina **1** y **2**, ya que el ángulo C-Fe-C es considerablemente mayor que el que forman los átomos de nitrógeno (N-Fe-N). Esta desviación de la geometría tetraédrica es incluso más pronunciada en **5a** y **6a**, ya que aquí el ángulo N-Fe-N es agudo ( $76^\circ$ ), posiblemente debido al carácter quelatante del ligando, y el C-Fe-C es más abierto, alcanzando casi  $130^\circ$  en **5a**. Las distancias Fe-N, en torno a 1.15 Å, se asemejan en ambos compuestos a las que se observan en los derivados de piridina, sin embargo, los enlaces Fe-C de **6a** son 0.05 Å más largos que los de **5a**. No es probable que este efecto sea debido al impedimento estérico,

puesto que no se observa una variación similar en la longitud de los enlaces Fe-C de complejos análogos de piridina **1** y **2**, que miden unos 2.08 Å, y son por tanto similares a las que se dan en **5a**. La causa del alargamiento de los enlaces Fe-C en **6a** se encuentra probablemente relacionado con la tendencia de los anillos aromáticos de los ligandos neofilo y bipyridilo a formar apilamientos  $\pi$ . En estado sólido, los anillos aromáticos del ligando neofilo flanquean a uno de los del bipyridilo. El alineamiento de los fragmentos aromáticos sólo se puede alcanzar de manera imperfecta, ya que los anillos de fenilo y bipyridilo forman ángulos de 13 o 16°, y esto probablemente provoca una cierta distorsión en la molécula que se refleja en la elongación de los enlaces Fe-C. Aunque la separación media entre los anillos es relativamente grande (unos 3.6 Å), la tendencia al apilamiento se refuerza por la aparición de interacciones  $\pi$  intermoleculares entre los grupos fenilo y el anillo de bipyridilo que no está comprometido en las interacciones intramoleculares. Como se puede observar en la Figura 1.8, esta interacción hace que las moléculas se empaqueten en el cristal formando apilamientos columnares infinitos.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos complejos son muy informativos, ya que permiten precisar la asignación de las señales del ligando nitrogenado. En la Figura 1.9 se comparan los espectros de **5** (superior) y **6** (inferior), con los de los correspondientes derivados **a**, **b** y **c**. Los espectros de todos los complejos presentan un gran parecido. En ellos se puede observar que las señales análogas, en particular las de los ligandos bidentados, se mantienen en posiciones muy próximas, y se asemejan también en sus anchuras. Al sustituir las distintas posiciones del ligando bipy, desaparece la señal correspondiente, y aparece en su lugar la otra de intensidad 3 H debida al grupo metilo. Esto permite llevar a cabo la asignación precisa de las señales de dichos ligandos. Por ejemplo, en los espectros de los complejos **5c** y **6c**, se encuentra ausente la resonancia que en los demás aparece en la región de campo alto, en torno a -55 ppm, que por tanto corresponde al átomo de hidrógeno de la posición 4. La resonancia del grupo Me aparece en el lado opuesto del espectro, a +64.1 ppm para **5c** y +74.8 ppm para **6c**. La inversión del desplazamiento químico de la señal indica que la transmisión del acoplamiento hiperfino del grupo metilo tiene lugar a través del mecanismo de polarización de espín, pues su signo se invierte con cada nuevo enlace químico que se introduce



	Distancias (Å)		Ángulos (°)	
	5a	6a	5a	6b
Fe-N1	2.1562(13)	2.159(3)	C13-Fe-C17/23	128.73(6) / 114.85(3)
Fe-N2	2.1527(13)	2.132(3)	N2-Fe-N1	76.01(5) / 76.23(3)
Fe-C13	2.0793(16)	2.128(3)	C13-Fe-N1	115.40(6) / 117.27(12)
Fe-C17/23	2.0824(15)	2.123(3)	C13-Fe-N2	109.66(6) / 115.36(11)
			C17/23-Fe-N1	104.68(6) / 112.91(13)
			C17/23-Fe-N2	110.01(6) / 114.68(11)

Figura I.7. Estructuras cristalinas de los complejos **5a** y **6a**.

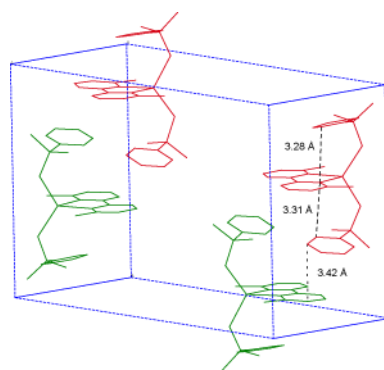
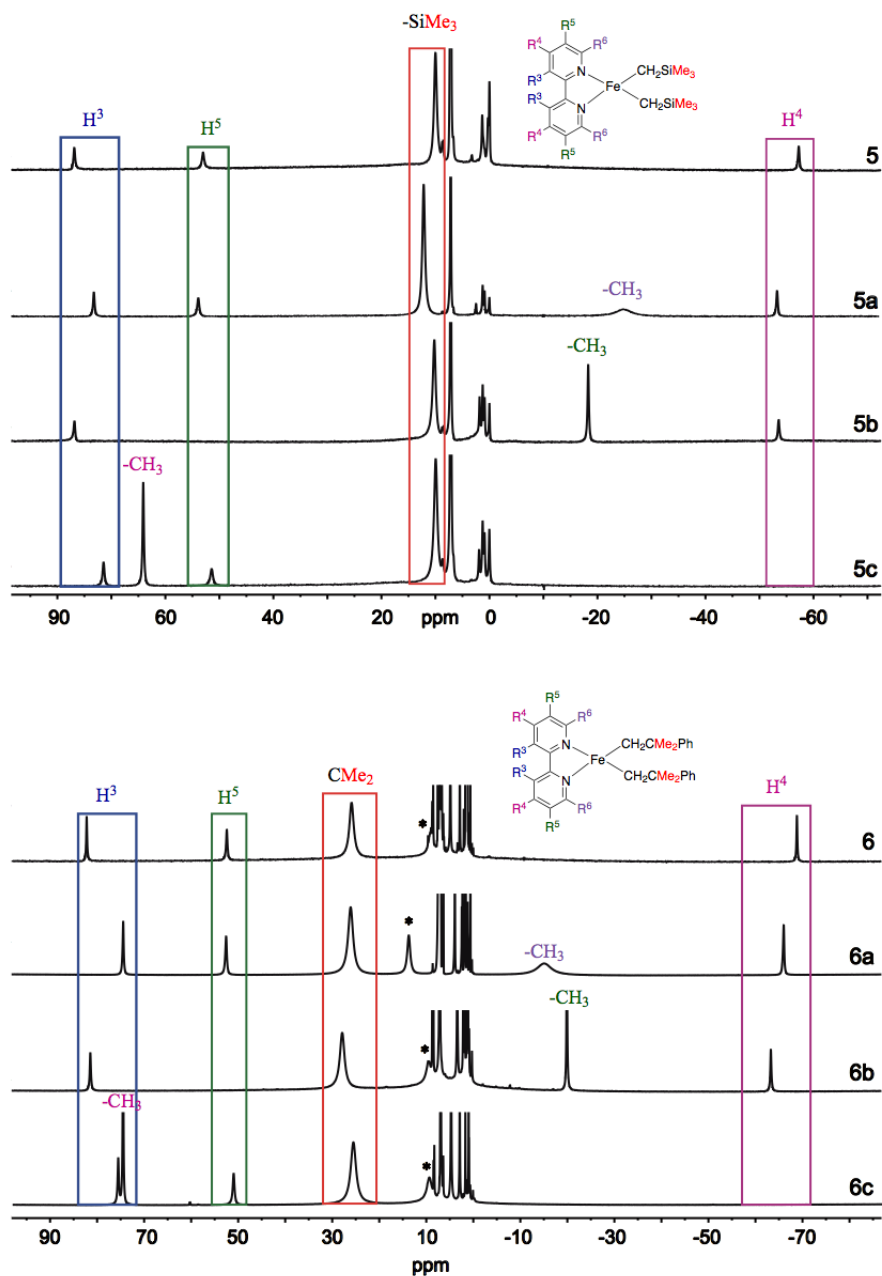


Figura I.8. Empaquetamiento cristalino del complejo **6a**.



**Figura I.9.** Comparación de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos **5** y **6** y de los correspondientes derivados metilados **5a-c** y **6a-c**. Marcadas con asteriscos las señales correspondientes a los hidrógenos *orto* o *meta* del grupo fenilo.

que se introduce entre el núcleo observado y el centro paramagnético. Del mismo modo, los espectros de los complejos **5b** y **6b** carecen de una señal que en el resto de los espectros se observa aproximadamente a +50 ppm, que por tanto se puede asignar al protón H5. También en este caso se observa que la señal del grupo metilo (Me5) se desplaza al lado contrario del espectro, a -20 o -15 ppm, respectivamente. Sin que los datos con que contamos permitan asegurarlo con seguridad, parece existir una cierta proporcionalidad en el valor absoluto del desplazamiento químico de las señales de metilo y de protón que se enlazan a una misma posición del anillo de bipy. En los espectros de los complejos **5a** y **6a** están presentes las tres señales de bipyridilo que se observan en **5** y **6**, lo que permite confirmar que la única señal que no ha sido posible identificar en el espectro, corresponde al protón de la posición 6 del anillo de bipy. Las señales correspondientes a los grupos Me6 son particularmente anchas, evidenciando de la proximidad de éste al centro metálico. Estas señales aparecen en las proximidades de -16 ppm, lo cual permite deducir que la señal del protón de la posición 6 del bipyridilo debe tener un desplazamiento químico positivo, probablemente en torno a +10 ppm, pero no resulta detectable por su gran anchura, confundándose con la línea base del espectro.

Como se mencionó con anterioridad, la formación del complejo **6** va siempre acompañada de la formación de un producto secundario, **8**, el cual ha sido aislado por cristalización fraccionada del producto crudo de la reacción. La estructura cristalina de este complejo (Figura I.10) muestra que se trata de un derivado metalacíclico que contiene dos unidades de ligando bipy coordinadas al metal. En la misma figura se muestra también la estructura cristalina del complejo análogo **8b**, la cual se ha determinado a partir de algunos cristales obtenidos al recrystallizar el derivado **6b**. Aunque el color de los complejos **8** y **8b** es azul marino, similar al de los derivados dialquílicos de tipo **6**, su estructura es muy diferente. Ambos compuestos presentan un fragmento metalacíclico, que contiene un nuevo enlace Fe-C formado a expensas de uno de los grupos alquilo, que probablemente se ha perdido como PhCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-H (*t*-butilbenceno). Además, contienen no uno, sino dos ligandos bidentados (bipy o 5,5'-bipyMe<sub>2</sub>), y, como ocurre con otros complejos

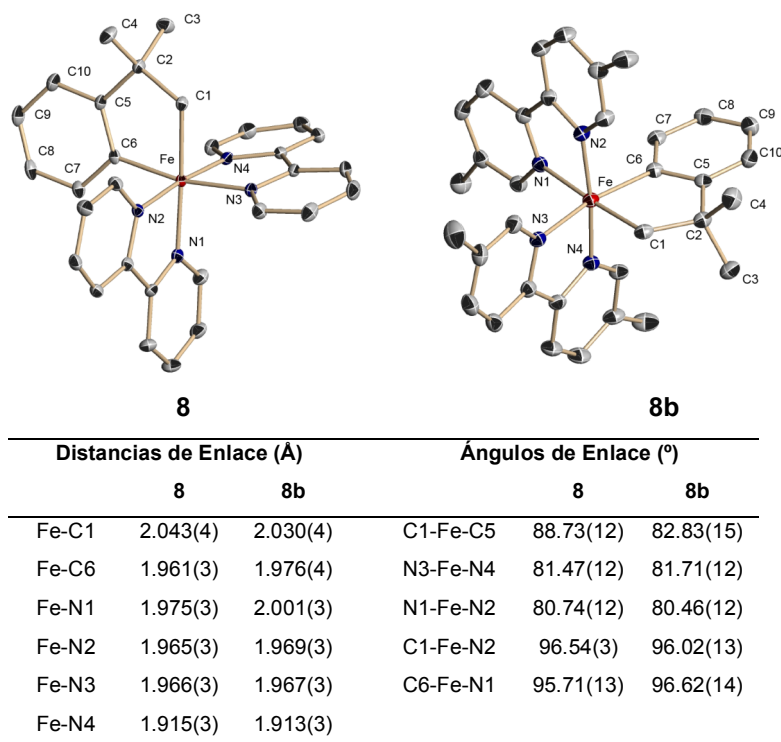


Figura I.10. Estructuras cristalinas de los complejos 8 y 8b.

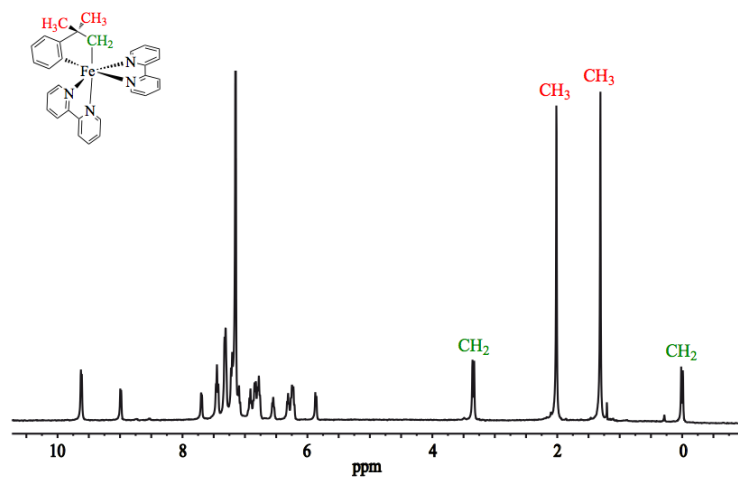


Figura I.11. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto 8.

dialquílicos de tipo  $\text{FeR}_2(\text{bipy})_2$ , presentan carácter diamagnético. Así, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **8** (Figura I.11) presenta sus señales agudas, y bien resueltas, que se encuentran todas ellas en la región comprendida entre 0 y 10 ppm.

En las estructuras cristalinas de los complejos **8** y **8b** el átomo de hierro se encuentra en un entorno octaédrico casi regular, salvo por las ligeras diferencias de las longitudes de los enlaces Fe-C y Fe-N. Los ángulos de enlace correspondientes a átomos en posiciones *cis* y *trans* se desvían pocos grados de los valores ideales de 90 y 180 °, respectivamente. El fragmento formado por el ligando alquilo ciclometalado es casi plano, ya que el ángulo diedro Fe-C1-C2-C5 es aproximadamente 10° en ambos casos. La longitud de los enlaces Fe-CH<sub>2</sub> (Fe-C1, 2.03 – 2.04 Å) son algo mayores que las de los Fe-C(arilo) (Fe-C6, 1.96 – 1.97 Å) debido a que el radio covalente del átomo de carbono  $sp^2$  es algo menor que el del  $sp^3$ . El primero de ellos es solo ligeramente más corto que su análogo en el compuesto  $\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2$ , descrito por Kochi (2.065 Å, en promedio).<sup>14</sup> La longitud del enlace Fe-CH<sub>2</sub> es también algo menor que en los complejos tetraédricos **2**, **3**, **5a** y **6a**, a pesar de que el número de coordinación del átomo central es más bajo en estos últimos. Esto es probablemente una consecuencia de la contracción del radio del átomo de hierro en una configuración electrónica de bajo espín. La diferente influencia *trans* de los grupos arilo y alquilo ejerce un efecto pequeño sobre las longitudes de los enlaces Fe-N que se encuentran en *trans*, ya que los enlaces Fe-N1, situados en *trans* respecto al grupo CH<sub>2</sub> (1.975 en **8** y 2.001 en **8b**), son ligeramente más largos que los enlaces *trans* respecto al grupo arilo Fe-N3 (1.966 en **8** y 1.967 en **8b**).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **8** se muestra en la Figura I.9. Este espectro es plenamente consistente con la estructura observada en estado sólido. Debido a que el átomo de hierro es un centro quiral, los protones del grupo CH<sub>2</sub> y los metilos del CMe<sub>2</sub> poseen carácter diastereotópico y resuenan a frecuencias distintas. El efecto es particularmente acusado para el CH<sub>2</sub>, que origina un sistema de espín AX con  $\delta_A = 3.36$ ,  $\delta_x = 0.01$ , y  $^2J_{\text{HH}} = 10.1$  Hz. La considerable separación entre ambas señales (3.4 ppm) puede ser atribuida a la distinta orientación de cada uno de estos protones respecto los anillos aromáticos de los ligandos bipyridilo, los cuales ejercen un efecto de desapantallamiento sobre uno de ellos y de apanta-

llamamiento sobre el otro. Otro de los efectos de la quiralidad sobre el átomo de hierro es la inequivalencia química de todos los protones de ambos ligandos bipy, que originan un total de 16 señales, a las que se suman 4 más del grupo fenileno. Estas señales se concentran casi todas ellas en la región comprendida entre 6 y 8 ppm, lo que dificulta su asignación.

A pesar de los numerosos esfuerzos realizados, no ha sido posible encontrar condiciones experimentales que favorezcan la formación de las especies metalacíclicas como productos principales. La formación de metalacillos es una reacción muy frecuente entre los derivados de neofilo de los elementos de transición y se han descrito la formación de metalacillos similares, entre otros, de Ti,<sup>15</sup> V,<sup>16</sup> Ta,<sup>17</sup> Cr,<sup>18</sup> Rh,<sup>19</sup> Ir,<sup>20</sup> Ni,<sup>21</sup> Pd,<sup>22</sup> y Pt.<sup>23</sup> En general, el mecanismo de la reacción de ciclometalación implica la interacción previa del centro metálico con un anillo aromático, la rotura del enlace C-H y la eliminación del protón. La descomposición de los derivados dialquílicos con R = neofilo con frecuencia ocurre a través de esta ruta, y en estos casos, el protón se elimina en forma de *t*-butilbenceno (PhCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-H).<sup>23</sup> Al menos desde un punto de vista formal, la formación de los metalacillos **8** y **8b** parece ajustarse también a este esquema, ya que implica la pérdida de uno de los grupos neofilo. Sin embargo, aunque el complejo Fe(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(bipy), **6**, se descompone lentamente en disolución a la temperatura ambiente, este proceso no conduce a la formación del metalacillo **8**. El seguimiento de este proceso por RMN de <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> durante 48 h, empleando un tubo de muestras provisto de un cierre hermético de teflón no permite identificar

---

<sup>15</sup> R. K.Minhas, L. Scoles, S. Wong, S. Gambarotta, *Organometallics* **1996**, *15*, 1113.

<sup>16</sup> B. Hessen, J. K. F. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, G. Helgesson, M. Haakansson, S. Jagner; A. L. Spek *Organometallics* **1993**, *12*, 2268.

<sup>17</sup> A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1336.

<sup>18</sup> S. Hao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1326.

<sup>19</sup> Y.-K. Sau, K.-W. Chan, Q.-F. Zhang, I. D. Williams, W.-H. Leung, *Organometallics* **2007**, *26*, 6338.

<sup>20</sup> Y.-K. Sau, H.-K. Lee, I. D. Williams, W.-H. Leung, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9323,

<sup>21</sup> E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, J. M. Marin, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, C. Ruiz *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2883.

<sup>22</sup> J. Cámpora, J. A. López, P. Palma, D. del Río, E. Carmona, P. Valerga, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4116.

<sup>23</sup> D. C. Griffiths, G. B. Young, *Organometallics*, **1989**, *8*, 875.



ninguno de los productos de este proceso. Sin embargo, se pudo comprobar que las pequeñas cantidades de **8** preexistentes en la disolución son estables en las condiciones del experimento y permanecen al final del mismo. Lo mismo se observa cuando el experimento se lleva a cabo a 40 °C, salvo el correspondiente aumento de la velocidad del proceso. Aunque la estequiometría del proceso de ciclometalación requiere la introducción de un equivalente adicional del ligando bipyridilo, la adición de la cantidad apropiada de este ligando al complejo **6** tampoco induce la formación de **8**. Cuando este experimento se lleva a cabo en un tubo de RMN se detecta la formación de una nueva especie diamagnética caracterizada por un sistema AB con  $\delta_A = 3.46$ ,  $\delta_B = 1.89$  y  $^3J_{HH} = 15$  Hz. Esta podría corresponder al grupo metileno diastereotópico del dialquilo  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{bipy})_2$ . Las señales de este intermedio diamagnético desaparecen al mismo tiempo que las del complejo **6** cuando se permite a la mezcla evolucionar en el tiempo, tal como cabría esperar si ambas especies se encuentran en equilibrio. Resulta difícil cuantificar la proporción en que se forma este compuesto, ya que la intensidad de las señales diamagnéticas y paramagnéticas no son directamente comparables. En cualquier caso, la intensidad de las señales del nuevo complejo diamagnético es baja, lo que indica que el equilibrio entre las especies diamagnética y la paramagnética favorece a la segunda.

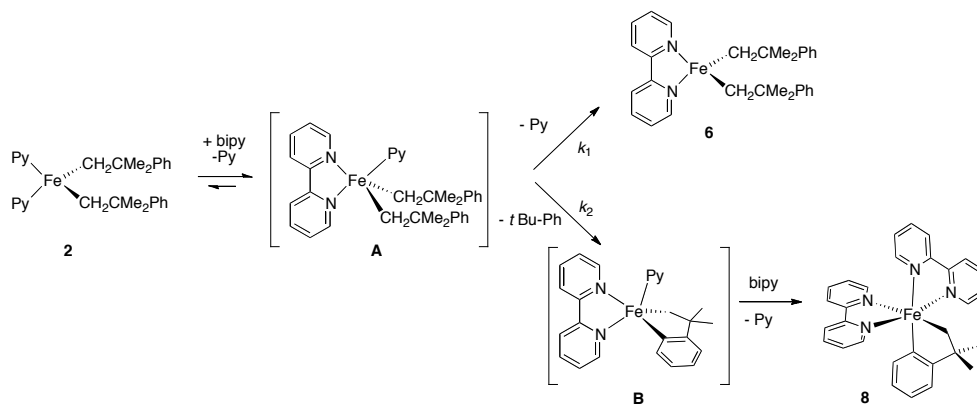
Los experimentos anteriores indican que el compuesto **8** no se origina en la descomposición del complejo de bipyridilo **6**. Resulta concebible, en cambio, que la reacción de ciclometalación tuviera lugar en el precursor de piridina, **2**, originando un metalacilo conteniendo ligandos piridina. En este caso, el desplazamiento de esos ligandos por bipy conduciría de forma simultánea a los complejos **6** y **8**. Sin embargo, tal especie intermedia no ha sido detectada en ningún momento en los espectros del compuesto **2**. Por otra parte, si el metalacilo se formase al descomponerse **2**, cabría esperar que el rendimiento de **8** aumentará al permitir evolucionar el complejo de piridina antes de hacerlas reaccionar con bipy. Sin embargo, en ningún caso hemos observado este efecto si las disoluciones de **2** se dejan agitar a temperatura ambiental durante tiempos crecientes antes de añadir el complejo bipyridilo. Así pues, cabe concluir que **2** tampoco experimenta el proceso de ciclometalación de manera espontánea.

Los experimentos anteriores indican que ni el complejo de piridina **2**, ni su análogo con bipy **6** experimentan de manera espontánea reacciones de ciclometalación. Por tanto, se puede concluir que el compuesto **8** se obtiene como un subproducto de la reacción de **2** con bipy, en competencia con el producto principal **6**. Para comprobar si la concentración del ligando bipy durante esta reacción ejerce algún efecto sobre el rendimiento del metalacilo, se llevaron a cabo de manera paralela dos experimentos en los que se añadieron lentamente 1 equiv o 2 equiv del ligando bidentado a lo largo de un período de 2 h con ayuda de una bomba de inyección. De nuevo, al analizar el contenido de ambas mezclas de reacción por RMN, no se observó en ninguno de los dos casos una variación significativa en la selectividad de la reacción, que viene a ser la misma que se da en las condiciones ordinarias.

A pesar de que las diferentes características espectroscópicas de los complejos diamagnéticos y paramagnéticos impiden cuantificar de manera directa la proporción en la que se forman **6** y **8**, el experimento anterior sugiere que esta proporción es fija, e independiente de la concentración de los reactivos. Esta conclusión parece indicar que ambos compuestos se forman a partir de un intermedio común, y que su proporción viene determinada por la relación de velocidades a las que este intermedio evoluciona hacia uno u otro producto. En el Esquema I.5 se describe un posible mecanismo que se ajusta a esta idea. La adición de bipyridilo al complejo **2** conduce a una especie intermedia, **A**, la cual retiene aún un ligando piridina.<sup>24</sup> Este intermedio puede evolucionar hacia **6**, perdiendo un equivalente de piridina con una velocidad determinada por la constante  $k_1$ , o bien podría experimentar el proceso de ciclometalación, con una constante de velocidad  $k_2$ , experimentando la pérdida de R-H (*t*-butilbenceno) e intercambiando el ligando piridina por bipyridilo. Nótese que ambos procesos son de primer orden cinético, y sus velocidades dependen tan solo de la concentración del intermedio **A**, por lo que su relación es invariable e igual a la relación  $k_1/k_2$ .

---

<sup>24</sup> La generación de la vacante de coordinación necesaria para permitir la interacción del anillo aromático con el átomo de hierro, necesaria para que tenga lugar la etapa de metalación podría verse favorecido por una transición de alto a bajo espín, lo cual ocurriría en la especie intermedia pentacoordinada.



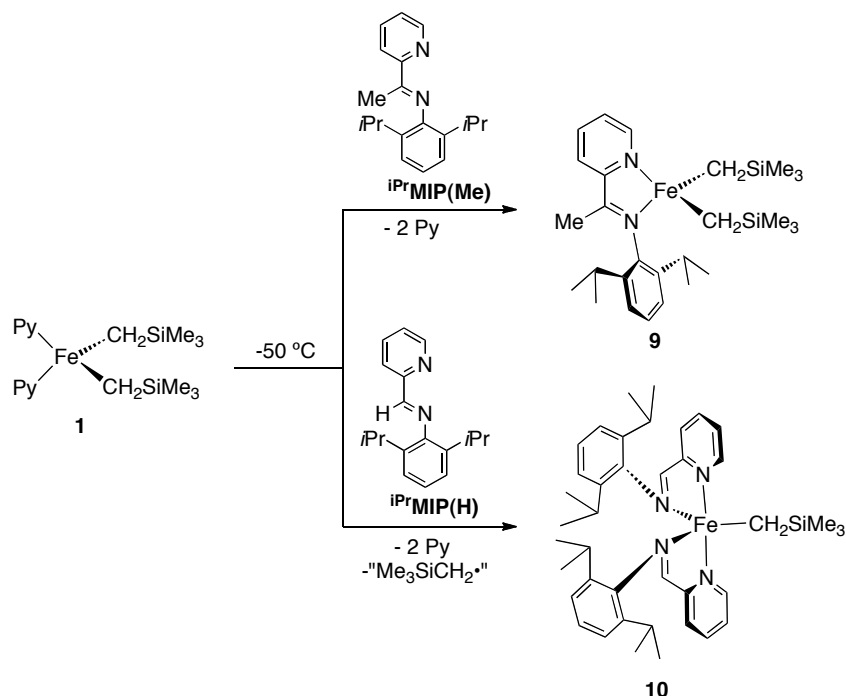
Esquema I.5.

### I.1.3. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos 2-iminopiridina (MIP).

Los ligandos de tipo 2-iminopiridina son ligandos bidentados cuya relación estructural con las 2,6-bisiminopiridinas, que constituyen un objetivo principal de esta Tesis, es evidente. Algunos complejos de hierro con este tipo de ligandos también muestran alguna actividad catalítica en polimerización u oligomerización de olefinas. En el presente estudio se ha investigado la reacción del complejo precursor **1** con los ligandos  $^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{Me})$  y  $^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{H})$ . A pesar de la similitud de ambos ligandos, estas reacciones conducen a la formación de productos de diferente naturaleza (Esquema I.6), cuyas estructuras se han determinado por difracción de rayos X.

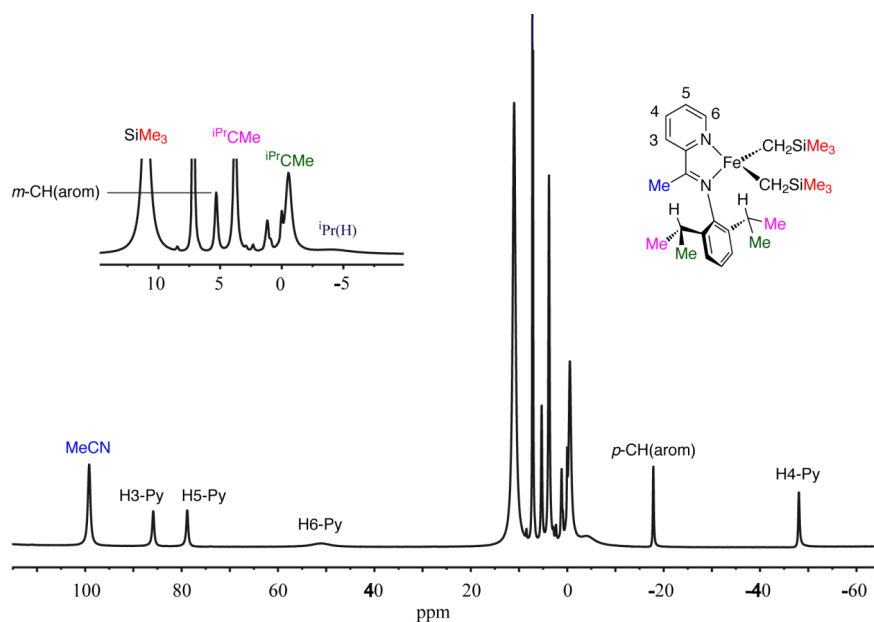
El ligando  $^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{Me})$  se comporta de manera análoga al bipyridilo, desplazando a la piridina del complejo **1** y formando el correspondiente derivado dialquílico, **9**. Sin embargo, la aldimina  $^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{H})$  reacciona con **1** formando el monoalquílo **10**. Aunque el producto contiene dos equivalentes de  $^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{H})$ , su formación no viene condicionada por la presencia de la cantidad necesaria del ligando. Desde un punto de vista formal, la formación de **10** implica la reducción del hierro al estado de oxidación +1, y la pérdida de uno de los grupos alquilo que probablemente se elimina en forma de radical  $\cdot\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  tras la rotura homolítica de uno de los enlaces Fe-C. Tanto **9** como **10** son de color azul oscuro.

Es posible que el diferente comportamiento de los ligandos aldimina y cetimina se deba al diferente grado de protección estérica que ofrecen al centro metálico. Es sabido que la presencia del sustituyente metilo en la posición  $\alpha$  de los ligandos imina fuerza al grupo 2,6-diisopropilfenilo a acercarse al centro metálico. Es posible que el complejo **9** deba su estabilidad a este efecto, mientras que la especie análoga  $[\text{FeR}_2(^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{H}))]$  es más reactiva y captura una segunda unidad del ligando evolucionando entonces hacia **10**.



El complejo **9** constituye un ejemplo típico de complejo dialquílico de Fe(II) de alto espín ( $\mu_{\text{eff}} = 4.8 \mu_{\text{B}}$ ), semejante a los complejos de piridina y bipyridilo descritos en la sección anterior. La analogía con estos últimos facilita la interpretación de su espectro de RMN (Figura I.12). Las señales correspondientes al fragmento heterocíclico presentan el mismo patrón que las del ligando bipyridilo, y originan tres señales agudas de intensidad relativa 1H a  $\delta$  84.9, 78.8 y -48.0 ppm, que se pueden asignar a los átomos de hidrógeno de las posiciones 3, 5 y 4, respectivamente. Resulta interesante mencionar que en el espectro de **9** se observa, además, una señal para un protón a  $\delta$  51.1, que es particularmente ancha ( $\Delta\nu_{1/2} = 1350$  Hz), y por tanto se ajusta bien con lo que cabe esperar para la señal del hidrógeno H6, que no resulta observable en el espectro de los complejos de bipyridilo. Otras señales destacables en este espectro son las que se originan en el fragmento isopropilo del sustituyente arilo. Puesto que el plano que contiene al ligando MIP es también un plano de simetría efectivo, ambos grupos son químicamente equivalentes. Los grupos metilo dan lugar a dos señales, lo que indica

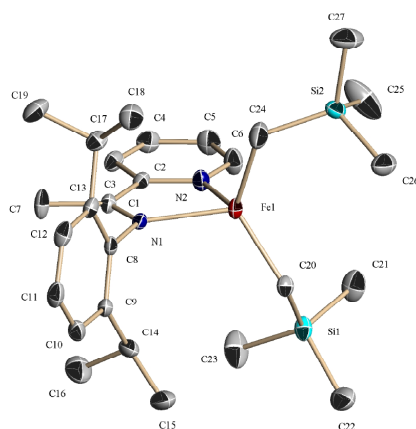
que la rotación del anillo aromático respecto al enlace C-N es lenta en la escala de tiempo de RMN, debido al impedimento que ofrece el grupo metilo de la imina. La señal que aparece a campo más alto (-0.5 ppm), es la más ancha de las dos, lo que sugiere que corresponde al grupo metilo que se aproxima más al centro metálico. Este mismo efecto es responsable también del acusado ensanchamiento de la señal



**Figura I.12.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **9**.

del grupo metino  $\text{CHMe}_2$ , que permite distinguirla de otras más agudas que aparecen en la región.

En la estructura del complejo **9** (Figura I.13), el átomo de hierro se presenta en un entorno de coordinación tetraédrico, definido por los átomos de nitrógeno del ligando y los dos de carbono de los grupos alquilo. El grupo arilo es perpendicular al plano que contiene el anillo heterocíclico y el ligando imina, reduciendo así al mínimo los contactos con el sustituyente metilo y los voluminosos grupos  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ .



Distancias de Enlace, Å		Ángulos de enlace (°)	
Fe-N1	2.1775(18)	C24-Fe-C20	122.40(11)
Fe-N2	2.148(2)	C24-Fe-N2	109.92(13)
Fe-C20	2.068(20)	C20-Fe-N2	115.87(9)
Fe-C24	2.060(3)	C24-Fe1-N1	108.78(10)
N1-C1	1.282(3)	C20-Fe-N1	115.33(8)
C1-C2	1.485(3)	N2-Fe-N1	74.75(7)
C2-N2	1.351(3)	Fe-N1-C8	123.22(13)

**Figura I.13.** Estructura cristalina del complejo **9**.

Las distancias de enlace Fe-C y Fe-N se asemejan a las que se encuentran en otros complejos de Fe(II) de alto espín caracterizados en este trabajo, como los complejos **2**, **3**, o **5a**. Las mismas desviaciones de la geometría tetraédrica que se observan en los mencionados complejos se dan también en **9**, que presenta un ángulo C-Fe-C grande (más de 120°) y N-Fe-N agudo (75°). Las distancias de enlace en la iminopiridina son normales, y no muestran ninguna desviación importante de las que se encuentran en moléculas similares en estado libre.<sup>25</sup>

<sup>25</sup> La Base de Datos Estructural de Cambridge (Nov. 2010) contiene 97 estructuras de compuestos orgánicos que contienen el fragmento 2-acetaldimino piridina. Las distancias N1-C1, C1-C2 y C2-N2 del compuesto **9** (Figura I.13) se encuentran dentro de los intervalos de confianza de los correspondientes valores promedio, que son 1.272(10), 1.50(1) y 1.34(1) Å, respectivamente.

El momento magnético efectivo del complejo **10**, medido a la temperatura ambiente es de  $1.2 \mu_B$ , lo que indica que su estado fundamental es doblete ( $S = \frac{1}{2}$ , correspondiente a un único electrón desapareado). Debido al bajo valor del espín total en el complejo, su espectro de RMN se caracteriza por una dispersión relativamente pequeña de las señales, la mayor parte de las cuales se acumulan en la región comprendida entre +50 y -2 ppm. Esto, unido a la característica anchura de las mismas (100 Hz o más en la mayor parte de ellas), dificulta en gran medida su asignación, que sólo se ha podido llevar a cabo de manera parcial. En dicho espectro destacan dos señales muy anchas y bien separadas cuyo desplazamiento químico,  $\delta$  47.1 y 25.3 ppm, es mucho mayor que el de las demás. Estas señales se pueden asignar razonablemente a los protones que ocupan la posición imino y a uno de los protones del anillo de piridina, respectivamente. Además, se observan un total de 4 señales cuya intensidad aproximada es el triple de las anteriores, las cuales se pueden asignar a los grupos metilo de isopropilo. El número de señales de Me es consistente con la estructura que se observa en el estado sólido, admitiendo que los anillos aromáticos no giran libremente, pero esta conclusión hay que tomarla con la debida precaución, dada la dificultad que presenta la asignación del espectro.

La Figura I.14 muestra la estructura cristalina del complejo **10**. Como se ha indicado ya, el complejo contiene un solo grupo alquilo y dos ligandos  $^{iPr}MIP(H)$ , los cuales configuran un entorno de geometría bipiramidal trigonal para el átomo de hierro. Esta misma configuración se encuentra también en dos complejos relacionados que se describen en la bibliografía, los derivados catiónicos  $[FeCl(^{iPr}MIP(Me))_2]^{+26}$  y  $[Fe(THF)(^{iPr}MIP(H))_2]^+$ .<sup>27</sup> Los átomos de nitrógeno de piridina ocupan las posiciones axiales, en tanto que dos de las posiciones ecuatoriales son ocupadas por los nitrógenos de imina, y la tercera por el átomo de carbono del alquilo. Como en el complejo **9**, los anillos 2,6-diisopropilfenilo se sitúan en planos aproximadamente perpendiculares al que ocupa el ligando iminopiridina. Los án-

---

<sup>26</sup> K. Nienkemper, V. V. Kotov, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 366.

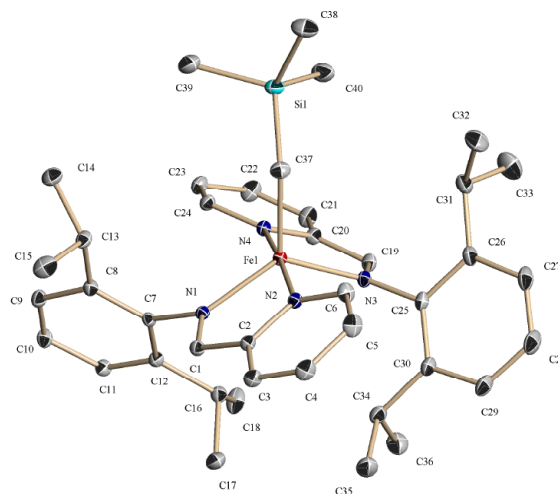
<sup>27</sup> Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Dalton Trans.* **2006**, 5442.



gulos Fe-N(imina)-C(arilo) valen 131.41(14) y 128.85(15)°, y son más abiertos que en el complejo **9**, donde el ángulo análogo mide 123.22(13)°, debido a la presión estérea que ejerce el grupo metilo sobre el sustituyente aromático del nitrógeno, por lo que éste se encuentra más cerca del metal en **9** que en **10**. Como se ha discutido con anterioridad, este efecto podría ser ayudar a entender por qué los ligandos <sup>iPr</sup>MIP(H) y <sup>iPr</sup>MIP(Me) se comportan de diferente manera.

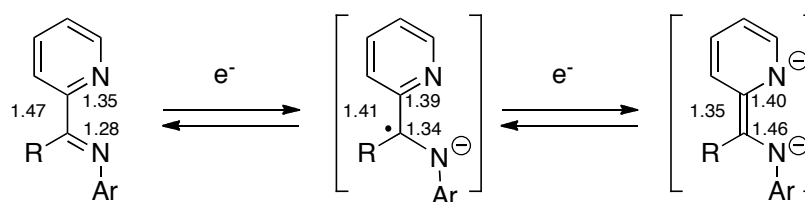
Los enlaces que forma el hierro con los anillos de piridina en el complejo **10**, 1.9131(19) y 1.9326(19) Å, son significativamente más cortos que los que se dan con los grupos imina, 1.962(2) y 1.9699(19) Å, probablemente como resultado de la mayor congestión estérea en el plano ecuatorial. Sin embargo, cualquiera de los enlaces Fe-N en este compuesto es más corto que los que se encuentran en los complejos de Fe(II) de alto espín como los derivados de piridina y bipyridilo descritos con anterioridad en este trabajo, los cuales son siempre algo mayores de 2 Å.

A diferencia de lo que ocurre en el complejo **9**, las longitudes de algunos enlaces del ligando 2-iminopiridina de **10** se desvían de forma significativa respecto a los valores típicos que se encuentran en 2-aldiminopiridinas no coordinadas al metal. Así, los enlaces C=N, que miden 1.331(3) y 1.328(3) Å, son más largos que en las aldiminas orgánicas (promedio, 1.26(1) Å), en tanto que el enlace C-C que une la imina al anillo de piridina, 1.401(4) y 1.406(3) Å son algo más cortos de lo normal (1.472(9) Å). Asimismo, se observa una cierta elongación de los enlaces C-N endocíclicos del anillo de piridina, los cuales miden aproximadamente 1.38 Å en **10**, cuando la distancia análoga es de 1.339(10) Å en compuestos orgánicos.



Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe-C37	2.062(3)	C37-Fe-N2	89.43(9)
Fe-N2	1.9326(19)	C37-Fe-N4	98.21(9)
Fe-N4	1.9131(19)	C37-Fe-N1	119.69(10)
Fe-N1	1.962(2)	C37-Fe-N3	128.12(8)
Fe-N3	1.9699(19)	N2-Fe-N4	172.34(9)
C1-N1	1.331(3)	N2-Fe-N1	81.06(8)
C19-N3	1.328(3)	N2-Fe-N3	96.63(8)
C1-C2	1.401(4)	N4-Fe-N1	94.48(1)
C19-C20	1.406(3)	N1-Fe-N3	128.12(8)
C2-N2	1.379(3)	Fe-N1-C7	131.41(14)
C20-N4	1.381(3)	Fe-N3-C25	128.85(15)

Figura I.14. Estructura cristalina del complejo 10.



Esquema I.7. Posibles estados *redox* del ligando 2-iminopiridina, y sus distancias de enlace características (valores tomados de la ref 28).

Numerosos tipos de ligandos que poseen orbitales  $\pi$  vacíos de baja energía pueden aceptar electrones procedentes del centro metálico. Cuando esta transferencia afecta a uno o más electrones netos, se generan situaciones de enlace en las que el metal aparenta encontrarse en un estado de oxidación que es engañosamente bajo. Entre otros, los ligandos nitrogenados que presentan sistemas electrónicos deslocalizados, tales como el bipyridilo,  $\alpha$ -diiminas, 2-iminopiridinas o 2,6-bisiminopiridinas, se cuentan entre los más propensos a este comportamiento, conocido a veces como “no inocencia” electrónica.<sup>27</sup> La transferencia de electrones al sistema  $\pi^*$  del ligando nitrogenado se traduce en cambios en la longitud de sus enlaces que se pueden entender de manera intuitiva en la estructuras de Lewis que se muestran en el Esquema I.7 para el ligando imidoilpiridina.<sup>28</sup> Como se puede ver, a medida que aumenta la transferencia de carga, disminuye el orden de enlace en la función imina y en el fragmento heterocíclico, y aumenta en el enlace C-C que los une. Este efecto ha sido bien estudiado en los complejos de hierro que contienen ligandos 2,6-bisiminopiridina por una combinación de métodos espectroscópicos, estructurales y teóricos, que llevan a la conclusión de que dicho ligando puede aceptar 1 o 2 electrones en su sistema  $\pi^*$ , dando origen a complejos en los que el átomo de hierro presenta estados de oxidación aparente que van desde +2 a 0 (ver Introducción).<sup>29</sup>

Las desviaciones que presentan los enlaces C-C y C=N de los ligandos MIP del complejo **10** respecto a sus valores normales constituyen una clara indicación de que en este compuesto se da una transferencia electrónica desde el metal al ligando, y que por tanto el estado de oxidación +1 que aparenta el átomo de hierro es en realidad más elevado. Dado que las distancias C=N y C-C de los dos ligandos <sup>i</sup>PrMIP(H) de **10** son las mismas dentro del error experimental, cabe concluir que éstos se encuentran en el mismo estado de oxidación. Por ejemplo, puede ocurrir que el átomo de hierro transfiera un único electrón, y que éste se distribuya entre ambos ligandos merced a una deslocalización electrónica extensa. Esta es

---

<sup>28</sup> C. L. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3181.

<sup>29</sup> a) S. C. Bart, K. Chopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13901. b) S. C. Bart, E. Lobkovsky, E. Bill, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7055.

precisamente la situación que se da en uno de los complejos anteriormente mencionados, el catión  $[\text{Fe}(\text{THF})(^{\text{iPr}}\text{MIP}(\text{H}))_2]^+$ .<sup>27</sup> En este caso, el complejo contendría un átomo de Fe(II) en situación de alto espín ( $S_{\text{Fe}}=0$ ) para explicar la presencia de un único electrón desapareado. Las distancias C=N (imina) y C-C en este complejo son (en promedio) 1.425(3) y 1.317(6) Å, respectivamente, vienen a coincidir casi exactamente con valores intermedios entre las situaciones  $L^{(0)}$  y  $L^-$ . Sin embargo, en **10**, estas mismas distancias se asemejan mucho más a los valores típicos para el ligando reducido por un electrón (ver Esquema 1.7), lo que conduce a la conclusión de que este complejo se describe mejor como un derivado de Fe(III) de tipo  $[\text{Fe}^{(3+)}(\text{R})(\text{L}^-)_2]$ . Existen varias configuraciones de espín en los ligandos y el metal que podrían conducir a la multiplicidad total doblete ( $S = 1/2$ ) que manifiesta el complejo. Por ejemplo, el centro de Fe(III) podría encontrarse en una situación de bajo espín ( $S_{\text{Fe}} = 1/2$ ), y cancelar parcialmente el espín de los ligandos. También podría ocurrir en este caso que los espines centrados en los ligandos MIP se cancelaran mutuamente, y el momento magnético observado correspondiera exclusivamente al metal. Otra posibilidad es que el átomo de hierro se encuentre en una situación de espín intermedio, con  $S_{\text{Fe}} = 3/2$ , y que el momento magnético total sea debido a su cancelación parcial por acoplamiento antiferromagnético con el espín total de dos electrones contenidos en los ligandos. En la bibliografía se encuentran ejemplos bien caracterizados de complejos pentacoordinados de Fe(III) en los que se ha podido demostrar que existe esta última situación.<sup>30,31,32</sup> Estos complejos presentan geometrías de tipo piramidal cuadrado, que se alejan un tanto de la de **10**, pero los enlaces Fe-N presentan longitudes similares en torno a 1.9 Å, comparables a las que se dan en nuestro compuesto.

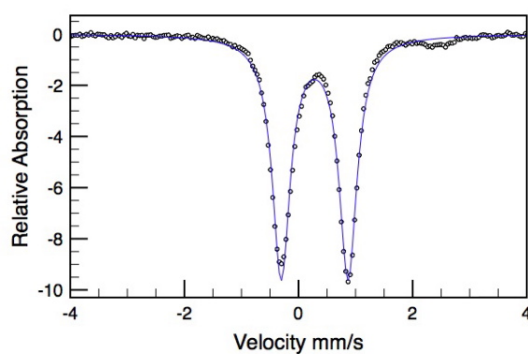
Debido a la inusual estructura electrónica del complejo **10**, se ha medido su espectro Mössbauer, el cual se muestra en la Figura I.15. El espectro presenta un único doblete con  $\delta = 0.28$  y  $\Delta E_Q = 1.17$  mm/s. El valor del desplazamiento isóme-

<sup>30</sup> B. Weber, I. Käpplinger, H. Görls, E.-G. Jäger. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2794.

<sup>31</sup> K. Choplek, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7087.

<sup>32</sup> a) H. Keutel, I. Kläppinger, E.-G. Jäger, M. Grodzicki, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2320. b) K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Richards, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6746.

ro permite descartar de manera definitiva la presencia de un centro metálico ferroso en situación de bajo espín, ya que en éstos  $\delta$  toma valores casi nulos o incluso negativos.<sup>29</sup> Desafortunadamente, esta técnica no permite distinguir entre Fe(III) de bajo espín ( $S = 1/2$ )<sup>33</sup> y los de espín intermedio,  $S=3/2$ .<sup>34</sup> Ambos estados se caracterizan por valores de  $\delta$  en torno a 0.2 mm/s, con los que se compara favorablemente el dato de **10**, pero las escisiones cuadrupolares son considerablemente mayores, entre 1.9 y 3.0 mm/s. Es posible que esta última discrepancia se deba a que en el átomo de Fe(III) en los complejos citados en la bibliografía el gradiente de campo eléctrico es relativamente elevado como consecuencia de la disposición piramidal cuadrada, menos simétrica, de los ligandos.



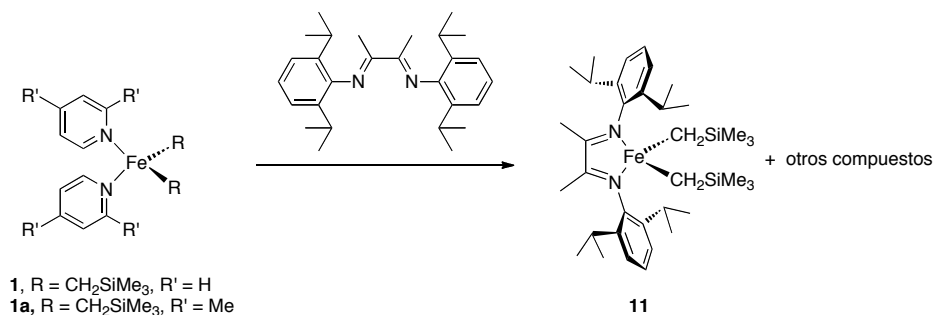
**Figura I.15.** Espectro Mössbauer del complejo **10**.

<sup>33</sup> M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2606.

<sup>34</sup> H. Chun, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5612.

### I.1.4. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos $\alpha$ -diimina.

El descubrimiento por Brookhart en la década de 1990 de los catalizadores de Ni y Pd con ligandos de tipo  $\alpha$ -diimina marcó un hito muy importante en la catálisis de polimerización de olefinas. Los complejos de hierro de tipo  $\text{FeX}_2(\text{N-N})$ , conocidos desde la década de 1980,<sup>35</sup> apenas catalizan la polimerización de etileno u otras olefinas, pero son activos en la dimerización de butadieno, y también en polimerización radicalaria de transferencia de átomo (ATRP).<sup>36</sup>



Esquema I.8.

En 2004, Chirik describió la síntesis de los complejos mono- y dialquílicos  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$  y  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{N-N})]$ , en los que N-N representa el ligando  $\alpha$ -diimina  $\text{Ar-N}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{N-Ar}$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) por alquilación directa del correspondiente precursor halogenado con  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ .<sup>37</sup> Como la metodología de síntesis de complejos alquílicos por intercambio de ligandos resulta muy ventajosa en la preparación de derivados de Ni y Pd con ligandos de tipo  $\alpha$ -diimina, decidimos explorar la aplicación de esta ruta a los correspondientes com-

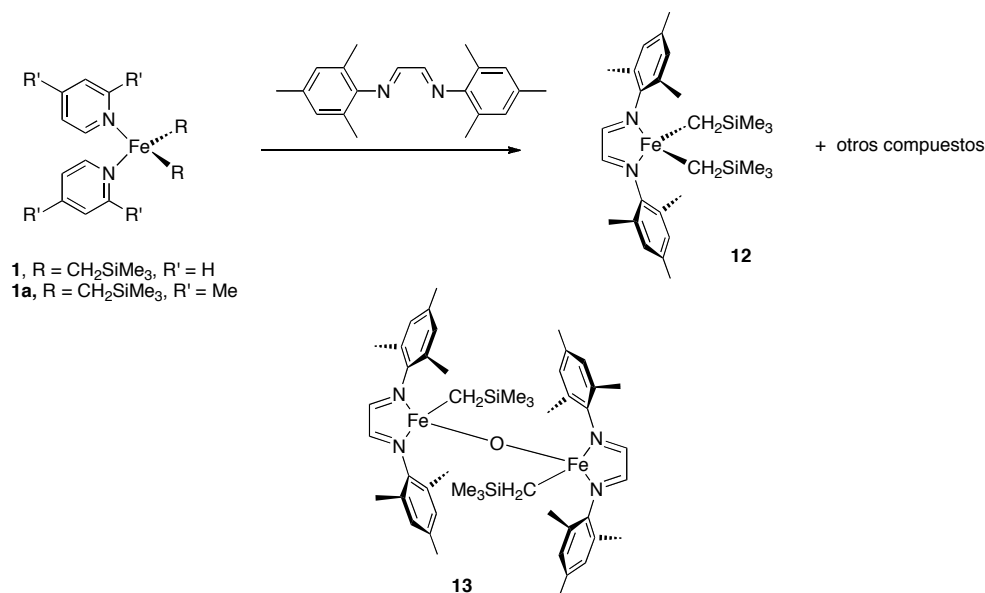
<sup>35</sup> (a) H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 694. (b) H. tom Dieck, J. Dietrich, *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 781.

<sup>36</sup> (a) V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, D. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2591. (b) V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, W. Reed, W.; D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2002**, 1850. c) R. K. O'Reilly, M. P. Shaver, V. C. Gibson, A. J. P. White, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7441.

<sup>37</sup> S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkowsky, P. J. Chirik, *Organometallics*, **2004**, *23*, 237.

plejos de hierro.<sup>2</sup> Con este fin, investigamos la síntesis del complejo **11**, descrito por Chirik, haciendo reaccionar el complejo precursor **1** con el correspondiente ligando. En contra de nuestras expectativas, esta reacción conduce a la formación de una mezcla de productos de la que no fue posible aislar ninguno en estado puro. Sin embargo, el análisis de la mezcla por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H ha permitido identificar al complejo **11** como uno de sus principales componentes, sobre la base de los datos espectroscópicos descritos por Chirik.<sup>37</sup> En la síntesis de los complejos de Ni y Pd análogos a **11**, se encontró que el desplazamiento de los ligandos piridina se ve dificultado debido a la congestión estérica que supone la combinación de ligandos  $\alpha$ -diimina y del CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, ambos particularmente voluminosos. Con el fin de favorecer la introducción del ligando  $\alpha$ -diimina, se sustituyó el precursor **1** por su análogo de 2,6-lutidina, **1a**, ligando este último cuya disociación puede resultar algo más favorable que la de la piridina. Sin embargo, el uso de este precursor no supone ningún cambio significativo, ya que el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la mezcla de productos muestra los mismos productos con el complejo **1**.

Buscando favorecer aún más el proceso de desplazamiento de ligandos, se investigaron las reacciones de los complejos **1** y **1a** con un ligando  $\alpha$ -diimina menos voluminoso, como se muestra en el Esquema I.9.



Esquema I.9

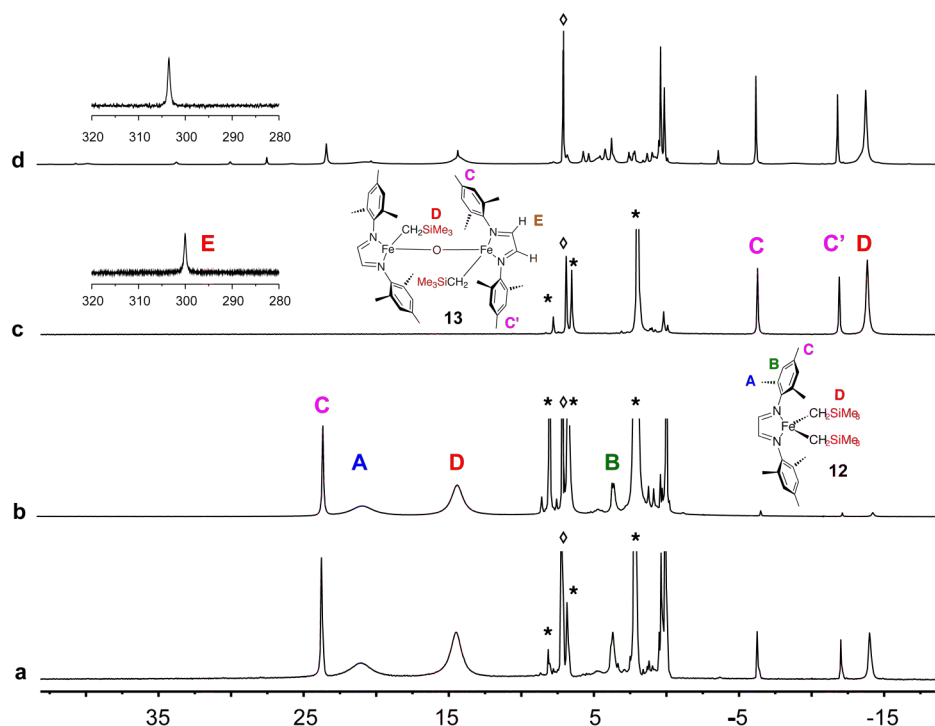
Ambas reacciones transcurren de manera similar. Aún ajustando cuidadosamente la proporción de ligando al precursor, se recupera una cantidad próxima al 30 % del ligando  $\alpha$ -diimina inalterado. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de las mezclas de reacción, tras eliminar la mayor parte del ligando libre, muestran las señales de un producto principal, **12**, que no ha podido ser aislado. El espectro de RMN de este compuesto (Figura I.16, a y b) es muy sencillo, y consta solo de cuatro señales a  $\delta$  23.7, 21.0, 14.5 y 3.7 ppm, con intensidades relativas 3:6:9:2. Las características de este espectro coinciden bien con lo que cabría esperar para el complejo dialquílico esperado. De las intensidades observadas, se deduce que las señales corresponderían, respectivamente, a los metilos en *para*, los *orto*, el grupo SiMe<sub>3</sub> y los hidrógenos en *meta* del grupo mesitilo. No se observan las señales correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub> unidos al hierro, ni los protones del pertenecientes al puente CH-CH de la imina. De acuerdo con lo que se ha observado en otras ocasiones, la señal de los sustituyentes *orto* del arilo es particularmente ancha ( $\Delta\nu_{1/2} = 410$  Hz), mientras que las de los grupos en *meta* y en *para* son relativamente agudas. En uno de los intentos realizados para aislar este compuesto se



obtuvieron cristales de un nuevo complejo, cuya estructura se muestra en la Figura I.17. Como sucedió en el caso de los complejos **1** y **4**, el complejo aislado no corresponde al producto principal, sino que se trata de un complejo de tipo oxo, **13**. El complejo presenta dos fragmentos simétricos enlazados por un único átomo de oxígeno, que sustituye a uno de los fragmentos  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  de **12**. La geometría de los ligandos en torno al átomo de hierro configura un tetraedro muy distorsionado que se podría describir como una pirámide trigonal, con el grupo alquilo situado en el vértice apical, y los átomos de nitrógeno y oxígeno en la base. El puente oxo es casi lineal (ángulo Fe-O-Fe,  $165.04(17)^\circ$ ), y las distancias Fe-O de  $1.7752(5)$  Å, son cortas en comparación con las distancias Fe-C ( $2.035(3)$  Å) y Fe-N ( $2.001(2)$ , y  $2.011(2)$  Å), que se pueden considerar normales para un centro de Fe de alto espín. Esto sugiere que el ligando oxo actúa como donador  $\pi$  frente al centro metálico. Los fragmentos  $-\text{Fe}(\text{R})(\text{N}-\text{N})$  se encuentran en una configuración alternada a unos  $45^\circ$  con respecto al puente oxo. Asimismo, merece la pena destacar que las distancias C=N de imina  $1.333(4)$  y  $1.435(4)$  Å son comparativamente largas, y el enlace C-C del puente central del ligando,  $1.392(4)$  Å, es algo más corto de lo normal en este ligando. Por ejemplo en el complejo  $\text{FeCl}_2(\text{N}-\text{N})$  (donde N-N es el mismo ligando  $\alpha$ -diimina) las distancias C=N son  $1.269$  y  $1.277$  Å y la C-C,  $1.486$  Å.<sup>36c</sup> Esta distorsión indica que existe una considerable retrodonación electrónica hacia el ligando diimina desde el átomo de hierro, cuyo estado de oxidación real es probablemente mayor de lo que aparenta (+2).

Aunque no se han obtenido muestras cristalinas puras del complejo **13** (la impureza principal es el ligando  $\alpha$ -diimina libre, ver Figura I.16, c), se ha logrado registrar su espectro de RMN e identificar de manera unívoca sus señales. Estas incluyen tres señales a campo alto, situadas a  $\delta$  -6.4, -12.2 y -14.2 ppm, con intensidades relativas 3:3:9, y otra señal, a campo muy bajo ( $\delta$  304.1 ppm), cuya intensidad relativa no se ha podido establecer a causa de la dificultad de combinarla con las anteriores en una única ventana espectral. La interpretación de este espectro es difícil pero, por su intensidad, las señales situadas en la región de campo alto podrían corresponder a dos grupos metilo químicamente no equivalentes, y al grupo  $\text{SiMe}_3$ .

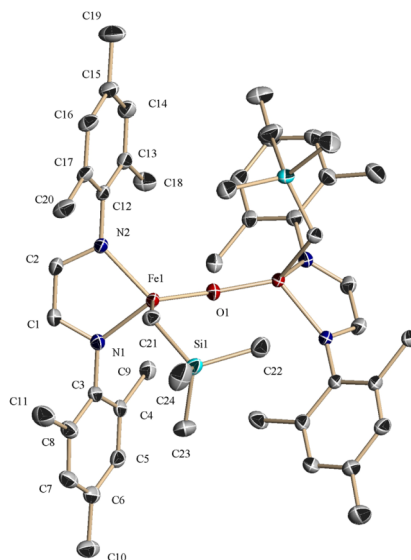
La señal de campo bajo podría ser debida a uno o a ambos átomos de hidrógeno del esqueleto del ligando imina. Es posible que ambas señales de metilo correspondan a los sustituyentes *para* del grupo mesitilo.



**Figura I.16.** Espectros de RMN de mezclas de reacción del complejo **1** con el ligando MesN=CHCH=NMe: a) Mezcla de reacción típica, que contiene **12** y **13**. b) Espectro de una mezcla de reacción rica en el complejo **12**. c) Muestra cristalina del complejo **13**. d) Espectro de una mezcla de reacción generada en presencia de 1 equiv de O<sub>2</sub>. La señales marcadas corresponden a: ligando  $\alpha$ -diimina libre (\*), señal residual de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\diamond$ ).

Esta asignación se ve apoyada por la escasa anchura de las mismas ( $\Delta\nu \approx 70$  Hz), y supone lo que supondría la no equivalencia anillos de mesitilo. Ello podría ser debido a la ausencia de giro en el fragmento oxo, que estaría de acuerdo con la existencia de una componente de enlace  $\pi$ . La ausencia de otras señales importantes, como las de los metilos *orto* del grupo mesitilo podría ser atribuida a

su anchura excepcional, que podría ser debida al paramagnetismo, a la existencia de fluxionalidad por rotación de los anillos, o a una combinación de ambos efectos.



Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe-C21	2.035(3)	Fe-O1-Fe'	165.04(17)
Fe-O1	1.7752(5)	C21-Fe-O1	116.77(12)
Fe-N1	2.011(2)	C21-Fe-N1	105.26(12)
Fe-N2	2.001(2)	C21-Fe-N2	103.41(11)
C1-N1	1.333(4)	N1-Fe-N2	84.47(10)
C1-N2	1.435(4)	O1-Fe-N1	123.34(11)
C1-C2	1.392(4)	O1-Fe-N2	119.51(7)
Fe-Plano(O1,N1,N2)	0.638	(C1,Fe)-plano(O1,N1,N2)	87.11

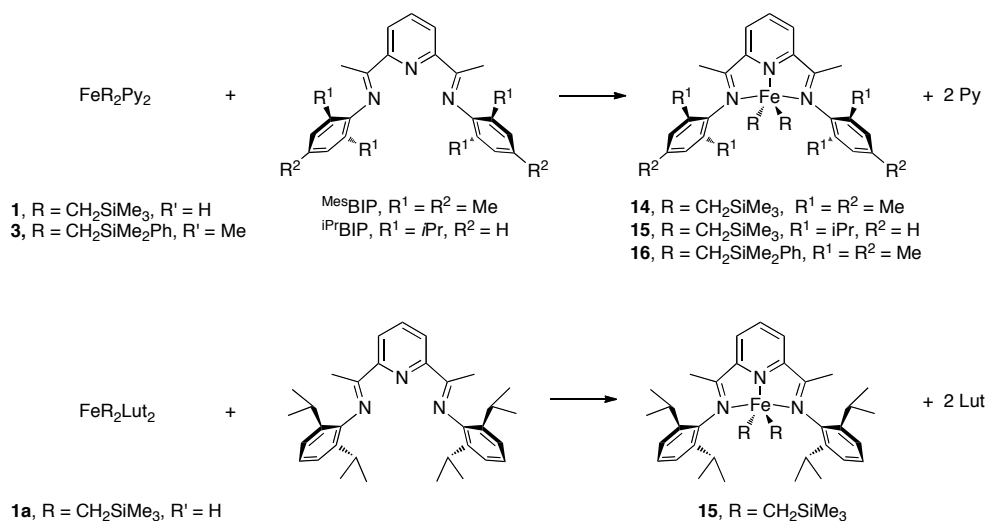
**Figura I.17.** Estructura cristalina del complejo **13**.

El origen del complejo **13** no es evidente. A diferencia de lo que ocurre en el caso del otro derivado *oxo* que se describe en la presente Memoria, el complejo **4**, la formación de **13** no exige la concurrencia de un proceso *redox*, ya que el estado de oxidación aparente del hierro no cambia, al menos desde un punto de vista formal, respecto al que posee en los complejos **1** o **12**. Así pues, este producto se formase por la reacción del compuesto **12** con trazas de humedad o de oxígeno atmosférico. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de agua a las mues-

tras que contenían este último compuesto no permitieron detectar un aumento de la cantidad de **13** presente en las mismas. Tampoco se observó un aumento en la producción de **13** cuando el compuesto **1** se trató de forma deliberada con una cantidad controlada de H<sub>2</sub>O (en forma de disolución en THF) antes de añadir el ligando  $\alpha$ -diimina. Por el contrario, si en lugar de agua se añade 1 equiv. de O<sub>2</sub> gaseoso, el compuesto oxo pasa a ser el componente principal de la mezcla de reacción (Figura I.16, d). Por tanto, es razonable concluir que el dialquilo **12** es un compuesto particularmente sensible al oxígeno, y que la admisión de trazas de aire en el curso de su preparación es responsable de la formación del complejo **13**.

### I.1.5. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos 2,6-bis(imino)piridina (BIP).

La reacción de intercambio de ligandos es muy favorable con los ligandos tridentados de tipo 2,6-bisiminopiridina y constituye el método más eficaz para la síntesis de los correspondientes derivados dialquílicos de hierro. Como se detalló en la Introducción, estos complejos despiertan un gran interés por su relación directa con las especies implicadas en el proceso de polimerización de olefinas. En el segundo capítulo de esta Memoria se aborda el estudio del modo en que los complejos dialquílicos se transforman en especies catalíticamente activas. Para dicho trabajo, nos hemos centrado en el estudio de dos ligandos en particular, los derivados acetaldimínicos en los que los sustituyentes arílicos son el mesitilo ( $^{\text{Mes}}$ BIP) y 2,6-diisopropilfenilo ( $^{\text{iPr}}$ BIP). La reacción de estos ligandos con los complejos precursores **1**, **1a** y **3**, que contienen grupos  $\beta$ -sililalquilo conducen a los correspondientes derivados dialquílicos con buenos rendimientos (Esquema I.10).



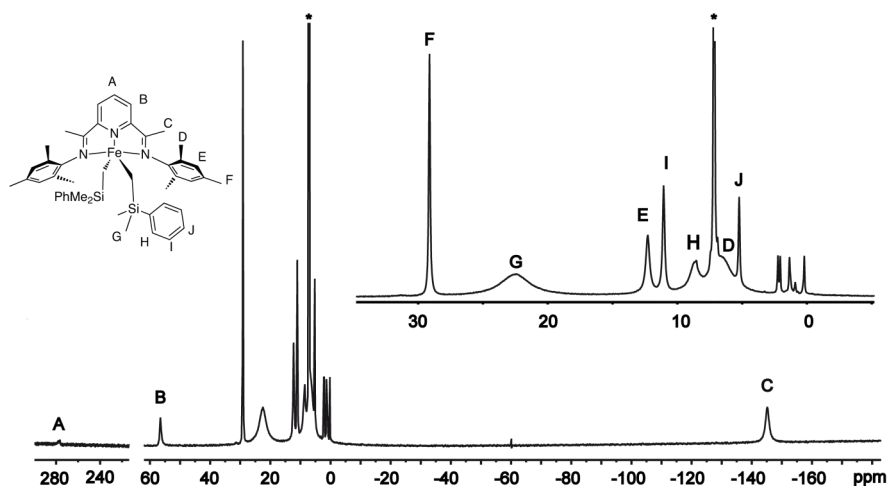
Esquema I.10.

El complejo **14** fue preparado con anterioridad en nuestro grupo de investigación, pero su síntesis y sus datos espectroscópicos se describen en la Parte

Experimental, debido al interés de este compuesto para la segunda parte de este trabajo. Por otro lado, el compuesto **15** ha sido descrito por el grupo del Prof. Chirik, quien lo preparó primero por medio de una reacción de transmetalación. Por nuestra parte, hemos investigado el uso de otro tipo de precursores, como el complejo de 2,6-lutidina **1a**. Esta reacción transcurre por el mismo cauce, y conduce también a la formación del complejo **15**. Sin embargo, aunque por su mayor impedimento estérico la 2,6-lutidina es posiblemente un ligando más lábil que la piridina, no hemos observado que la sustitución de **1** por **1a** suponga una ventaja real, ya que los rendimientos del producto son algo menores.

Los complejos dialquílicos **14** – **16** son complejos de Fe(II) de alto espín, con momentos magnéticos ligeramente por encima de  $5 \mu_B$ . Los compuestos **14** y **15** son de color morado. Aunque el color de las disoluciones de **16** es similar, en estado sólido presenta una tonalidad grisácea. A pesar del aumento del número de coordinación y la diferente geometría del átomo de hierro, los espectros de RMN de estos complejos presentan características similares a los de otros complejos tetraédricos de alto espín que se han presentado con anterioridad en este capítulo. Como ocurre con los derivados de bipyridilo y 2-iminopiridina, las señales que presentan una mayor dispersión son las que corresponden a los protones situados en el esqueleto insaturado del ligando, donde el espín electrónico tiende a deslocalizarse de manera más eficaz. Por ejemplo, los protones del anillo de piridina dan lugar a dos resonancias de intensidades relativas 1:2 para H4 y H3,3', respectivamente, que al igual que ocurre en los complejos de bipy o 2-iminopiridina, se encuentran en la región de campo bajo del espectro. La resonancia H4 se caracteriza por su fuerte desplazamiento isótropo, ya que resuena en torno a 280 ppm, en tanto que la señal de los H3,3' aparece en las proximidades de 60 ppm. En cambio, la señal del grupo metilo de aldmina, que en el espectro del complejo de 2-iminopiridina **9** aparece a +99.1 ppm, invierte su signo en los derivados de los ligandos BIP, desplazándose al extremo opuesto del espectro, hacia -150 ppm. Por otra parte, las señales correspondientes a los grupos en los que no se localiza una fracción significativa de densidad de espín electrónico aparecen más próximas a la región central del espectro. Es el caso de los sustituyentes *N*-arilo, por su disposición ortogonal al fragmento bis(imino)piridina, y de los

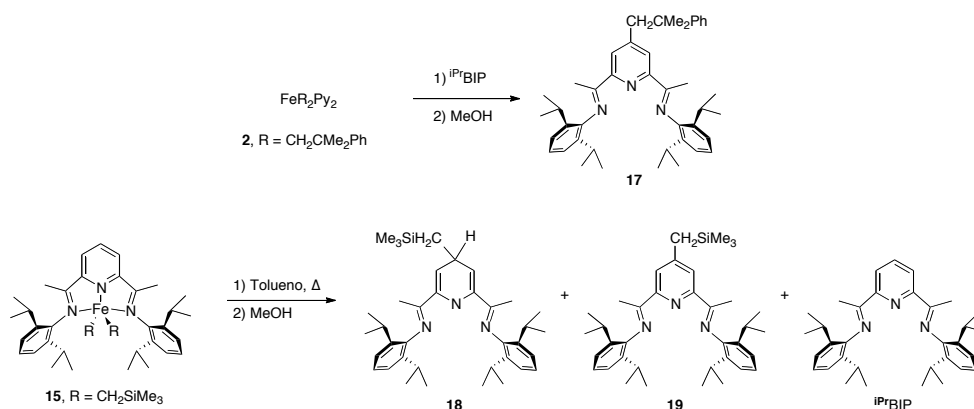
grupos alquilo que no presentan sistemas  $\pi$  extensos conectados al metal. En la Figura I.18 se representa el espectro de RMN del complejo **16**. En el mismo destacan las señales correspondientes a los protones de piridina y del grupo acetilo, en tanto que las de los grupos mesitilo y  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$  se concentran entre 0 y 30 ppm. La asignación de estas señales se puede hacer sobre la base de su intensidad relativa y de su anchura, ya que los núcleos próximos en el espacio al centro metálico producen señales más anchas que los que se encuentran más alejados. Así sucede, por ejemplo, con la señal correspondiente a los grupos sustituyentes *orto*-metilo de los grupos mesitilo ( $\Delta\nu_{1/2} = 470$  Hz), mientras que la del metilo en *para* es comparativamente mucho más aguda (40 Hz).



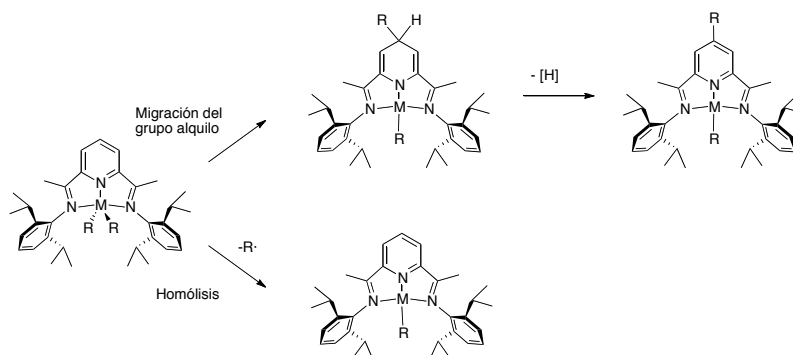
**Figura I.18.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **16**. La señal residual del disolvente se indica con asterisco.

En el anillo de fenilo del grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ , la señal de los átomos de hidrógeno *orto* también se distinguen por su mayor anchura de las de los *meta* y *para*. A pesar la selectividad y eficacia que ha demostrado la reacción de intercambio de ligandos para la síntesis de derivados que contienen grupos alquílicos sililados en  $\beta$ , el procedimiento no tiene éxito cuando se aplica sobre complejos precursores de tipo alquílico normal. Por ejemplo, a pesar de la similitud estructural entre los complejos **2** y **3**, la reacción del primero con el ligando  $^i\text{Pr}$ BIP no ha

permitido aislar ningún producto organometálico. Tras intentar infructuosamente cristalizar el producto de esta reacción, un tratamiento degradativo con metanol condujo al aislamiento de una mezcla cuyo componente principal es el compuesto **17** (Esquema I.11), un derivado del ligando <sup>i</sup>PrBIP que contiene un sustituyente neofilo en la posición 4 del anillo de piridina.



Esquema I.11.



Esquema I.12.

Aunque el complejo **15** es estable a la temperatura ambiente, se descompone cuando se calienta en disolución a 50 °C. La metanólisis de los productos conduce a una mezcla de las dihidropiridinas **18** y **19**, junto con el ligando <sup>i</sup>PrBIP inalterado, en proporción 7:1:2.



Estos resultados indican que los complejos  $[\text{FeR}_2(\text{BIP})]$  se descomponen a través de dos rutas competitivas, una de las cuales implica la migración de uno de los grupos alquilo al ligando BIP, y la otra la homólisis de uno de los enlaces Fe-C (Esquema I.12). La primera de estas rutas conduce, en primer término, a un complejo intermedio, cuya metanólisis conduce a un derivado reducido del ligando BIP, de tipo dihidropiridina. Este intermedio se aromatiza de manera espontánea en disolución con pérdida de hidrógeno, formando un complejo de tipo monoalquílico, el cual conduce a la formación del producto BIP sustituido en el anillo. Con anterioridad, nuestro grupo ha observado un comportamiento similar al estudiar la síntesis de complejos alquílicos de Mn(II) con ligandos BIP.<sup>38,39</sup> La descomposición es más selectiva en este caso y conduce casi exclusivamente al el derivado BIP alquilado. La formación de cantidades importantes del ligando <sup>iPr</sup>BIP que en la descomposición del complejo **15** indica que, a diferencia de lo que ocurre en el sistema de Mn(II), la ruta hemolítica es importante en la descomposición de los alquilos de Fe(II) con ligandos BIP.

---

<sup>38</sup> J. Cámpora, C. M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, A. M. Naz, P. Palma, E. Álvarez. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1104.

<sup>39</sup> C. M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, P. Palma, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, J. Cámpora. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13834.

### I.1.6. Reacciones de los complejos $\text{FeR}_2\text{Py}_2$ con ligandos 2,5-bis(imino)pirrol (HBIPirr).

La sustitución del anillo central de piridina de los ligandos BIP por otros fragmentos de tipo heterocíclico permite generar diversos tipos de ligandos nitrogenados potencialmente tridentados cuyos derivados de Fe(II) podrían presentar aplicaciones en catálisis. Al sustituir la piridina por un fragmento de tipo pirrol, se obtiene un nuevo tipo de ligando, el 2,6-bisiminopirrol, BIPirr, que podría constituir una versión aniónica del sistema BIP. La química de la coordinación de los ligandos de BIPirr ha recibido alguna atención durante los últimos años. Estos estudios han puesto de manifiesto que, a diferencia de los ligandos BIP, tienden a actuar más bien como ligandos bidentados que tridentados, debido a que la envergadura del ángulo que forman los tres átomos de nitrógeno es demasiado grande para ser abarcado por los iones de los elementos de transición.<sup>40</sup> Sin embargo, se conocen algunos casos en los que este tipo de ligando actúa como tridentado.<sup>41</sup>

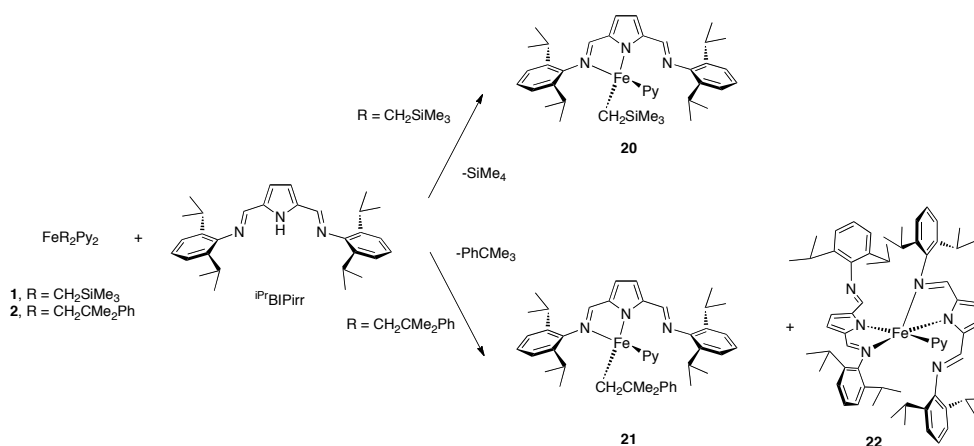
El presente trabajo se ha centrado en el estudio de la interacción de los complejos alquílicos de hierro **1** y **2** con el ligando <sup>iPr</sup>BIPirr, que presenta sustituyentes 2,6-diisopropilfenilo en las funciones imina. Este trabajo forma parte de una investigación más amplia desarrollada en nuestro grupo, en la que se han investigado también derivados análogos de Mn(II). En estas reacciones, el ligando se introduce en su forma neutra ( $\text{H}^{\text{iPr}}\text{BIPirr}$ ), y se comporta como un ácido prótico, rompiendo uno o dos de los enlaces M-C que existen en el complejo precursor. El control sobre la selectividad de estas reacciones depende de la naturaleza del grupo alquilo. Así cuando el complejo **1** se hace reaccionar con un equivalente de  $\text{H}^{\text{iPr}}\text{BIPirr}$  a baja temperatura, tiene lugar la rotura de uno solo de los enlaces Fe-C, produciendo el complejo **20** de manera selectiva. Sin embargo, la reacción análoga del complejo **2**

---

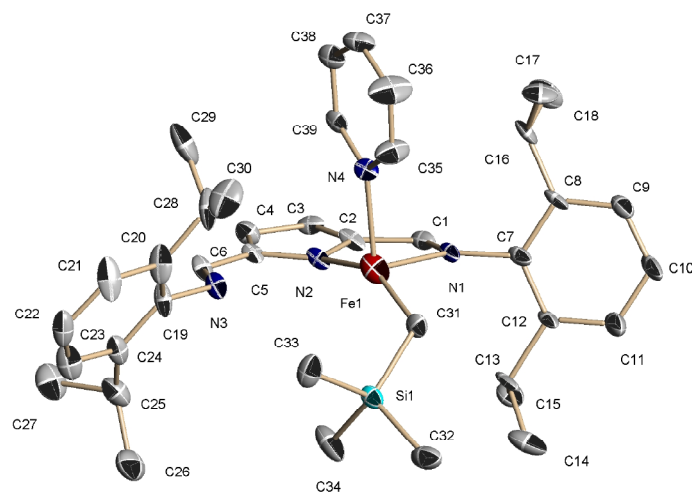
<sup>40</sup> a) D. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 459. b) B. A. Salisbury, J. F. Young, G. P. A. Yap, K. H. Theopold *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 637. c) J. Lewinski, M. Koscielski, K. Suwala, I. Justyniak *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7017.

<sup>41</sup> a) Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani *Organometallics*, **2001**, *20*, 3510. b) N. Meyer, M. Kuzdrowska, P. W. Roesky *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1475. c) N. Meyer, J. Jenter, P. W. Roesky, G. Eickerling, W. Scherer *Chem. Commun.* **2009**, 4693.

origina una mezcla de dos productos, **21** y **22**, como se muestra en el Esquema I.13.



El complejo **20** es un sólido cristalino de color anaranjado, con rendimiento moderado. La estructura de difracción de rayos X del complejo **20** se muestra en la Figura I.19. Se trata de un complejo de Fe(II) tetracoordinado en el que el ligando H<sup>iPr</sup>BIPirr actúa como bidentado, coordinándose al metal a través de los átomos de nitrógeno del pirrol y de una de las funciones imina. La geometría del entorno de coordinación del átomo de hierro se puede considerar tetraédrica, aunque fuertemente distorsionada. Por ejemplo, el ángulo que forman los enlaces del átomo de Fe con el nitrógeno de pirrol y el ligando piridina es casi recto (N2-Fe1-N4 = 98.2°), mientras que el que forman el fragmento pirrol y el ligando alquilo es mucho más abierto (N2-Fe1-C31 = 151.2°), de modo que ambos grupos se encuentran en posiciones opuestas respecto al metal. El grupo imina que queda libre es coplanar con el resto del ligando <sup>iPr</sup>BIPirr, y se orienta de manera que el átomo de nitrógeno N3 se dirige hacia el átomo de hierro. Como resultado, da la impresión de que el átomo de Fe se encuentra en una pirámide cuadrada a la que le falta uno de los vértices en su base, en cuya dirección se encuentra el grupo imina libre, N3, como si entre ambos átomos existiera un enlace sumamente elongado.



Distancias de Enlace, Å		Ángulos de enlace (°)	
Fe(1)-N(1)	2.202(6)	N(2)-Fe(1)-C(31)	151.2(3)
Fe(1)-N(2)	2.057(6)	N(2)-Fe(1)-N(4)	98.2(2)
Fe(1)-N(4)	2.130(6)	C(31)-Fe(1)-N(4)	108.5(3)
Fe(1)-C(31)	2.050(8)	N(2)-Fe(1)-N(1)	77.5(2)
		C(31)-Fe(1)-N(1)	107.8(3)
		N(4)-Fe(1)-N(1)	99.0(2)

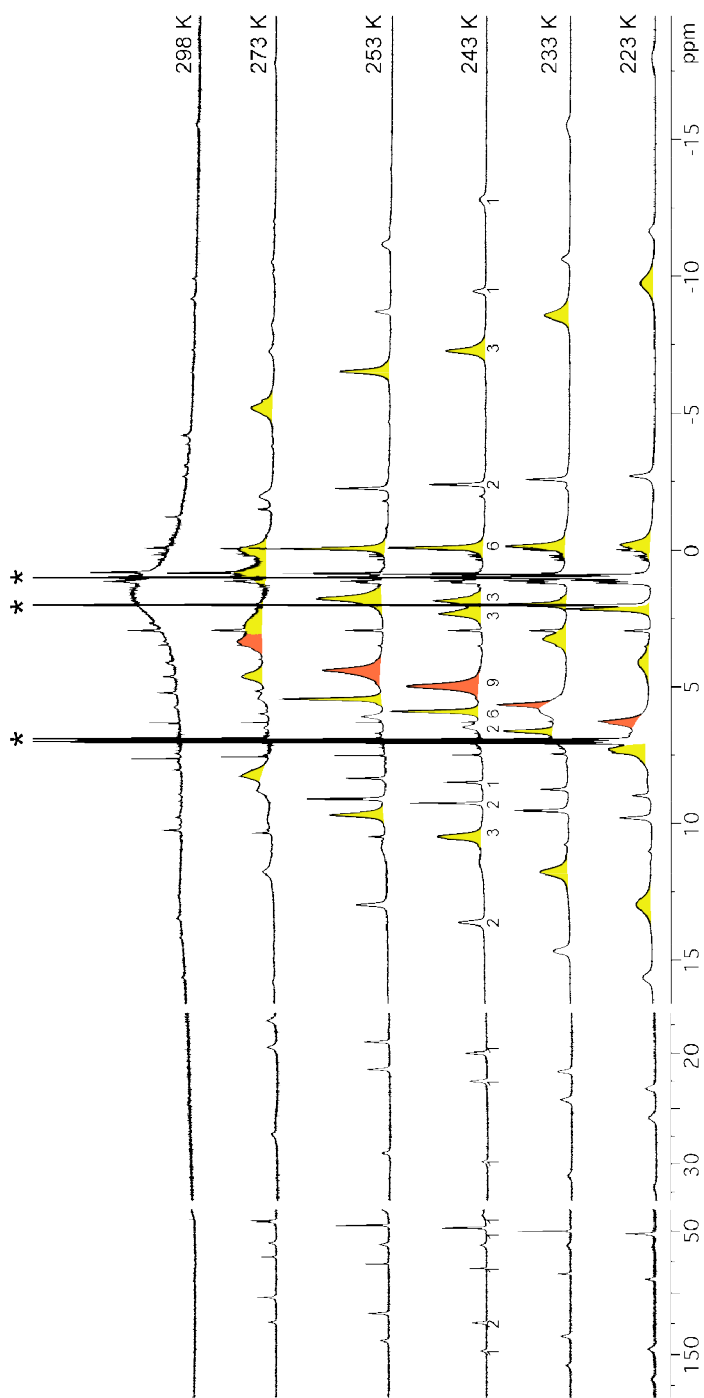
**Figura I.19.** Estructura cristalina del complejo **20**.

La distancia que separa ambos átomos (3.241(6) Å) es demasiado grande para que exista algún tipo de interacción covalente, pero es posible que esta curiosa disposición refleje alguna interacción atractiva entre los átomos de nitrógeno y de hierro. Resulta destacable que las estructuras de dos complejos análogos de Mn(II) previamente caracterizados en nuestro grupo, los derivados  $[\text{Mn}(\text{R})(^i\text{Pr})\text{BIPirr}(\text{Py})]$  con  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  y  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , presentan exactamente la misma configuración, y en ellos la separación entre el metal y el átomo de nitrógeno de la imina libre es del mismo orden (3.1 – 3.3 Å).<sup>42</sup> Por otra parte, esta disposición recuerda a la que se observa en el catión  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{Py})(^i\text{Pr})\text{BIP}]^+$ , en el

<sup>42</sup> C. M. Pérez Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2006.

que el Mn presenta también geometría piramidal cuadrada en la que ligando BIP ocupa tres de los vértices de la base, con una de las distancias Mn-N(imina) apreciablemente más larga que la otra.<sup>42</sup> Otras características estructurales de este complejo, como las distancias Fe-C (2.056(7) Å) y distancias metal-nitrógeno, son típicas para un complejo de Fe(II) de alto espín. Las distancias de enlace internas del fragmento diiminopirrol son también normales y no evidencian un grado significativo de retrodonación electrónica desde el metal.

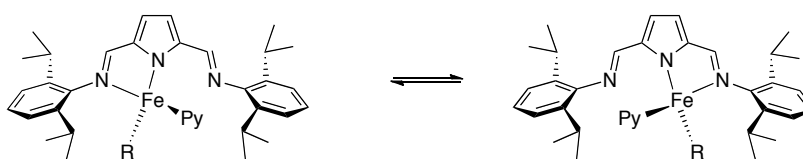
A la temperatura ambiente, el espectro de RMN de **20** es sumamente ancho y apenas presenta ningún rasgo informativo, lo cual indica que a esta temperatura se da un proceso fluxional rápido en la escala de tiempo de RMN. Al registrar el espectro a temperaturas más bajas, éste se resuelve mostrando señales bien definidas con sus característicos desplazamientos químicos y anchuras propias de un complejo paramagnético (Figura I.20). Debido a la baja simetría de la molécula, su espectro es muy complejo y presenta un gran número de señales. A 243 K (-30 °C), siete señales destacan con mayor intensidad que las demás, las cuales se han marcado en color en la figura. Aunque la integración de las señales es difícil, debido al solapamiento parcial y a la irregularidad de la línea base, se puede concluir que presentan intensidades relativas aproximadas 3:6:9:3:3:6:3. La más intensa, que integra aproximadamente para 9 protones y se encuentra en el centro del espectro ( $\delta$  5.9 ppm, en color anaranjado), se puede asignar al grupo SiMe<sub>3</sub>, y por tanto el resto de este grupo de señales más intensas han de corresponder a los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo. El número e intensidad relativa de estas señales sugiere que uno de los anillos aromáticos gira libremente en torno al enlace C-N, y el otro no. El giro rápido intercambia los entornos químicos de sus sustituyentes laterales del anillo aromático, y por tanto se observan dos señales de intensidad 6, ya que los grupos metilo de cada grupo isopropilo son diastereotópicos. El otro sustituyente arílico es estático, y por tanto origina dos pares de señales, cada uno de ellos correspondiente a una pareja de grupos



**Figura I.20.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **20** registrados a diferentes temperaturas. Las cifras en la parte inferior del espectro registrado a 243 K indican las intensidades relativas de las señales (número de H). Se destacan, en amarillo, las señales asignadas a los grupos metilo de isopropilo, y en color anaranjado la del grupo SiMe<sub>3</sub>. Las señales residuales del disolvente deuterado (tolueno-d<sub>8</sub>) se indican con un asterisco.

metilo diastereotópicos de cada isopropilo. Con seguridad, el anillo cuyo giro se encuentra restringido se encuentra en la función imina coordinada, ya el voluminoso fragmento metálico opondrá impedimento estérico a su rotación, impedimento que no encuentra el que se enlaza al grupo imino libre. Por tanto, el espectro de RMN confirma que, como se observa en el estado sólido, el ligando <sup>iPr</sup>BIPirr actúa como bidentado también en disolución.

El espectro registrado a 143 K muestra, asimismo, un total de 15 señales menores con intensidades relativa 1 o 2 H. El número de estas señales es también consistente con la baja simetría del ligando quelato bidentado, así como con el giro libre del anillo de piridina. Aunque, en general, la integración de estas señales es imprecisa, su posición y anchura resulta útil para intentar la asignación completa del espectro. Por ejemplo, se observan algunas señales particularmente agudas, que podrían corresponder a los átomos de hidrógeno de las posiciones *meta* y *para* de los anillos aromáticos. El ligando bidentado mantiene el mismo comportamiento dinámico a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, que abarca entre la temperatura más baja (223 K) hasta 273 K. En este intervalo, los cambios que se observan en el espectro obedecen sobre todo a la deriva de la posición de las señales característica de los compuestos paramagnéticos, cuyo desplazamiento químico es una función lineal de la inversa de la temperatura. Por encima de 273 K, el espectro se ensancha bruscamente y pierde toda su resolución. Este efecto se puede atribuir al intercambio de los grupos imina libre y coordinado, los cuales se desplazan mutuamente en la esfera de coordinación del metal, como se muestra en el Esquema I.14.



**Esquema I.14.**

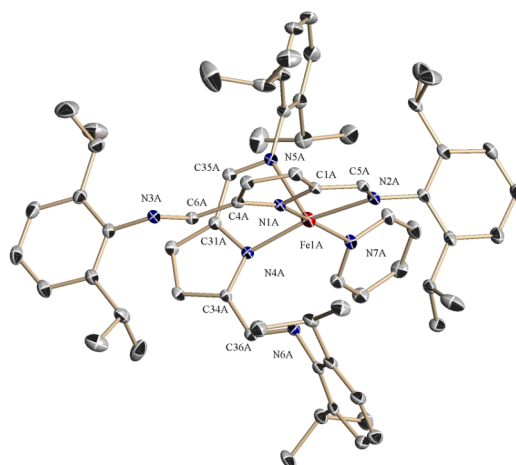
En el límite de intercambio rápido, este proceso debe conducir a un espectro simétrico, pero la temperatura necesaria para ello no se ha podido alcanzar por la limitada estabilidad térmica del complejo.

La reacción del complejo **2** con  $H^{iPr}BIPirr$  permitió aislar un producto cristalino, cuyo espectro de RMN, registrado a baja temperatura, indica la presencia de dos compuestos. Uno de ellos se ha identificado como el derivado alquílico **21**, análogo de **20**, por comparación de las señales del ligando  $iPrBIPirr$  en los espectros de ambos compuestos, las cuales son muy similares. El espectro de **22**, que es el producto mayoritario, presenta un aspecto muy diferente, que sugiere que se trata de una especie de naturaleza distinta. Tanto **21** como **22** son especies fluxionales, pero resulta difícil analizar el espectro de la mezcla debido a su complejidad y a la superposición de señales. La identidad de **22** ha podido ser establecida por difracción de rayos X (Figura I.21). La celda unidad contiene tres moléculas cristalográficamente independientes, que solo presentan pequeñas diferencias en sus distancias y ángulos de enlace. El complejo contiene dos ligandos  $iPrBIPirr$ , que coordinan ambos en modo bidentado, y una unidad de piridina. El entorno de coordinación del átomo de hierro es piramidal cuadrado. Las distancias Fe-N son todas ellas mayores de 2 Å, y por tanto, características de un centro metálico de alto espín. Estas distancias se distribuyen en un intervalo considerable, que abarca desde 2.047(3) (Fe-N1A) hasta 2.269(4)Å (Fe-N5A).

Uno de los dos ligandos  $H^{iPr}BIPirr$  de **22** ocupa dos de los vértices de la base de la pirámide, mientras que en los otros dos vértices se sitúan el ligando piridina y el nitrógeno pirrólico del segundo de los ligandos  $H^{iPr}BIPirr$ , este último en perpendicular al anterior de forma que uno de sus dos funciones imina ocupa el vértice apical. El segundo grupo imino de este último ligando no está coordinado, pero se proyecta en dirección al átomo metálico de manera semejante a como lo hace el grupo imino libre del complejo **20**, situándose sobre la posición que completaría el octaedro. La distancia entre este átomo de nitrógeno (N6A) y el átomo de hierro es de 3.126(4) Å, por lo que tampoco en este caso parece existir interacción covalente. El que los grupos imino no coordinados repitan la misma disposición en varias estructuras, entre las que se cuentan las de **20**, **22** y los derivados análogos de Mn(II) estudiados con anterioridad en nuestro grupo, parece apoyar que exista algún tipo de interacción atractiva entre el átomo de nitrógeno y el metal. La situación que se da en estos complejos se podría describir como un enlace frustrado. En contraste, cuando el centro metálico no presenta ninguna



posición de coordinación disponible, el grupo imino del ligando <sup>i</sup>PrBIPirr prefiere adoptar la configuración contraria, que minimiza las repulsiones estéricas. Así ocurre con el ligando <sup>i</sup>PrBIPirr que ocupa el plano basal en el complejo **22**.



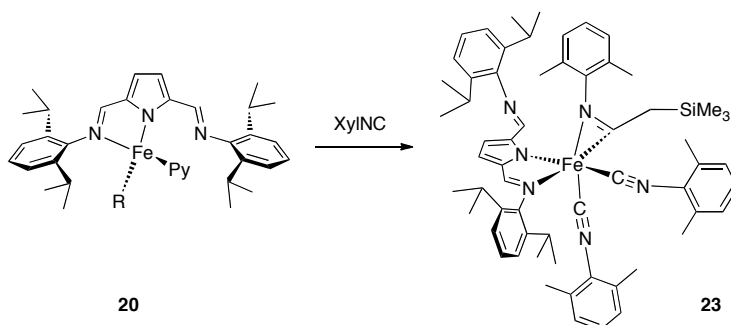
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Fe1A – N1A	2.123(3)	N4A – Fe1A – N1A	95.45(13)
Fe1A – N2A	2.191(3)	N4A – Fe1A – N2A	166.89(14)
Fe1A – N4A	2.047(3)	N1A – Fe1A – N2A	79.43(13)
Fe1A – N5A	2.269(4)	N4A – Fe1A – N7A	91.88(13)
Fe1A – N7A	2.212(3)	N1A – Fe1A – N7A	167.62(14)
C5A – N2A	1.311(5)	N2A – Fe1A – N7A	91.26(13)
C35A – N5A	1.284(5)	N4A – Fe1A – N5A	77.62(13)
C6A – N3A	1.279(5)	N1A – Fe1A – N5A	98.20(12)
C36A – N6A	1.286(5)	N2A – Fe1A – N5A	114.90(13)
C1A – C5A	1.411(6)	N2A – Fe1A – N5A	93.10(13)
C31A – C35A	1.424(6)		

**Figura I.21.** Estructura cristalina del complejo **22**.

La estructura de los derivados monoalquílicos con ligandos BIPirr, como el complejo **20**, y la de los compuestos que contienen ligandos BIP, como los cationes monoalquílicos  $\text{Fe(R)(L)(BIP)}^+$ ,<sup>43,44</sup> presentan paralelismos que resultan muy

<sup>43</sup> M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, .P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9660.

interesantes desde el punto de vista de la actividad catalítica en polimerización de olefinas que poseen los últimos. La etapa clave en la polimerización de olefinas es la inserción migratoria del monómero en el enlace M-C, por lo que tiene interés explorar ésta y otras reacciones semejantes. Estas consideraciones llevaron a nuestro grupo a explorar la reactividad de los derivados de  $[\text{Mn}(\text{R})(\text{Py}(\text{}^i\text{Pr})\text{BIPirr})]$  con CO e isonitrilos, trabajo que se continúa en esta Memoria con la descripción de la reacción de **20** con 2,6-dimetilfenilisonitrilo (XylINC) (Esquema I.15).



Esquema I.15.

El complejo **20** reacciona a la temperatura ambiente con 1 equivalente del isocianuro formando un único producto, el complejo **23**. Se trata de un compuesto de color anaranjado, diamagnético, cuya estructura ha sido determinada por difracción de rayos X (véase más adelante). Contiene un ligando tipo iminoacilo, que resulta de la inserción de una molécula de isonitrilo en el enlace Fe-C. Además, el complejo **23** contiene dos unidades de isonitrilo coordinadas al átomo de hierro, por lo que su formación implica el consumo de tres equivalentes de isonitrilo en total. El rendimiento de la reacción calculado sobre el isonitrilo, que actúa como reactivo limitante, es del 78 %. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo ajustando la relación de ambos reactivos a la estequiometría del proceso anterior (**20**:XylNC, 1:3), no se obtiene el complejo **23**, y en su lugar se forma una mezcla de varios productos, cuyo espectro de RMN es muy complicado pero indica que no contienen grupos  $\text{SiMe}_3$ . Este extremo se confirma en el espectro IR, que muestra

<sup>44</sup> A. M. Tondreau, C. Milsman, A. D. Patrick, H. M. Hoyt, E. Lobkovsky, K. Wieghardt, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15046.

absorciones complejas e intensas en la zona de isonitrilo coordinado. Esto indica que la reacción de **20** con el isonitrilo es compleja y difícil de controlar, y que los productos de inserción como **23** reaccionan con facilidad con cantidades adicionales de isonitrilo en procesos que conducen en último término a la rotura de los enlaces metal-carbono. La selectividad de la reacción tampoco mejora cuando se emplean condiciones de reacción más suaves, enfriando los reactivos a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

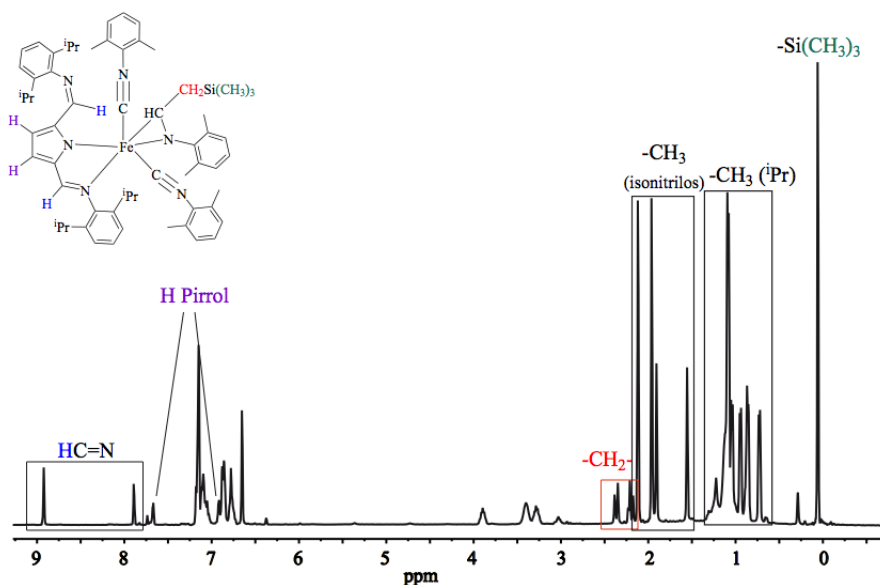
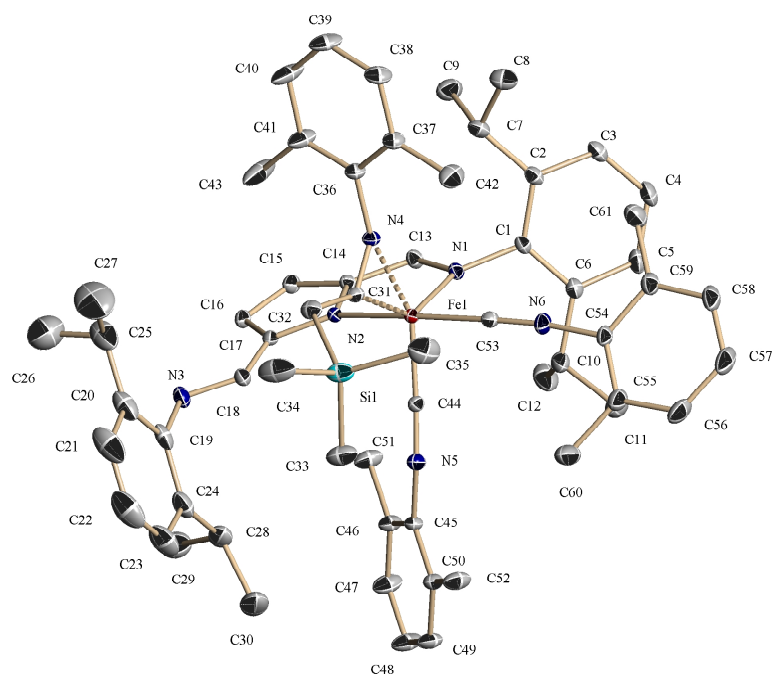


Figura I.22. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **23**.

Las características espectroscópicas del complejo **23** proporcionan abundante información acerca de su estructura. Su espectro infrarrojo presenta dos bandas a  $2073$  y  $1990\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica de los isonitrilos coordinados en posiciones mutuamente *cis*. Aunque la región correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  presenta también las absorciones propias del ligando  $^i\text{PrBIPirr}$ , la comparación del espectro con el del complejo **20** permite identificar una banda a  $1624\text{ cm}^{-1}$  característica de **23**, que se puede asignar a la función iminoacilo. Además, se observan otras bandas a  $1320$ ,  $1275$  y  $852\text{ cm}^{-1}$ , que son características del fragmento  $\text{SiMe}_3$ .

La presencia de ligandos con marcado carácter aceptor  $\pi$ , como son los ligandos isonitrilo, aseguran que el complejo **23** adopte la configuración electrónica de bajo espín. Su espectro de RMN es típico de un compuesto diamagnético y muestra señales agudas y bien resueltas dentro de los intervalos normales. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura I.22), destacan las señales correspondientes a los sustituyentes arilo. Los grupos isopropilo del ligando pirrolilo originan dos series de señales diferentes. El grupo 2,6-diisopropilfenilo correspondiente a la función imina coordinada tiene restringida su rotación, y origina dos juegos de señales para ambos sustituyentes isopropilo: 2 multipletes de intensidad 1H para los metinos  $\text{CHMe}_2$ , y cuatro dobletes correspondientes a los grupos metilo diastereotópicos. Ello contrasta con la simplicidad de las señales originadas por el grupo arilo del fragmento no coordinado, un único multiplete de intensidad 2H para los grupos metino, y una señal de intensidad 12H para los metilos, los cuales disponen de mayor libertad conformacional y pueden girar libremente. Algo parecido se observa para los fragmentos xililo: dos de ellos, que con toda probabilidad corresponden a los ligandos isocianuro, giran libremente y originan cada uno de ellos una única señal de intensidad 6H. Sin embargo, el que se enlaza al grupo iminoacilo tiene su giro restringido y da lugar a una señal diferente para cada grupo metilo. Resulta también destacable el carácter diastereotópico de los protones del grupo  $\text{CH}_2$ , los cuales originan un típico sistema AX con  $\delta_A = 2.13$ , y  $\delta_X = 2.31$  ppm y  $^2J_{AX} = 14$  Hz. La existencia de dos grupos formaldimino inequivalentes se evidencia en las correspondientes resonancias a  $\delta$  7.83 y 8.86 ppm. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ha sido completamente asignado con ayuda del espectro de heterocorrelación HSQC, y confirma la mayor parte de las características que se deducen del espectro de protón. La señal del grupo iminoacilo aparece a 181.5 ppm, pero no se han observado las señales de los carbonos cuaternarios de los ligandos isonitrilo coordinados, las cuales son débiles y difíciles de identificar.



Distancias de enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe(1)-N(1)	2.047(2)	C(44)-Fe(1)-N(1)	106.17(10)
Fe(1)-N(2)	2.004(2)	C(44)-Fe(1)-N(2)	86.57(9)
Fe(1)-N(4)	2.042(2)	C(31)-Fe(1)-C(44)	112.15(11)
Fe(1)-C(31)	1.928(3)	C(31)-Fe(1)-N(4)	36.92(9)
Fe(1)-C(53)	1.822(3)	N(2)-Fe(1)-N(1)	79.84(8)
Fe(1)-C(44)	1.797(2)	N(1)-Fe(1)-N(4)	103.93(9)
		N(2) - Fe(1)-N(4)	91.01(8)

**Figura I.23.** Estructura cristalina del complejo **23**.

La estructura cristalina de este complejo se muestra en la Figura I.23. Como en los complejos precedentes, el ligando <sup>iPr</sup>BIPirr actúa como bidentado, y el grupo iminoacilo presenta un modo de coordinación de tipo dihapto. El entorno de coordinación se completa con los dos ligandos isocianuro, los cuales ocupan posiciones mutuamente *cis*. Así pues, el átomo de hierro se encuentra hexacoordinado. Sin embargo, el poliedro de coordinación se describe mejor como una bipirámide trigonal, en la que el grupo  $\eta^2$ -iminoacilo ocupa una posición de coordinación formal en el plano ecuatorial, mientras las posiciones axiales son ocupadas por el anillo de pirrol y uno de los grupos isonitrilo. La longitud C=N del fragmento iminoacilo es de 2.262(3) Å, que se puede considerar típica para un enlace doble de este tipo. Las distancias Fe-N en **23** oscilan entre 2.00 y 2.05 Å, y son por tanto ligeramente mayores que en otros complejos de Fe(II) de bajo espín que se han caracterizado en este trabajo, lo que es probablemente un efecto de la mayor congestión estérica que reina en este complejo.

Aunque la inserción de isocianuro es un proceso muy común en Química Organometálica, la formación del complejo **23** es algo menos usual porque supone un cambio en la configuración electrónica desde alto (en **20**) a bajo espín. Es evidente que esta reacción no constituye un proceso sencillo, ya que implica, por una parte, la coordinación de hasta tres moléculas de isonitrilo al átomo de hierro, el desplazamiento del ligando piridina, y la etapa de inserción migratoria propiamente dicha, sin que los datos de que disponemos nos permitan proponer la secuencia en que tienen lugar estos pasos. Sin embargo, lo más probable es que el proceso comience con la coordinación de uno de los ligandos isocianuro al átomo de hierro, lo que probablemente favorece el cambio en la configuración electrónica del átomo central, merced al carácter aceptor  $\pi$  de dicho ligando. Es posible que este proceso constituya la etapa limitante de la velocidad de esta reacción, y que todas las etapas posteriores sean comparativamente más rápidas. Esta situación no favorece un control adecuado de la selectividad de la reacción, que continúa hasta la formación del complejo **23**, y más allá, con el desplazamiento del grupo alquilo, si la proporción de isonitrilo no se controla rigurosamente. El curso de la reacción del complejo **20** con XyINC contrasta de manera acusada con el de su análogo de Mn(II). En este último caso no tiene lugar la inserción de isonitrilo, sino que este

reactivo favorece la desproporción del producto de partida en  $\text{MnR}_2\text{Py}_2$  y  $\text{Mn}(\text{iPrBIPirr})_2(\text{NCXyl})$ . Probablemente, la diferencia se debe a la extraordinaria estabilidad de la configuración de alto espín en los complejos de Mn(II), como se evidencia en el hecho de que el aducto  $\text{Mn}(\text{iPrBIPirr})_2(\text{NCXyl})_2$  mantiene esta configuración a pesar del carácter aceptor  $\pi$  del ligando isocianuro. La mayor flexibilidad electrónica del complejo de Fe(II) permite la participación de los orbitales  $d$  en su reactividad, lo que probablemente constituya una de las claves que permitan explicar la actividad catalítica de estos derivados en polimerización de olefinas, en contraste con la incapacidad de los derivados de Mn(II) para catalizar dicha reacción.

## I.2. Parte Experimental

### I.2.1. Consideraciones generales.

La síntesis de los compuestos descritos en esta Memoria, se ha llevado a cabo bajo atmósfera de argón, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk.<sup>1</sup> Debido a la elevada reactividad que presentan los compuestos sintetizados frente al oxígeno y la humedad atmosféricas, el argón se purificó haciéndolo pasar a través de columnas de óxido de cromo/SiO<sub>2</sub> y de tamiz molecular, montadas en serie.

Los disolventes se han empleado recién destilados, anhidros y desoxigenados. La fracción de éter de petróleo utilizada presenta un punto de ebullición entre 40°C y 60°C. Los ligandos piridina-monoimina<sup>2-5</sup>, 2,5-bis(imidoil)pirrolilo<sup>6</sup>, y 2,6-bis(imino)piridina<sup>7</sup> han sido preparados según los procedimientos descritos en la bibliografía. Los reactivos de Grignard, Mg(R)Cl (R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph y CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Ph), se han sintetizado siguiendo la metodología convencional.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos se han realizado en Mikroanalytisches Labor Pascher (Alemania), en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla y en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Los espectros de IR y UV-Vis se han registrado en espectrofotómetros Bruker Vector 22, y Perkin Eler Lambda 12, respectivamente, y los de RMN en espectrómetros Bruker, modelos DPX-300, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos paramagnéticos se registraron con una demora entre pulsos de 0.1 s, empleando ventanas espectrales de 250 ppm de anchura. Al describir estos espectros, junto con los datos habituales de desplazamiento químico e intensidad de las señales se indican también las anchuras de las señales medidas a la mitad de su altura en Hz ( $\Delta\nu_{1/2}$ ).

Los estudios de difracción de rayos X han sido llevados a cabo por el Dr. Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* de Sevilla. Las medidas del momento magnético se han realizado a temperatura ambiente, en estado



sólido (Balanza Magnética de Sherwood, modelo MSB-AUTO) o por RMN en disolución (por el Método Evans),<sup>8</sup> como se indica a continuación.

### I.2.2. Medida del momento magnético.

a) *Balanza Magnética*. La balanza magnética utilizada dispone de un accesorio electrónico que facilita el cálculo de la susceptibilidad magnética por unidad de masa ( $\chi_g$ ). La muestra finamente pulverizada se introduce en un tubo de muestras de cuarzo, el cual se sitúa en la cavidad de medida la balanza. A continuación, se introducen los siguientes datos: altura (mm) y peso de la muestra (g), y la balanza suministra directamente el valor de  $\chi_g$  (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Para calcular el momento magnético efectivo, las susceptibilidades magnéticas molares se han corregido sustrayendo la contribución diamagnética, que se han estimado a partir de las constantes de Pascal.<sup>9</sup> El momento magnético efectivo,  $\mu_{\text{eff}}$ , se calcula haciendo uso de las ecuaciones 1 – 3.

$$\chi_M = \chi_g \cdot P_m \quad (1)$$

$$\chi_M(p) = \chi_M - \chi_M(d) \quad (2)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_M(p) \cdot T)^{1/2} \quad (3)$$

$P_m$  = Peso molecular (g/mol)

$\chi_g$  : Susceptibilidad magnética másica.

$\chi_M$  : Susceptibilidad magnética molar (experimental).

$\chi_M(p)$  : Componente paramagnética de la susceptibilidad.

$\chi_M(d)$  : Componente diamagnética de la susceptibilidad estimada a partir de las constantes de Pascal.

T : Temperatura del experimento (298 K)

$\mu_{\text{eff}}$  : Momento magnético efectivo, en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ).

b) *Método Evans*: Esta determinación se lleva a cabo mediante RMN. Se pesan de manera exacta entre 0.01 g y 0.02 g del compuesto y se disuelven en

0.6 ml de una mezcla benceno deuterado/hexametildixiloso en relación 100/1. La disolución resultante se pasa a un tubo de RMN que contiene un capilar sellado que contiene una muestra de la misma mezcla de disolventes. Se registra el espectro de RMN de protón y se determina la diferencia de desplazamiento químico del hexametildixiloso dentro y fuera del capilar. El valor de la susceptibilidad magnética molar se calcula por medio de la Ec. 4:

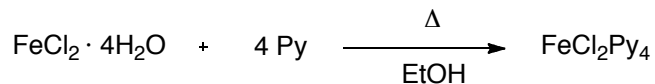
$$\chi_M(p) = (3 \Delta\delta / M) \times 10^{-9} \quad (4)$$

$\Delta\delta$  : diferencia de frecuencia (en ppm) de las señales de la referencia de hexametildisiloxano interna y externa.

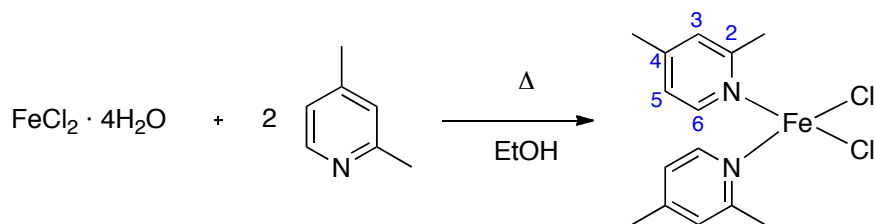
M : concentración molar del soluto paramagnético.

### I.2.3. Preparación de productos de partida.

#### Síntesis del complejo $\text{FeCl}_2\text{Py}_4$ .



Este compuesto se ha preparado por una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>10</sup> Una suspensión de 32 g (160 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de etanol, se lleva a ebullición y sobre ella se añade gota a gota, una disolución de piridina (130 ml, 1607 mmol) en 150 ml de etanol hirviente. El color inicial de la suspensión, beige, cambia a amarillo inmediatamente. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante cuatro horas. Transcurrido ese tiempo, el sólido amarillo se filtra a través de una placa porosa y se lava con una mezcla 9:1 de etanol y piridina (2 x 100 ml) y posteriormente con una mezcla 9:1 de éter dietílico y piridina (2 x 100 ml). Finalmente se seca bajo vacío. Rendimiento: 64 g, 91%.

**Síntesis del complejo  $\text{FeCl}_2\text{Lut}_2$ .**

Se suspenden 4 g (20 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de etanol previamente desoxigenado y se lleva a ebullición. A la suspensión blanquecina resultante se añade un exceso de 2,4-lutidina (21 g, 200 mmol) en 50 ml de etanol, también en ebullición. El color de la suspensión blanquecina inicial cambia a verde y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Posteriormente la suspensión resultante se centrifuga y la disolución se concentra hasta la aparición de un sólido cristalino. Se enfría a  $-20^\circ\text{C}$ , aislándose el producto en forma de pequeñas agujas de color beige que se lavan con éter dietílico (1 x 40 ml). Rdto: 5.3 g, 80%.

**Datos analíticos y espectroscópicos:**

Sólido cristalino beige, peso molecular: 341.06 g/mol.

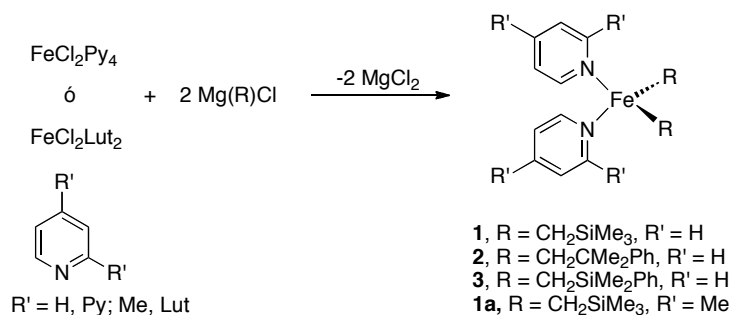
**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 121.9 (1800, 2H, H6-Lut) 47.4 (277, 2H, H3-Lut ó H5-Lut), 35.5 (198, 2H, H3-Lut ó H5-Lut), 11.4 (122, 6H,  $\text{CH}_3$  Lut), 10.5 (403, 6H,  $\text{CH}_3$  Lut).

**IR** (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1622  $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ .

**Momento magnético efectivo:** 5.4  $\mu_{\text{B}}$

**Análisis** calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{FeN}_2$ : C 49.30, H 5.32, N 10.81. Exp.: C 49.50, H 5.59, N 10.81.

### I.2.4. Preparación de los precursores alquílicos de piridina.



#### Síntesis del complejo [Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>], **1**.

Sobre una suspensión de 0.89 g (2 mmol) de FeCl<sub>2</sub>Py<sub>4</sub> en 40 ml de éter dietílico y 0.15 ml de piridina enfriada a -40°C se añaden, gota a gota, 4.2 ml (4.1 mmol) de una disolución 0.98 M de Mg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl. El color amarillo de la suspensión inicial cambia inmediatamente a rojo durante la adición. La mezcla se agita a dicha temperatura durante 30 minutos, se retira el baño frío y la agitación se continua durante 10 minutos. El disolvente se elimina parcialmente bajo presión reducida, se adicionan 40 ml de hexano y la suspensión resultante se filtra a través de celita. A continuación se lava la celita con 2 x 40 ml de hexano. La disolución de color rojo se concentra hasta la mitad del volumen inicial y se enfría -40°C. El compuesto cristaliza como un sólido, rojo que se filtra y se seca bajo vacío. Rdto: 830 mg, 50%.

#### Datos analíticos y espectroscópicos. TABLA I.

RMN de <sup>1</sup>H. TABLA II.

#### Síntesis del complejo [Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Lut)<sub>2</sub>], **1a**.

Se añaden 4 ml (3.32 mmol) de una disolución 0.82 M de Mg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl en éter dietílico sobre una suspensión de 566 mg (1.66 mmol) de FeCl<sub>2</sub>(2,4-lutidina)<sub>2</sub> y 0.15 ml de 2,4-lutidina en 20 ml de éter etílico enfriada a -70°C. La suspensión cambia inmediatamente de color beige a rojo oscuro. La mezcla de reacción se agita 30 minutos a esa temperatura y 15 minutos a 0 °C. Una vez fuera del

baño frío, se espera hasta que alcanza la temperatura ambiente y se concentra bajo presión reducida hasta la mitad del volumen inicial. Se añade hexano (40 ml), se filtra a través de celita y ésta se lava con otros 40 ml de hexano. Debido a su alta solubilidad en hexano, no ha sido posible aislar muestras sólidas de **1a**, el cual se ha caracterizado en disolución por RMN de  $^1\text{H}$ .

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 80.3 (5544, señales superpuestas, 4H, H6-Lut) 40.7 (210, 2H, H3-Lut ó H5-Lut), 29.0 (237, 2H, H3-Lut ó H5-Lut), 9.2 (192, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ) 7.6 (señal solapada, 6H,  $\text{CH}_3$  Lut), -2.7 (400, 6H,  $\text{CH}_3$ -Lut).

### Síntesis del complejo $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{Py})_2]$ , **2<sup>11</sup>**.

En la síntesis del complejo **2** se utiliza el mismo procedimiento de síntesis descrito en la bibliografía, salvo que el tiempo de reacción se limita a 30 min en lugar de 2 h. Rdto: 85%.

Datos analíticos y espectroscópicos. TABLA I.

RMN de  $^1\text{H}$ . TABLA II.

### Síntesis del complejo $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{Py})_2]$ , **3**.

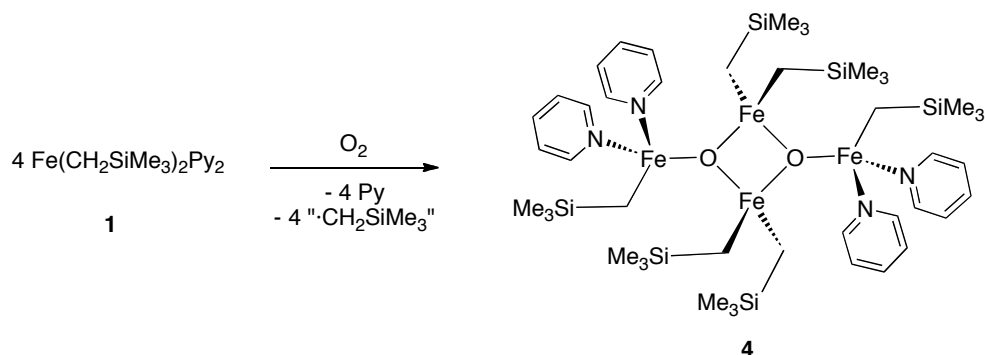
Sobre una suspensión de 0.89 g (2 mmoles) de  $\text{FeCl}_2\text{Py}_4$  en 40 ml de éter dietílico y 0.15 ml de piridina enfriada a  $-40^\circ\text{C}$  se añaden 7 ml (4 mmol) de una disolución 0.58 M de  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Cl}$  en éter dietílico. El color amarillo de la suspensión cambia inmediatamente a rojo. La mezcla se agita a dicha temperatura durante 30 minutos, se retira el baño frío y la agitación se continua durante 10 minutos. El disolvente se elimina parcialmente bajo presión reducida, se adicionan 40 ml de hexano y la suspensión resultante se filtra a través de celita. A continuación ésta se lava con 2 x 40 ml de hexano. La disolución de color rojo resultante, se concentra hasta observar la aparición de pequeños cristales y se enfría  $-20^\circ\text{C}$ . Después de 24h se observa la aparición de cristales de color rojo que se separan

y se lavan con hexano en frío (1 x 10 ml) que se secan bajo vacío. Rdto: 200 mg, 20%.

**Datos analíticos y espectroscópicos. TABLA I.**

**RMN <sup>1</sup>H. TABLA II**

**Síntesis del complejo [Fe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-μ-(O)(Py)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 4.**



Sobre una suspensión de FeCl<sub>2</sub>Py<sub>4</sub> (0.89 g, 2 mmol) en éter dietílico (40ml) se añaden gota a gota 4.2 ml (4.1 mmol) de una disolución 0.98 M de Mg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl a -40°C. El color de la suspensión inicial cambia inmediatamente a rojo durante la adición. La mezcla se agita 10 minutos a dicha temperatura, se retira el baño y se continúa la agitación 10 minutos. Transcurrido ese tiempo se elimina parcialmente el disolvente a presión reducida y se adicionan 40 ml de hexano. La suspensión resultante se filtra a través de celita y ésta se lava con 2 x 40 ml de hexano. La disolución resultante se enfría a -80 °C y se inyectan 5ml (0.22 mmol) de O<sub>2</sub> desde una jeringa. La disolución se agita 5 minutos a dicha temperatura y 30 minutos a temperatura ambiente. Durante este tiempo el color de la disolución cambia de nuevo desde rojo a marrón. Posteriormente, la disolución se concentra hasta aproximadamente un tercio del volumen inicial y se guarda a -20°C. Pasados 15 días se observa la aparición de unos cristales de color marrón que se separan de la disolución, se lavan con hexano a -40°C y se secan bajo vacío. Rdto: 80 mg, 34 %.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA I.

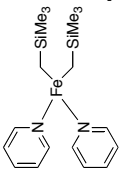
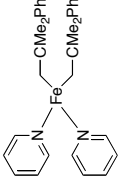
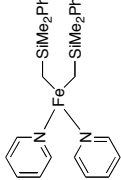
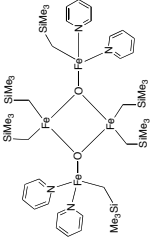
**RMN de  $^1\text{H}$ .** TABLA II.

**Espectroscopia Mossbauer:** El espectro admite dos interpretaciones alternativas ( $\delta$  y  $\Delta E_{\text{Q1}}$  en mm/s):

Señal A  $\delta$  0.76,  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.84$  (50%). Señal B:  $\delta$  0.11 (50%),  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.91$ (50%)

Señal A:  $\delta$  0.42,  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.55$  (40%). Señal B:  $\delta$  0.45,  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.24$  (60%)

TABLA I: Datos analíticos y espectroscópicos de los complejos 1, 2, 3 y 4

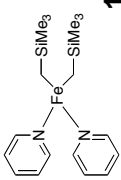
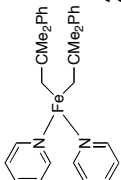
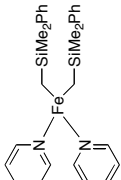
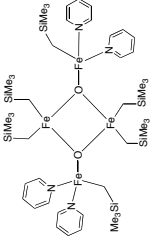
COMPUESTO	Rdto (%)	PM (g/mol)	Color	$\mu_{\text{eff}}$ (m.B) (298 K)	Análisis Elemental <sup>a</sup> C H N	IR <sup>b</sup>
 <b>1</b>	50	388.48	rojo	5.1 <sup>c</sup>	55.66 8.43 7.29 (55.65) (8.30) (7.21)	1596 $\nu$ (C=N) 1237, 867 $\nu$ (Si-C)
 <b>2</b>	78	480.46	rojo	5.2 <sup>d</sup>	74.25 7.53 5.71 (74.99) (7.55) (5.83)	1595 $\nu$ (C=N)
 <b>3</b>	20	512.61	rojo	-	-	1589 $\nu$ (C=N) 1240, 833 $\nu$ (Si-C)
 <b>4</b>	34	1067.02	marrón	1.9 <sup>c,e</sup>	47.03 7.69 5.16 (47.28) (7.75) (5.25)	1598 $\nu$ (C=N) 1236, 890 $\nu$ (Si-C)

<sup>a</sup> Valores calculados entre paréntesis. <sup>b</sup> Emulsión en Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> Método Evans. <sup>d</sup> Balanza Magnética.

<sup>e</sup> Promedio por Fe



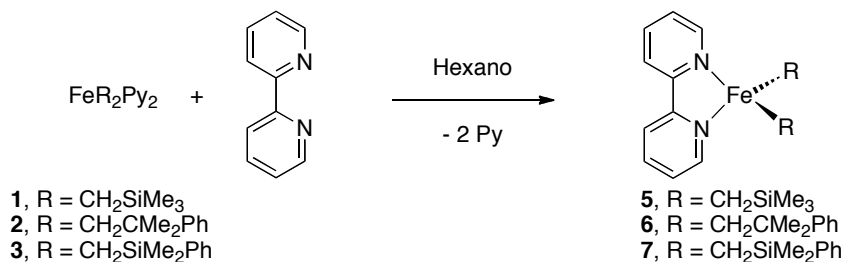
TABLA II: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos 1, 2, 3 y 4<sup>a</sup>.

COMPUESTO	H2/2'-Py	H3/3'-Py	H4-Py	-CH <sub>3</sub>	o-CH <sub>Ar</sub>	m-CH <sub>Ar</sub>	p-CH <sub>Ar</sub>
 <b>1</b>	129.9 (2463)	36.0 (245)	17.7 (98)	11.3 (193)	-	-	-
 <b>2</b>	120.0 (1350)	35.3 (174)	12.9 (117)	25.2 (462)	11.8 (350)	5.0 (42)	9.6 (352)
 <b>3</b>	(a)	27.0 (766)	13.1 (296)	11.2 (291)	9.8 (268)	8.5 (51)	6.5 (44)
 <b>4</b>	24.0 (772) ó 19.2(775)	24.0 (772) ó 19.2(775)	39.1 (964)	11.3 (215) <sup>b</sup> 0.70 (46) <sup>c</sup>	-	-	-

<sup>a</sup>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz).  $\delta$  (ppm) y  $\Delta\nu$   $\frac{1}{2}$  (Hz, entre paréntesis). <sup>b</sup>Fragmento FeR<sub>2</sub>. <sup>c</sup>Fragmento FeRPy<sub>2</sub>

### I.2.5. Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos 2,2'-bipiridilo y derivados.

#### Síntesis de complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos bipiridilo.



#### Síntesis del complejo [Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)], **5**.

Sobre una disolución de 622 mg del complejo **1** (1.6 mmol) en 40 ml de hexano, enfriada a -50°C, se añade una disolución de 250 ml del ligando 2,2'-bipiridilo (1.6 mmol) en 40 ml de hexano, gota a gota. El color de la disolución cambia de rojo a azul oscuro. Se retira el baño frío y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min, se concentra hasta la aparición de pequeños cristales y se enfría a -20 ° C. Después de 24 h, precipita un sólido microcristalino de color azul oscuro que se filtra, se lava con hexano en frío (1 x 10 ml) y se seca bajo vacío. Rdto: 350 mg, 50 %.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA III.

**RMN <sup>1</sup>H.** TABLA IV.

**Preparación de los complejos [Fe(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(bipy)], **6** y [Fe(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(bipy)<sub>2</sub>], **8**.**

Una suspensión de 500 mg (3.2 mmol) del ligando 2,2'-bipiridilo en 40 ml de hexano se añade sobre una disolución roja de 1.54 g (3.2 mmol) del complejo **2** en 40 ml de hexano, enfriada a -50°C. El color de la disolución cambia a azul oscuro. Se retira el baño frío y la mezcla de reacción se agita 30 minutos a temperatura ambiente, se concentra y se enfría a -20 °C. Después de 24 h, cristaliza un sólido de color azul marino, que se filtra y se lava con hexano frío (1 x 10 ml). Rdto: 1.100 g, 72%. Por cristalización fraccionada de **6** en hexano, se obtiene una fracción del complejo **8** en forma de cristales de color azul marino.

**Datos analíticos y espectroscópicos del complejo 6:**

Sólido de color azul marino, peso molecular: 478.45 g/mol.

IR (Nujol, 298 K, cm<sup>-1</sup>): 1579, 1558 ν(C=C, C=N).

RMN <sup>1</sup>H: TABLA V.

**Datos analíticos y espectroscópicos del complejo 8:**

Cristales de color azul marino.

Peso molecular: 500.42 g/mol.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz), δ (ppm): 9.63 (d, 2H bipy, 5.42), 9.00 (d, 1H bipy, 5.6), 7.71 (d, 1H bipy, 5.1 Hz), 7.45 (m, 2H bipy), 7.33 (d, 2H bipy, 6.8), 7.22 (d, 1H C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 7), 7.11 (d, 1H C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 7.2), 6.92 (t, 1H C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.85 (d, 1H bipy, 8.1), 6.81 (t, 2H bipy, 7.8), 6.56 (t, 1H bipy, 5.8), 6.32 (t, 1H bipy), 6.25 (m, 2H bipy), 5.88 (d, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 7.1), 3.55 (d, 2H CH<sub>2</sub>, 10.8), 2.02 (s, 3H Me), 1.32 (s, 3H Me), 0.01 (d, -CH<sub>2</sub>, 10.8).

IR (Nujol, 298 K, cm<sup>-1</sup>): 1579, 1559, 1542, 1529 ν(C=C, C=N).

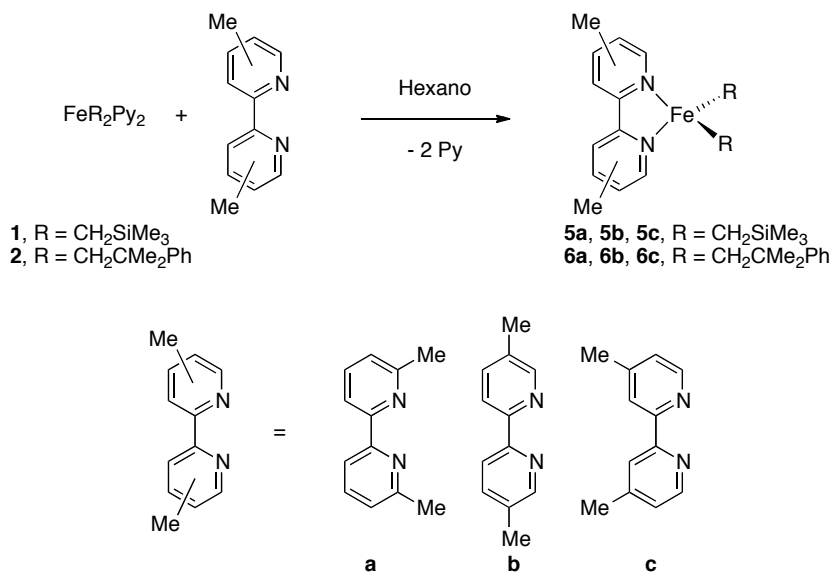
**Análisis** calculado para C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>FeN<sub>4</sub>: C 72.00, H 5.64, N 11.20. Experimental: C 71.84, H 5.46, N 10.82.

**Síntesis del complejo  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{bipy})]$ , 7.**

Sobre una disolución de 390 mg (0.76 mmol) del complejo **3** en 30ml de hexano enfriada a  $-50^\circ\text{C}$ , se añade gota a gota a una suspensión de 120 mg (0.76 mmol) del ligando 2,2'-bipiridilo en 40 ml de hexano. El color de la disolución roja inicial vira a azul oscuro. Se retira el baño frío y la mezcla se agita durante 30 min a temperatura ambiente, se concentra y se enfría a  $-20^\circ\text{C}$ . Después de 2 días, se observa la precipitación de un sólido de color azul marino que se filtra y se lava con hexano en frío (1 x 10 ml). Rdto: 47mg, 12 %.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA III

**RMN  $^1\text{H}$ .** TABLA V.

**Síntesis de alquilos de Fe(II) con ligandos bipyridilo metilados.****Síntesis de los complejos 5a-c.**

Sobre una disolución de 1.01 g (2.6 mmol) del complejo **1** en 30 ml de hexano enfriada a  $-40^\circ\text{C}$ , se añaden gota a gota una disolución de 480 mg (2.6 mmol) del ligando 6-6'-dimetil-2,2'-bipiridilo (ligando **a**) en 40 ml de hexano. El

color de la disolución roja inicial cambia a azul durante la adición. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora, se concentra hasta la aparición de pequeños cristales y se enfría a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Pasadas 24 h, precipita un sólido microcristalino de color azul oscuro que se filtra, se lava con hexano en frío (1x 10ml) y se seca bajo vacío. Rdto: 602 mg, 58%. Los complejos **5b** y **5c** se preparan de manera similar, pero debido a la insolubilidad de los bipyridilos **b** y **c**, estos se adicionan disueltos en éter dietílico en lugar de hexano. Rtos, **5b**: 583 (50 %); **5c**: 431 mg, 44%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA III.

**RMN  $^1\text{H}$ .** TABLA IV.

#### **Síntesis del complejo 6a.**

Sobre una disolución de 768 mg (1.6 mmol) del complejo **2** en 40 ml de hexano enfriada a  $-50^{\circ}$ , se añade gota a gota una disolución de 295 mg (1.6 mmol) del ligando 6-6'-dimetil-2,2'-bipyridilo (ligando **a**) en 15ml de hexano. El color inicial de la disolución, rojo, cambia a verde azulado durante la adición. Después de agitar 5 minutos a esta temperatura y 30 minutos a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra a presión reducida hasta aproximadamente un tercio del volumen inicial y se mantiene a  $-20^{\circ}\text{C}$ . A las 48 h precipita el complejo como un sólido de color verde azulado que se filtra de la disolución y se seca bajo vacío. Rdto: 462mg, 57%. El producto se recristaliza desde una mezcla de éter-hexano a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**Datos analíticos y espectroscópicos:**

Cristales de color verde azulado, peso molecular: 506.50 g/mol

**RMN de  $^1\text{H}$ .** TABLA IV.

**IR** (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1598,1573  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

**Momento magnético efectivo** (Método Evans):  $4.4 \mu_{\text{B}}$

**Preparación de los complejos 6b y 8b.**

Sobre una disolución de 287 mg (0.6 mmol) del complejo **2** en 15 ml de éter dietílico se adiciona gota a gota y a temperatura ambiente una disolución de 110 mg (0.6 mmol) del ligando 5-5'-dimetil-2,2'-bipiridilo (ligando **b**) en 10 ml de éter dietílico. El color de la disolución cambia de rojo a verde durante la adición. La mezcla se agita durante 1 h a dicha temperatura, y después se concentra bajo presión reducida hasta aproximadamente la mitad del volumen inicial. Rdto: 135 mg, 45%. La cristalización fraccionada de esta muestra desde una mezcla de hexano y éter dietílico, permitió aislar una pequeña cantidad de cristales del complejo metalacíclico **8b**, cuya estructura se ha establecido por difracción de rayos X.

**Datos analíticos y espectroscópicos del complejo 6b.**

Cristales de color verde azulado, peso molecular: 506.50 g/mol

**RMN** de  $^1\text{H}$ . TABLA V.

**IR** (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1598, 1574  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

**Momento magnético efectivo** (Método Evans): 4.3  $\mu_{\text{B}}$

**Síntesis del complejo 6c.**

Se añade gota a gota y a temperatura ambiente una disolución incolora de 42 mg (0.23 mmol) del ligando 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridilo (ligando **c**) en 10 ml de tolueno sobre una disolución roja de 110mg (0.23 mmol) del complejo **4** en 20 ml de tolueno. El color de la disolución cambia inmediatamente a verde durante la adición. Se agita 1 h a temperatura ambiente, la disolución se concentra y se enfría a  $-20^\circ\text{C}$ . Después de 4 semanas, se filtra el sólido que se ha separado, se lava con tolueno a  $-40^\circ\text{C}$  y se seca bajo vacío. Rdto: 50 mg, 43%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.**

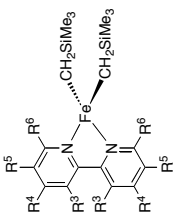
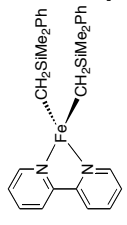
Cristales de color verde azulado, peso molecular: 506.50 g/mol

**RMN** de  $^1\text{H}$ . TABLA V.

**IR** (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1594, 1553  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

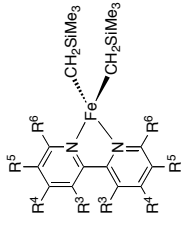
**Momento magnético efectivo** (Método Evans): 4.2  $\mu_{\text{B}}$ .

TABLA III. Datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos 5, 5a-c y 7.

	Rdto (%)	PM (g/mol)	Color	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ ) <sup>a</sup>	Análisis Elemental <sup>b</sup> C H N	IR <sup>c</sup>
<b>5</b> , R <sup>3-6</sup> =H	50	386.46	Azul	5.4	55.56 7.57 7.30 (55.94)(7.82) (7.25)	1579, 1558 $\nu$ (C=N,C=C) 1244, 862 $\nu$ (Si-C)
<b>5a</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H, R <sup>6</sup> =Me	58	414.51	Azul	5.5	57.36 8.21 6.76. (57.95) (8.27) (6.76)	1599, 1577 $\nu$ (C=N,C=C) 1235, 861 $\nu$ (Si-C)
<b>5b</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>6</sup> =H, R <sup>5</sup> =Me	50	414.51	Azul	5.5	-	1602, 1570 $\nu$ (C=N,C=C) 1238,851 $\nu$ (Si-C)
<b>5c</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>5</sup> =R <sup>6</sup> =H R <sup>4</sup> =Me	44	414.51	Azul	5.5	-	1612, 1555 $\nu$ (C=N,C=C) 1238, 857 $\nu$ (Si-C)
	12	510.60	Azul	-	-	1579,1558 $\nu$ (C=N,C=C)

<sup>a</sup>Determinado con Balanza Magnética. <sup>b</sup> Valores calculados entre paréntesis. <sup>c</sup>Emulsión en Nujol, 298 K, cm<sup>-1</sup>.

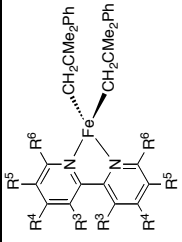
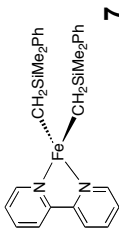
TABLA IV: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **5**, **5a-c**<sup>a</sup>.

	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	-CH <sub>3</sub>
<b>5</b> , R <sup>3-6</sup> =H	77.1 (89)	-57.4 (105)	53.1 (167)	b	10.0 (195)
<b>5a</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H, R <sup>6</sup> =CH <sub>3</sub>	73.2 (111)	-53.3 (104)	53.9 (136)	-24.9 (870) (Me)	12.2 (178)
<b>5b</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>6</sup> =H, R <sup>5</sup> =Me	76.8 (113)	-53.6 (112)	-18.2 (81) (Me)	b	10.2 (192)
<b>5c</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>5</sup> =R <sup>6</sup> =H, R <sup>4</sup> =Me	71.4 (132)	64.1 (78) (Me)	51.4 (151)	b	10.0 (216)

<sup>a</sup>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz).  $\delta$ (ppm) y  $\Delta\nu$   $\frac{1}{2}$  (Hz) entre paréntesis. <sup>b</sup> No observada.

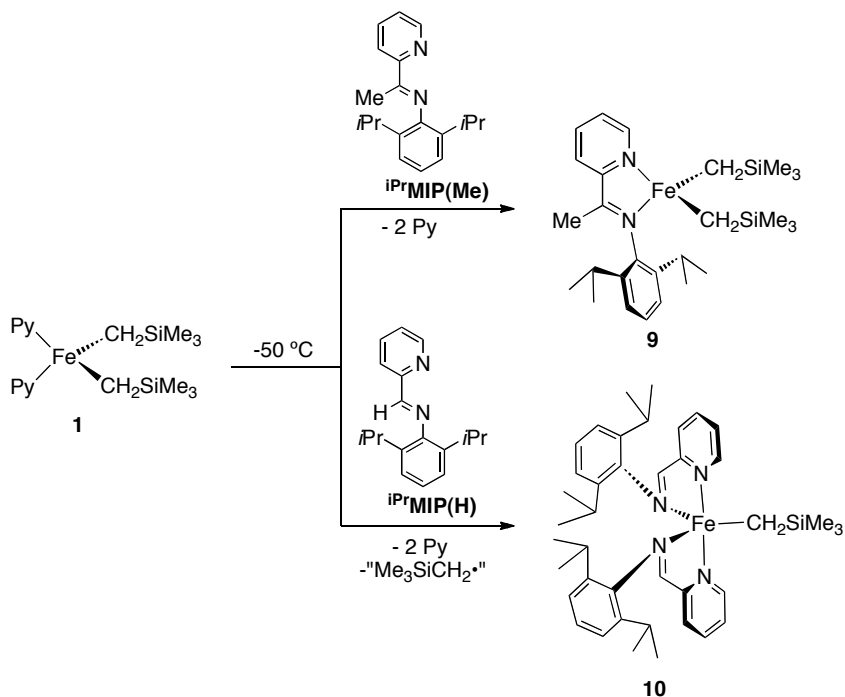


TABLA V: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **6**, **6a-c** y **7**<sup>a</sup>.

	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>R<sup>4</sup></b>	<b>R<sup>5</sup></b>	<b>R<sup>6</sup></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>p-Ph</b>	<b>o,m-Ph</b>	<b>o,m-Ph</b>
<b>6</b> , R <sup>3-6</sup> =H	82.2 (67)	-68.8 (55)	52.4 (1001)	b	25.9 (348)	2.9 (24)	9.0 (345)	4.9 (39)
<b>6a</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H, R <sup>6</sup> =CH <sub>3</sub>	73.7 (56)	-65.2 (59)	52.1 (82)	-16.0 (1005)(Me)	25.8 (303)	3.9 (23)	13.6 (236)	1.5 (10)
<b>6b</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>6</sup> =H, R <sup>5</sup> =CH <sub>3</sub>	81.4 (78)	-63.3 (83)	-19.9 (52) (Me)	b	27.9 (344)	3.4 (50)	9.6 (278)	2.2 (31)
<b>6c</b> , R <sup>3</sup> =R <sup>5</sup> =R <sup>6</sup> =H R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub>	75.7 (96)	74.8 (49) (Me)	51.2 (122)	b	25.7 (430)	3.1 (39)	9.6 (414)	4.9 (57)
	76.7 (103)	-54.0 (91)	52.0 (120)	b	11.2 (252)	5.3 (50)	8.7 y 8.5 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K, 300 MHz).  $\delta$ (ppm) y  $\Delta\nu$   $\frac{1}{2}$  (Hz) entre paréntesis. <sup>b</sup>No observable. <sup>c</sup>Señales solapadas

### I.2.6. Síntesis de derivados alquílicos de Fe(II) con ligandos 2-iminopiridina (MIP).



#### Síntesis del complejo 9.

Una suspensión de 452 mg (1.6 mmol) del ligando  $iPrMIP(Me)$  [2-(2,6- $iPr_2$ - $C_6H_3N=CMe$ ) $C_5H_3N$ ] en 30 ml de hexano se añade gota a gota sobre una disolución de 622 mg (1.8 mmol) del complejo 3 en 30ml de hexano enfriada a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . El color de la disolución cambia de rojo a morado durante la adición. Pasados 30 min a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Tras 48 h, se observa la formación de cristales de color azul oscuro del producto, que se filtran de la disolución, se lavan con 10 ml de hexano a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  y se secan bajo vacío. Rdto: 430 mg, 53%.

#### Datos analíticos y espectroscópicos.

Sólido de color azul, peso molecular 510.88 g/mol.

IR (nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1588, 1553,  $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$ ; 1234, 849  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ .

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 99.1 (170, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 84.9 (130, 1H, H-Py), 78.8 (135, 1H, H-Py), 51.1(1350, 1H, H-Py), 11.0 (200, 18H, - $\text{SiMe}_3$ ), 5.3 (76, 2H,  $m\text{-CH}_{\text{ar}}$ ), 3.8 (85, 6H,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), -0.5 (152, 6H,  $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$ ), -17.9 (70, 1H, H-Ph), -48.0 (107, 1H, H-Py).

**Momento magnético** (Balanza Magnética): 5.0  $\mu\text{B}$ .

### Síntesis del complejo 10.

Sobre una disolución de 622 mg del complejo 1 (1.8 mmol) enfriada a  $-70^\circ\text{C}$ , se añade una suspensión de 852 mg (3.2 mmol) del ligando  $^i\text{PrMIP(H)}$  [2-(2,6- $i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N=CH})\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ] en 30 ml de hexano. El color de la disolución rojo inicial cambia a azul durante la adición. Tras concentrar la disolución bajo presión reducida y enfriarla a  $-20^\circ\text{C}$  durante varios días, se aislan unos cristales de color azul del complejo 9. Rdto: 600 mg, 55 %.

### Datos analíticos y espectroscópicos.

Sólido azul, peso molecular 675.88

**IR** (nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1666, 1587, 1529  $\nu(\text{C=N, C=C})$ ; 1236, 843  $\nu(\text{Si-C})$ .

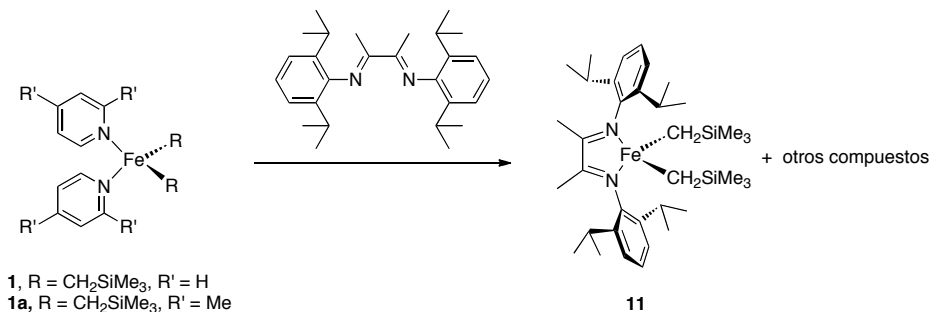
**RMN  $^1\text{H}$** : ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 47.1 (1000, 2H,  $\text{N=CH}$ ); 25.3 (360, 2H, Py 6-H); 5.0 (55, 2H), 3.3 (40, 2H), 2.2 (señal solapada, 6H,  $\text{CHMeMe}$ ); 2.0 (señal solapada, 6H,  $\text{CHMeMe}$ ), 0.5 (señal solapada, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.3 (120, 6H,  $\text{CHMeMe}$ ), -1.3 (120, 6H,  $\text{CHMeMe}$ ). No se han encontrado 5 señales de intensidad 2H, probablemente ocultas en la región 5 a -1 ppm.

**Momento magnético** (Balanza Magnética): 1.7  $\mu\text{B}$ .

**Análisis** Calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{FeN}_4\text{Si}$ : C, 71.09; H, 8.20; N, 8.29. Experimental, C, 70.93; H, 8.43; N, 8.22.

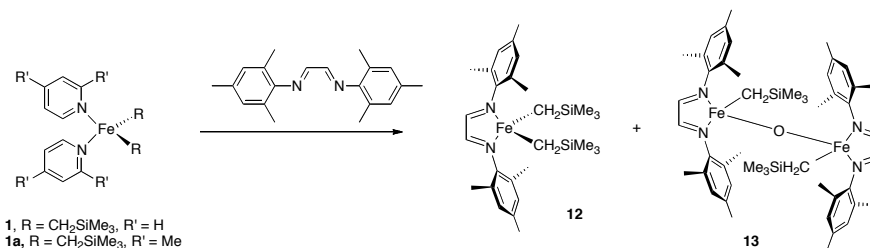
### I.2.7. Reacción de los complejos precursores alquílicos **1** y **1a** con ligandos $\alpha$ -diimina.

Estudio de la reacción del ligando *N,N'*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,3-dimetildiaza-1,3-butadieno con los complejos precursores **1** y **1a**. Observación del complejo **11**.



Se prepararon disoluciones del **1** o del complejo **1a** en hexano (este último se generó *in situ*, como se indica a continuación) y se hicieron reaccionar con cantidades equimolares del ligando  $\alpha$ -diimina. El espectro de RMN obtenido a partir de una alícuota de la mezcla de reacción indica la formación de una mezcla de complejos paramagnéticos, varias de las señales coinciden con las que se citan en la bibliografía para el complejo **11**. Los intentos de aislar los productos de la reacción no tuvieron éxito.

**Estudio de la reacción del ligando *N,N'*-dimesitildiaza-1,3-butadieno con los complejos precursores **1** y **1a**. Compuestos **12** y **13**.**



*A) A partir del complejo precursor **1***: Sobre una disolución de 622 mg (1.8 mmol) del complejo **1** en 30 ml de hexano, se añade gota a gota a -40°C una suspensión de 490 mg (1.6 mmol) del ligando diimina *N,N'*-dimesitildiazabutadieno en 80 ml de hexano. El color de la disolución rojo inicial cambia a marrón durante la adición. Se agita 30 minutos a temperatura ambiente y la mezcla se concentra y se enfría a -20°C. Transcurridas 48 horas, se observa la precipitación de unos cristales de color amarillo que se separan de la disolución, se lavan y se secan bajo vacío. Dichos cristales corresponden al ligando libre (275 mg, aproximadamente 50% de recuperación). Se prepara una muestra de RMN a partir de una alícuota de las aguas madre. Su espectro de <sup>1</sup>H muestra una mezcla de dos especies, **12** y **13**, en las que predomina el primero aunque en proporciones que varían de un experimento a otro. Tras concentrar la disolución y dejar enfriar durante 5 días a -20 °C se observa la precipitación unos cristales de color marrón del producto **13** que se separan de la disolución por filtración, se lavan con hexano a -40°C (1x 10ml) y se secan bajo vacío. Rdto: 80 mg, 6%.

*B) A partir del precursor **1a***: Se añaden 4 ml (3.32 mmol) de una disolución 0.82 M de Mg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl en éter dietílico sobre una suspensión de 566 mg (1.66 mmol) de FeCl<sub>2</sub>(2,4-lutidina)<sub>2</sub> en 20 ml de éter etílico enfriada a -70°C. El color beige de la suspensión inicial cambia inmediatamente a rojo oscuro. La mezcla de reacción se agita 30 minutos a esa temperatura y 15 minutos a 0°C. Una vez fuera del baño frío, se espera hasta que alcanza la temperatura ambiente y se concentra a pre-

sión reducida hasta la mitad del volumen inicial. Se añade hexano (40 ml), se filtra a través de celita y ésta se lava con otros 40 ml de hexano. Posteriormente, se añaden gota a gota a - 40°C una suspensión de 490 mg (1.6 mmol) del ligando <sup>MeS</sup> $\alpha$ -DIM(H) en 80 ml de hexano. El espectro de RMN de <sup>1</sup>H de una alícuota de la reacción indica la formación de los complejos **12** y **13**.

C) *Reacciones en presencia de humedad y de oxígeno.* El procedimiento A se repitió en dos experimentos diferentes, en los que la disolución del complejo **1** se enfrió a -70 °C y se trató con una cantidad equimolecular de agua (como disolución 1 M en THF) o de O<sub>2</sub> (gas, medido con una jeringa), inmediatamente antes de añadir el ligando. Se procede del mismo modo que se describe en el procedimiento A. En el espectro de la reacción tratada con oxígeno se observó que el complejo **13** pasa a ser el producto principal de la reacción, pero no así en la mezcla tratada con agua.

**Datos espectroscópicos del complejo 12:**

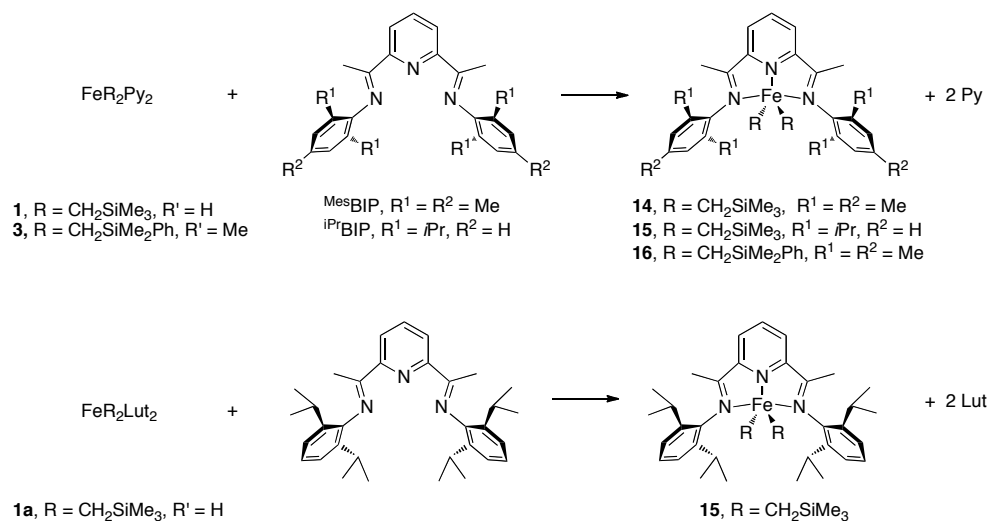
**RMN <sup>1</sup>H** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 23.7 (22, 8H, *p*-Me), 21.0 (410, 4H, *o*-Me), 14.5 (260, 18H, -SiMe<sub>3</sub>), 3.7 (90, 4H, *m*-H).

**Datos analíticos y espectroscópicos del complejo 13:**

Sólido de color marrón, peso molecular: 886.96 g/mol.

**RMN <sup>1</sup>H** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 304.1 (170), -6.4 (30, 6H, *p*-Me), -12.2 (35, 6H, *p*-Me), -14.2 (70, 18H, -SiMe<sub>3</sub>).

### I.2.8. Síntesis de complejos dialquílicos de Fe (II) con ligandos 2,6-bis(imino)piridina (BIP).



#### Síntesis del complejo 14.<sup>11</sup>

El complejo 14 se prepara siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía por nuestro grupo de investigación. Sobre una disolución de 622mg (1.6mmol) del complejo 1 en 30ml de hexano a -50 °C, se añade gota a gota una suspensión de 636 mg (1.6mmol) del ligando <sup>mes</sup>BIP en 40ml de hexano. El color de la disolución rojo inicial cambia a morado durante la adición. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min, se concentra hasta la aparición de pequeños cristales y se guarda a -20°C. Al día siguiente, se observa la aparición de un sólido precipitado de color morado que se filtra, se lava con hexano en frío (1x10ml) y se seca a vacío. Rdto: 652mg, 65%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA VI.

**RMN de <sup>1</sup>H.** TABLA VII.

**Síntesis del complejo 15.**<sup>12</sup>

A) *A partir del complejo 1.* Se sigue un procedimiento análogo al seguido para el complejo **14**. En este caso se añaden 963 mg (2 mmol) de ligando en 40 ml de hexano sobre 577 mg (2 mmol) del complejo **3** en 30ml de hexano. Rdto: 980 mg, 70 %.

B) *A partir del complejo 1a.* Se añaden 4 ml (3.32 mmol) de una disolución 0.82 M de Mg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl en éter dietílico sobre una suspensión de 566 mg (1.66 mmol) de FeCl<sub>2</sub>(2,4-lutidina)<sub>2</sub> en 20 ml de éter etílico enfriada a -70°C. El color beige de la suspensión cambia inmediatamente a rojo oscuro inmediatamente tras la adición. La mezcla de reacción se agita 30 minutos a esa temperatura y 15 minutos a 0°C. Una vez fuera del baño frío, se espera hasta que alcanza la temperatura ambiente y se concentra a presión reducida hasta la mitad del volumen inicial. Se añade hexano (40 ml), se filtra a través de celita y ésta se lava con otros 40 ml de hexano. Tras enfriar la mezcla a -70°C, se añade una suspensión de 637 mg (1.3 mmol) del ligando <sup>iPr</sup>BIP [2,6-(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CMe)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N] en 40 ml de hexano. El color de la disolución rojo oscuro inicial cambia a morado, se agita a temperatura ambiente 30 min, se concentra y se enfría a -20°C. Después de 16 h, se observa la aparición de un sólido de color gris que se filtra, se lava con hexano (20 ml) a -20°C y se seca bajo vacío. Rdto: 650 mg, 46%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA VI.

**RMN de <sup>1</sup>H.** TABLA VII.

**Síntesis del complejo 16.**

Para preparar este complejo se sigue un procedimiento análogo al que se describe para el complejo **14**, partiendo en este caso del precursor dialquílico **3**. Rdto: 262 mg, 50%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.** TABLA VI.

**RMN de <sup>1</sup>H.** TABLA VII.



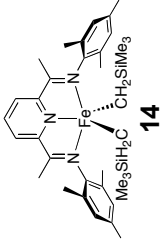
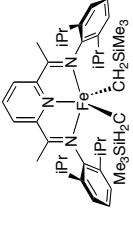
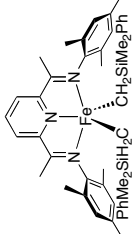
**Reacción del complejo 2 con el ligando <sup>i</sup>PrBIP.**

Una disolución del complejo **2** en THF, se generó *in situ* tratando una suspensión de FeCl<sub>2</sub>Py<sub>4</sub> (39 mg, 0.19 mmol) en este disolvente con 2.1 equivs de Mg(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)(Cl) (0.4 ml, disolución 0.88 M en Et<sub>2</sub>O) a -78 °C, y agitando la mezcla 20 min a la temperatura ambiente. Esta disolución se transfirió sobre una disolución del ligando <sup>i</sup>PrBIP (150 mg, 0.31 mmol) en 40 ml de THF, que se agita a -40 °C en una ampolla de vidrio provista de válvula Young de teflón. El color de la mezcla cambia desde púrpura a marrón oscuro. Se cierra la ampolla y, tras 10 minutos, se retira el baño refrigerante y se continúa agitando la mezcla a la temperatura ambiente durante 3 h, en cuyo transcurso el color de la mezcla cambia a rojo. Se añaden 5 ml de MeOH seco, con lo que la tonalidad de la mezcla se aclara gradualmente hasta hacerse anaranjado. Se filtra dos veces a través de celita y el filtrado se evapora a sequedad, dejando un residuo anaranjado, cuyo espectro de RMN indica que se trata de del compuesto **17**,<sup>13</sup> conteniendo una pequeña cantidad (aprox. 5 %) de <sup>i</sup>PrBIP. Rdto: 175 mg, 92 %.

**Termólisis del complejo 15.**

Una disolución del complejo **15** (9 mg, 12.6 μmol) en 0.7 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> en un tubo de RMN con cierre de teflón se calentó a 50 °C en un tubo de muestras de RMN provisto de cierre hermético de teflón durante 14 h. Tras añadir metanol seco (0.1 ml), la mezcla se llevó a sequedad, y el residuo se extrajo con hexano. La suspensión resultante se filtra, se evapora y se disuelve en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. El espectro de RMN indica la presencia de <sup>i</sup>PrBIP, y de los compuestos **18** y **19**<sup>13</sup> en proporción 7:1:2 respectivamente.

TABLA VI: Datos analíticos y espectroscópicos de los complejos 14, 15 y 16

COMPUESTO	Rdto (%)	PM (g/mol)	Color	$\mu_{\text{eff}}$ (m.B) <sup>a</sup>	Análisis Elemental <sup>b</sup> C H N	IR <sup>c</sup>
 14	65	627.83	Morado	5.2	66.50 8.10 6.70 (66.96) (8.51) (6.69)	1647 $\nu(\text{C}=\text{C})$
 15	70	711.99	Morado	4.9	69.05 9.02 5.9 (69.16) (9.20) (5.90)	1641, 1577 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$ 1234, 842 $\nu(\text{Si}-\text{C})$
 16	50	751.97	Morado	4.6	-	1644, 1577 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$ 1234, 853 $\nu(\text{Si}-\text{C})$

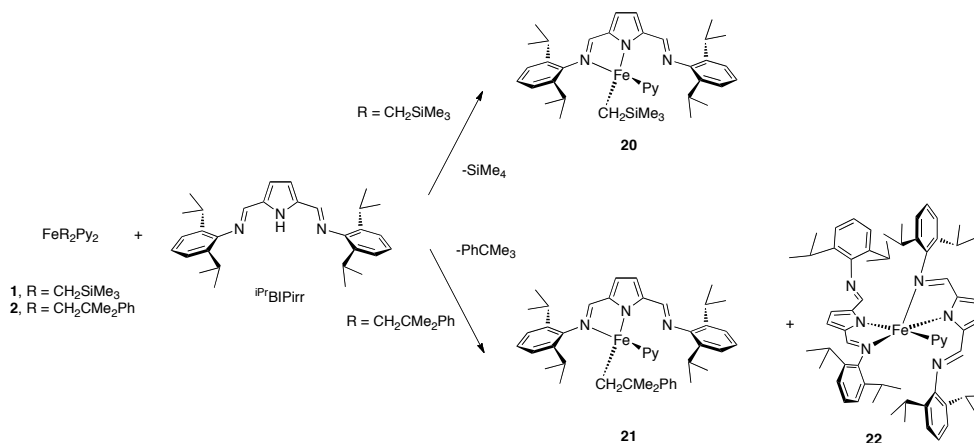
<sup>a</sup> Determinado con Balanza Magnética. <sup>b</sup> Valores calculados entre paréntesis. <sup>c</sup> Emulsión en Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ .

TABLA VII. Datos de RMN  $^1\text{H}$  de los complejos 14, 15 y 16<sup>a</sup>

COMPLEJO	H4 -Py	H3/3' -Py	o-Arilo	m- CH <sub>Arilo</sub>	p- Arilo	Si-R	CH <sub>3</sub> CN
<p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	283.1 (656)	57.6 (192)	23.2 (CH <sub>3</sub> ) (836)	12.1 (a)	29.4 (36)	11.7 (412)	-148.3 (460)
<p style="text-align: center;"><b>15</b></p>	277.0 (790)	64.0 (241)	14.8 (282) CHMe <sub>2</sub> 4.1(251) CHMeMe -2.7 (292) CHMeMe	12.0 (260)	-16.1 (89)	13.1 (322)	-148.9 (396)
<p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	276.2 (573)	56.5 (179)	22.5 (CH <sub>3</sub> ) (672)	12.3 (171)	29.1 (50)	11.0 (78) H <sub>m</sub> ó H <sub>p</sub> (Ph) 8.6 (185) Si-Me 8.5 (55) H <sub>p</sub> Ph 6.9 Si-Me <sup>b</sup> 5.2 (56) H <sub>o</sub> ó H <sub>m</sub> (Ph)	-145.3 (390)

<sup>a</sup>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz).  $\delta$ (ppm) v  $\Delta$ v<sub>v</sub> (Hz) entre paréntesis. <sup>b</sup>Señal solapada.

### I.2.9. Complejos alquílicos de Fe(II) con ligandos 2,5-bis(imidoil)pirrolilo (BI-Pirr).



#### Síntesis del complejo 20.

Una suspensión de 1.5 g (3.6 mmol) del ligando  $\text{iPr-BIPirr}$  en 60 ml de hexano se adiciona gota a gota a temperatura ambiente a una disolución de 1.6 g (3.6 mmol) del complejo 1 en 30 ml de hexano. Durante la adición se observa un cambio de color en la disolución desde rojo a naranja. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente, se elimina parcialmente el disolvente hasta la mitad del volumen inicial y se mantiene a  $-20^\circ\text{C}$ . Pasadas 24 h se observa la aparición de un sólido microcristalino de color anaranjado que se separa por filtración de la disolución, se lava con hexano a  $-30^\circ\text{C}$  y se seca bajo vacío. Rdto: 1.4 g, 60%.

El compuesto se recristaliza desde una mezcla hexano-éter dietílico a  $-20^\circ\text{C}$ . Al cabo de 3 días se forman cristales del mismo color que se separan por filtración, se lavan con hexano (1x 5 ml) a  $-40^\circ\text{C}$  y se secan bajo vacío.

#### Datos analíticos y espectroscópicos.

Sólido cristalino de color anaranjado, peso molecular: 662.80 g/mol.

IR (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1623, 1594, 1575  $\nu$  (C=N, C=C) ; 1251, 886  $\nu$  (Si-C).

Análisis calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{FeN}_4\text{Si}$ : C 70.67, H 8.21, N 8.45. Experimental: C 70.37, H 8.77, N 8.10.

Momento magnético efectivo. Medido con balanza magnética:  $4.0 \mu_B$

**RMN de  $^1\text{H}$**  (tolueno- $d_8$ , 243 K, 400 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 147.2 (635, 1H); 124.5 (571, 2H); 80.2 (236, 1H), 61.7 (671, 1H, *posible impureza*); 47.8 (150, 1H); 47.3 (184, 1H); 29.9 (107, 1H); 22.5 (79, 1H); 20.0 (71, 1H); 13.6 (47, 1H); 10.5 (83, 3H); 9.3 (18, 2H); 8.5 (21, 1H); 6.5 (67, 2H); 5.9 (46, 6H); 5.0 (90, 9H); 2.3 (90, 3H); 1.8 (75, 3H); 0.0 (37, 6H); -2.4 (24, 2H); -7.3 (108, 3H); -9.4 (58, 1H); -12.8 (124, 1H).

#### **Reacción del complejo 2 con $\text{H}^{\text{Pr}}\text{BIPirr}$ . Compuestos 21 y 22.**

Sobre una disolución de 768 mg (1.6 mmol) del complejo 2 en 30ml de hexano, se añade gota a gota y a temperatura ambiente 705 mg (1.6 mmol) del ligando 2,5-bis(imidoil)pirrolilo en 50 ml de hexano. El color púrpura característico de la disolución inicial cambia a naranja durante la adición. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a dicha temperatura y se elimina parcialmente el disolvente, hasta aproximadamente 30 ml, se añaden 5 ml de éter y se mantiene a  $-20^\circ\text{C}$ . Pasados 5 días, se observa la cristalización de un sólido. El sólido se filtró de la disolución y se lava con hexano a  $-40^\circ\text{C}$  (1 x 5 ml). Su espectro de RMN muestra que se trata de una mezcla de productos (complejos **21** y **22**) que no se han podido separar. La estructura del complejo **22** fue determinada a partir de un monocristal seleccionado de la mezcla de ambos productos.

#### **Datos analíticos y espectroscópicos del complejo 21.**

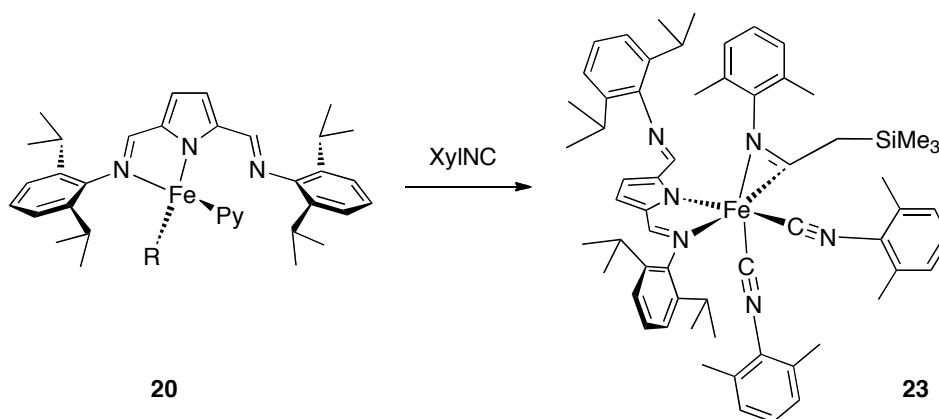
Sólido de color naranja-rojizo, Peso Molecular: 694.77 g/mol.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (tolueno- $d_8$ , 243 K, 400 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 202.5 (2908, 3H); 158.2 (664, 3H); 68.0 (942, 6H); 45.6 (574, 1H); 35.7 (360, 3H); 24.7 (305, 1H); 4.8 (411, 12H); -1.85 (86, 3H); -9.6 (269, 6H); -10.8 (166, 3H); -15.6 (328, 6H); -39.3 (1094, 1H). Algunas de las señales solapan con las del otro complejo presente en la muestra.

**Datos analíticos y espectroscópicos del complejo 22.**

Cristales de color naranja, peso molecular: 1016.23 g/mol.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (tolueno- $d_8$ , 243 K, 400 MHz),  $\delta$  (ppm),  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz): 142.2 (460, 1H); 119.8 (281, 2H); 78.3 (105, 1H); 61.3 (565, 1H); 46.7 (72, 1H); 46.1 (79, 1H); 29.3 (67, 1H); 21.9 (46, 1H); 19.4 (36, 1H); 13.2 (32, 1H); 10.0 (61.2, 3H); 9.2 (16, 2H); 8.4 (19, 1H); 5.8 (114, 2H); 5.6 (51, 6H); 0.0 (31, 6H); -2.3 (22, 2H); -6.8 (63, 3H); -9.0 (37, 1H); -11.9 (64, 1H). Algunas de las señales solapan con las del otro complejo presente en la muestra.

**Reacción del complejo 26 con 2,6-dimetilfenilisocianuro.**

Sobre una disolución de 198 mg (0.3 mmol) del complejo **20** en 15 ml de hexano, se añaden, gota a gota y a temperatura ambiente, una disolución de 40 mg (0.3 mmol) de 2,6-dimetilfenilisocianuro en 5 ml de hexano. El color anaranjado de la disolución cambia a un tono más rojizo. La mezcla se agita durante 2 horas a dicha temperatura. El disolvente se elimina parcialmente hasta la aparición de un sólido cristalino por las paredes y la disolución se enfría a  $-20^\circ\text{C}$ . A los 4 días se separan los cristales del color de la disolución, que se lavan con hexano a  $-40^\circ\text{C}$  (1x10 ml) y se secan bajo vacío. Rdto: 78 mg, 78%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.**

Cristales de color naranja, peso molecular: 995.21 g/mol.

**IR** (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2074, 1990  $\nu(\text{C}\equiv\text{NXy})$ , 1624  $\nu(\text{C}(\text{R})=\text{NAr})$ ; 1320, 1275, 852  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ .

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K, 300 MHz),  $\delta$  (ppm): 0.05 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.66 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , 3H,  $\text{CHMeMe}$ ) 0.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$ , 3H,  $\text{CHMeMe}$ ); 0.88 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$ , 3H,  $\text{CHMeMe}$ ); 0.98 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , 3H,  $\text{CHMeMe}$ ); 1.03 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$ , 3H,  $\text{CHMeMe}$ ); 1.49 (s, 3H, *o*-Me iminoacilo); 1.84 (s, 3H, *o*-Me iminoacilo); 1.89 (s, 6H, *o,o'*-Me XyNC); 2.06 (s, 6H, *o,o'*-Me XyNC); 2.13 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}}=14.3$ ,  $\text{CHH}$ ); 2.31 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}}=14.3$ ,  $\text{CHH}$ ); 3.21 (Hept, 1H  $^2J_{\text{HH}}=6.4$ ,  $\text{CHMe}_2$ ); 3.34 (Hept ancho, 2H,  $^2J_{\text{HH}}\approx 6$ ,  $\text{CHMe}_2$ ); 3.83 (Hept, 1H  $^2J_{\text{HH}}=6.5$ ,  $\text{CHMe}_2$ ). 6.6-7.12 (multipletes, 15H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 6.86 (s ancho, 1H, *H* Pirr); 7.62 (s ancho, 1H, *H* Pirr); 7.83 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 8.86 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 75 MHz),  $\delta$  (ppm): -0.22 ( $\text{SiMe}_3$ ); 16.6 (*o*-Me iminoacilo); 18.0 (*o,o'*-Me XyNC); 18.9 (*o,o'*-Me XyNC); 19.7 (*o*-Me iminoacilo); 21.8 ( $\text{CHMeMe}$ ); 22.4 ( $\text{CHMeMe}$ ); 22.6 (2 x  $\text{CHMeMe}$ ); 22.8 ( $\text{CHMeMe}$ ); 23.5 ( $\text{CHMeMe}$ ); 25.1 ( $\text{CHMeMe}$ ); 26.2 ( $\text{CHMeMe}$ ); 26.6 ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ); 27.5 ( $\text{CHMe}_2$ ); 27.7 ( $\text{CHMe}_2$ ); 28.3 (2 x  $\text{CHMe}_2$ ); 122.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 123.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 123.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 123.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 124.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 124.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 124.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 125.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 125.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 126.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 127.9 (oculto,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 128.0 (oculto,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 133.0 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 133.7 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 134.1 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 137.9 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 141.5 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 142.1 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 142.6 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 144.3 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 145.8 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ); 158.9 ( $\text{C}_{\text{q ipso XyNC}}$ ); 162.1 ( $\text{C}_{\text{q ipso XyNC}}$ ); 181.5 ( $\text{C}\equiv\text{N-Xy}$ ); 194.6 ( $\text{HC}=\text{N}$ ); 198.7 ( $\text{HC}=\text{N}$ ).

### II.2.10. Bibliografía.

- <sup>1</sup> D.F. Shriver *The manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Ed: Wiley, Interscience, 1986.
- <sup>2</sup> G. Van Koten, K. V. *Adv.Organomet.Chem.* **1982**, 21, 151.
- <sup>3</sup> T.V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskelä, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 606, 112.
- <sup>4</sup> T.V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 1999, 959.
- <sup>5</sup> S.P. Meneghetti, P.J. Lutz, J. Kress, *Organometallics* **1999**, 18, 2734.
- <sup>6</sup> D. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett and M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 459.
- <sup>7</sup> G.P.J. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Stromberg, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728.
- <sup>8</sup> D.F. Evans, *J.Chem.Soc.* **1959**, 2003.
- <sup>9</sup> G.A. Bain, J.F. Berry, *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 532.
- <sup>10</sup> O. Baudisch, W.H. Hartung, *Inorg. Synth* **1939**, 1, 184.
- <sup>11</sup> J. Campora, A.M. Naz, P. Palma, E. Alvarez, M.L. Reyes, *Organometallics* **2005**, 24, 4878.
- <sup>12</sup> I. Fernández, R.J. Trovitch, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Organometallics* **2008**, 27, 109.
- <sup>13</sup> C.M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, P. Palma, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, J. Cámpora, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13834.



## **Capítulo II.**

## Capítulo II.

### Desarrollo de un sistema modelo para el estudio del mecanismo de la polimerización de etileno con complejos de hierro con ligandos BIP.

Los complejos  $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ , activados con MAO u otros compuestos organoaluminícos, catalizan la polimerización u oligomerización de etileno con actividades muy elevadas. Por lo general, se admite que el mecanismo por el que actúan estos catalizadores es, a grandes rasgos, el mismo que se da en otros sistemas de polimerización de olefinas, e implica sucesivas etapas de inserción migratoria del monómero en el enlace Fe-C de alguna especie alquílica coordinativamente insaturada. Sin embargo, como se ha discutido en la Introducción, la naturaleza de las especies implicadas en el proceso es aún objeto de debate. Sin duda, la naturaleza paramagnética de los complejos implicados, su elevada reactividad, y la complejidad del sistema, que probablemente implica más de un tipo de especie activa, han contribuido a retrasar el esclarecimiento de los detalles del mecanismo de esta reacción. Los trabajos del Prof. P. J. Chirik han demostrado que, tal como habían deducido otros autores primero, las especies catiónicas  $[\text{FeR}(\text{BIP})]^+$  son catalizadores muy activos en la polimerización de etileno, y podrían desempeñar un papel importante en sistema real.<sup>1</sup> Sin embargo, otras investigaciones llevadas a cabo por el grupo de Bryliakov y Talsi han puesto de manifiesto que los compuestos organoaluminícos que se emplean como catalizadores son un componente esencial del sistema.<sup>2</sup>

El objeto del trabajo que se presenta en este capítulo es el de construir e investigar un sistema catalítico que, aunque no es equivalente al que se obtiene con la combinación  $\text{FeX}_2(\text{BIP})/\text{MAO}$ , ni desarrolla actividades catalíticas semejantes,

---

<sup>1</sup> a) M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2005**, 3406. b) P. J. Chirik, S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901.

<sup>2</sup> a) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, *Organometallics* **2009**, *28*, 3225. b) I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, A. N. Bushmelev, K. P. Bryliakov, O. Y. Lyakin, C. Redshaw, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Organometallics* **2009**, *28*, 6003.

constituye un modelo aproximado que, cuyo estudio resulta más factible por su mayor simplicidad. Con este fin, hemos investigado la reactividad química de algunos de los derivados alquílicos  $\text{FeR}_2(\text{BIP})$  que se han descrito en la sección anterior, buscando aquellos procesos que permiten generar especies catalíticamente activas. Para ello, hemos estudiado las reacciones de estos compuestos con ácidos, primero de tipo Brönsted, y después con ácidos de Lewis, centrándonos en el trimetilaluminio (TMA), por su relativa simplicidad en comparación con el MAO u otros derivados organoaluminicos. Con este estudio se pretende completar los resultados obtenidos anteriormente en nuestro grupo de investigación, los cuales se mencionarán en la Discusión cuando ello resulte necesario.

## II.1. Resultados y discusión.

### **II.1.1 Reacción de los complejos alquílicos de $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})$ con ácidos próticos.**

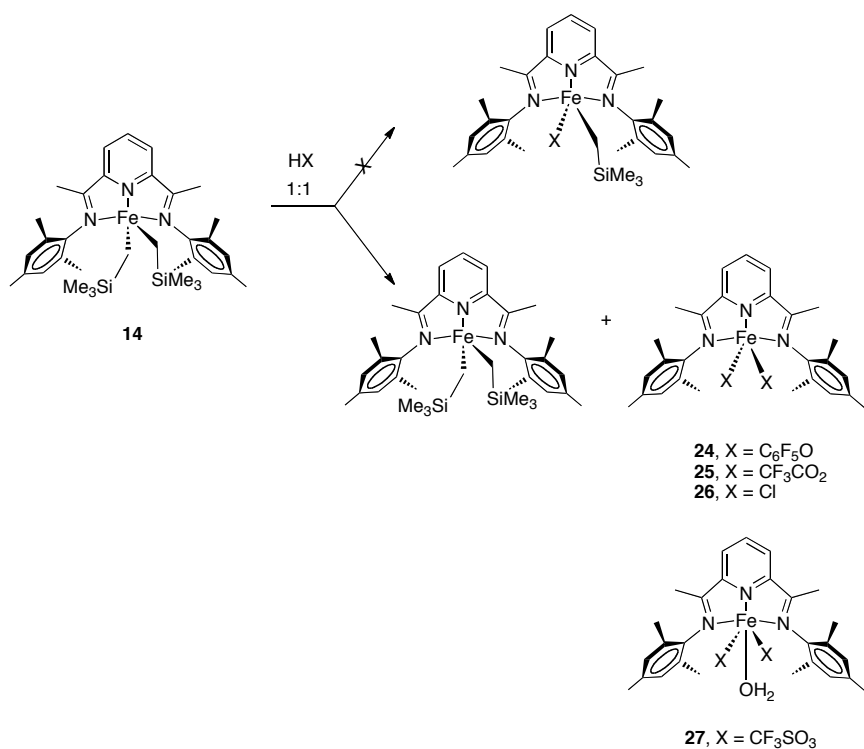
La reacción de los derivados alquílicos de los elementos de transición con ácidos próticos  $\text{HX}$  conduce a la rotura del enlace  $\text{M-C}$  con formación del correspondiente alcano  $\text{R-H}$ . Con frecuencia, estas reacciones tienen lugar de forma selectiva y se pueden emplear en la síntesis de diversos tipos de complejos cuya naturaleza depende del anión  $\text{X}$ . Como se ha descrito en la Introducción, la reacción de los alquilos  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})$  con cantidad equimolar de la sal ácida  $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{BPh}_4]^-$ , estudiada por Chirik, transcurre con rotura selectiva de uno de los dos enlaces  $\text{Fe-C}$  dando lugar a la especie catiónica  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{L})(\text{BIP})]^+[\text{BPh}_4]^-$  ( $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$ ). En este trabajo, nos hemos interesado en reacciones similares con ácidos de distinta fuerza, con objeto de obtener los derivados monoalquílicos de tipo  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{X})(\text{BIP})]$ , donde el enlace  $\text{Fe-X}$  presentaría diferentes grados de ionicidad dependiendo de la naturaleza del anión. En principio, cabe esperar que dicho enlace presente un carácter más iónico a medida que el ácido correspondiente estudiado es más fuerte. Teniendo esto en cuenta, se seleccionaron para este estudio los siguientes ácidos: pentafluorofenol ( $\text{pK}_a = 7$ ), ácido tri-

fluoroacético ( $pK_a = 0$ ), cloruro de hidrógeno ( $pK_a = -7$ ) y ácido triflico (o trifluorometanosulfónico,  $pK_a = -13$ ). El estudio se centró en el derivado dialquílico **14**, que contiene el ligando <sup>mes</sup>BIP, debido a que los detalles prácticos de su síntesis se encontraban bien establecidos en el momento de iniciar este trabajo. Este complejo reacciona con los ácidos mencionados anteriormente en THF a temperaturas próximas a 0 °C pero, como se muestra en el Esquema II.1, en ningún caso se han obtenido los monoalquilderivados que se buscaban. En su lugar se obtienen los productos simétricos **24 – 27**, que de manera formal corresponden a la protonación doble del producto de partida. Cuando se emplea una relación Fe/HX 1:1, estos productos precipitan al añadir hexano con rendimientos próximos al 50 %. El resto del producto de partida permanece sin reaccionar y comunica su color morado típico a las disoluciones sobrenadantes, desde las cuales se puede aislar parte del producto **14** remanente. Naturalmente, los mejores rendimientos de los complejos **24-27** se obtienen cuando se emplea una relación Fe/HX 1:2. Estos resultados sugieren que los complejos asimétricos  $Fe(CH_2SiMe_3)(X)(BIP)$  son inestables en disolución y desproporcionan inmediatamente en una mezcla equimolar de los dos derivados simétricos. Chirik ha obtenido un resultado similar al hace reaccionar el complejo  $Fe(CH_2SiMe_3)(Cl)(Py)_2$  con el ligando <sup>iPr</sup>BIP, para obtener una mezcla de los correspondientes derivados dicloro y dialquilo.<sup>3</sup>

Los complejos **24-27** se purifican por recristalización desde  $CH_2Cl_2$ , obteniéndose como sólidos cristalinos de diversos colores. Son compuestos paramagnéticos con momentos magnéticos próximos a 5 m.B., como se espera para complejos de Fe(II) de alto espín ( $d^6$ ,  $S=2$ ). El complejo de triflato, **27**, contiene además una molécula de agua coordinada. La presencia de este ligando aquo se deduce del espectro IR, que presenta un absorción muy ancha a  $3345\text{ cm}^{-1}$  y de su análisis elemental. Además se confirma por su estructura de difracción de rayos X (véase más adelante). Con toda probabilidad, el ligando aquo procede de trazas de humedad presente en los disolventes, o en el ácido triflico empleado en la reacción, ya que éste es una sustancia muy higroscópica.

---

<sup>3</sup> I. Fernández, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2008**, *27*, 109.



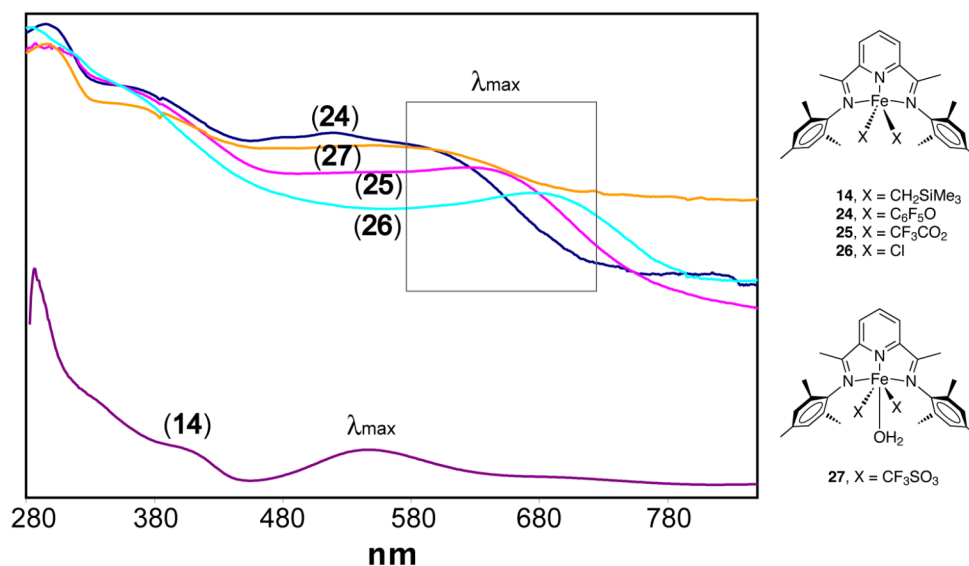
Esquema II.1.

En cualquier caso, la formación de este complejo indica que el complejo anhidro posee una acidez de Lewis considerable. Britovsek ha descrito los complejos [Fe(OTf)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr-BIP)] y [Fe(OTf)<sub>2</sub>(<sup>2,6</sup>-Me<sub>2</sub>-BIP)], el primero de los cuales ha sido caracterizado por difracción de rayos X. Sin embargo, al cristalizar un complejo similar de Mn(II), este autor obtuvo el hidrato [Mn(OTf)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](<sup>2,6</sup>-Me<sub>2</sub>-BIP), similar al derivado **27**, lo cual sugiere los que complejos anhidros son en general altamente higroscópicos y difíciles de aislar.<sup>4</sup>

El derivado de perfluorofenolato (**24**) es un sólido de color verde, los complejos de trifluoroacetato (**25**) y triflato (**27**) son ambos de color magenta y el derivado de cloro (**26**) es de color azul intenso. Los colores característicos de estos compuestos se deben a una banda de absorción muy ancha en el espectro visible,

<sup>4</sup> George. J. P. Britovsek, Jason England, Stefan K. Spitzmesser, Andrew. J. P. White and David J. Williams. *Dalton Trans.*, **2005**, 945.

cuya posición varía dependiendo de la naturaleza del ligando aniónico (Figura II.1). El máximo de esta banda aparece a 550 nm en el espectro del dialquilo **14**, y su posición se desplaza a longitudes de onda mayores, entre 580 y 690 nm para los productos de la reacción con ácido. Su posición depende de la fuerza del ácido HX, y aumenta en el orden X = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (complejo **14**) > C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (complejo **24**) > CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (complejo **25**) > Cl (complejo **26**), lo cual relaciona a esta banda con el carácter iónico del enlace Fe-X. Esto sugiere que dicha banda podría tener origen en una transferencia de carga desde el ligando al metal (LMCT), ya que a medida que la carga positiva parcial en el metal aumenta, los orbitales del centro metálico se hacen más estables y mejores aceptores de densidad electrónica.



**Figura II.1.** Espectros UV-Vis de los complejos **24-27** (arriba) y del derivado dialquílico **14** (abajo).

La única excepción es el derivado de triflato, **27**, cuya absorción aparece próxima a la del trifluoroacetato, cuando se esperaría que tuviese la frecuencia más baja. Ello es debido probablemente a la presencia de un ligando adicional aquo, el cual aumenta la densidad electrónica en el centro metálico.

También son merecedoras de una breve discusión algunas otras características espectroscópicas de los complejos **24-27**. Sus espectros IR presentan, además de las absorciones características del ligando BIP ( $\nu(\text{C}=\text{N})$  a 1630 – 1640  $\text{cm}^{-1}$  para los grupos imino y a 1530 – 1590  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al anillo de piridina), otras correspondientes al ligando X. Así, los derivados **25** y **27** presentan absorciones en las proximidades de 1000  $\text{cm}^{-1}$  debidas a los enlaces C-F, y el último presenta además un grupo de absorciones muy intensas entre 1300 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  que son típicas del grupo sulfonato. El grupo carboxilato del compuesto **25** da origen a dos bandas muy intensas debidas a los modos normales  $\nu_s$  y  $\nu_{as}$  a 1697 y 1202  $\text{cm}^{-1}$ . La separación entre ambas bandas ( $\Delta\nu = 495 \text{ cm}^{-1}$ ) es mayor que 240  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica que este ligando se coordina en modo monodentado terminal.<sup>5,6,7</sup>

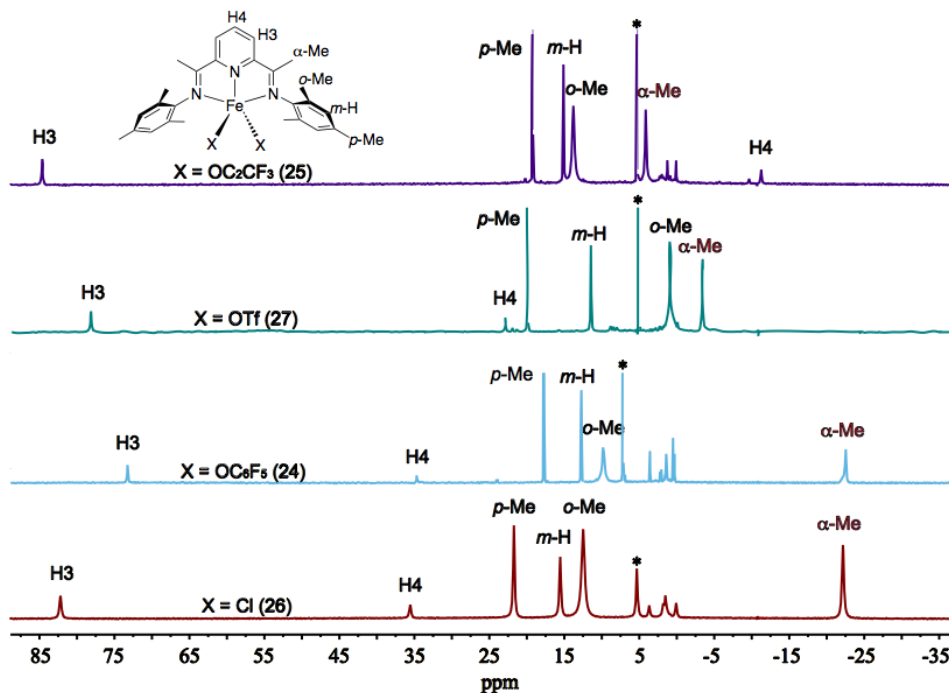
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **24-27** se muestran en la Figura II.2. Como se puede observar, sus características son similares a las de otros complejos de Fe(II) de alto espín, que se han descrito en el capítulo anterior. Puesto que los grupos X no contienen átomos de hidrógeno, los cuatro espectros contienen sólo señales debidas al ligando BIP, cuyo número e intensidades relativas es el que se espera para moléculas con simetría efectiva  $\text{C}_{2v}$ . Las diferencias más notables entre estos espectros se da en las señales correspondientes al átomo de hidrógeno de la posición 4, H4, del anillo de piridina y la del grupo acetaldimino, cuya posición se ve influida fuertemente por la naturaleza del grupo X. Así, el desplazamiento químico de la señal de H4 decrece en el orden X = Cl (complejo **26**, 35.8 ppm) >  $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$  (complejo **24**, 34.5 ppm) > triflato (complejo **27**, 22.7 ppm) > trifluoroacetato (complejo **25**, -11.2 ppm), en tanto que la del grupo acetaldimino sigue una tendencia opuesta (complejo **24**, -22.6 ppm < complejo **26**, -22.2 ppm < complejo **27**, -3.6 ppm < complejo **25**, +4.1 ppm). Esta observación se hace aún más patente si consideramos que en el espectro del complejo alquílico **14**, estas señales presentan desplazamientos químicos extremos, 284.0 ppm la de H4 y

<sup>5</sup> R.C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxilates*, Academic Press, London, **1983**.

<sup>6</sup> A. Behr, R. He, K.D. Juszak, C. Kruger, Y.H. Tsay, *Chemische Berichte-Recueil*, **1986**, 119, 991.

<sup>7</sup> E. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., John Wiley and Sons, New York **1986**.

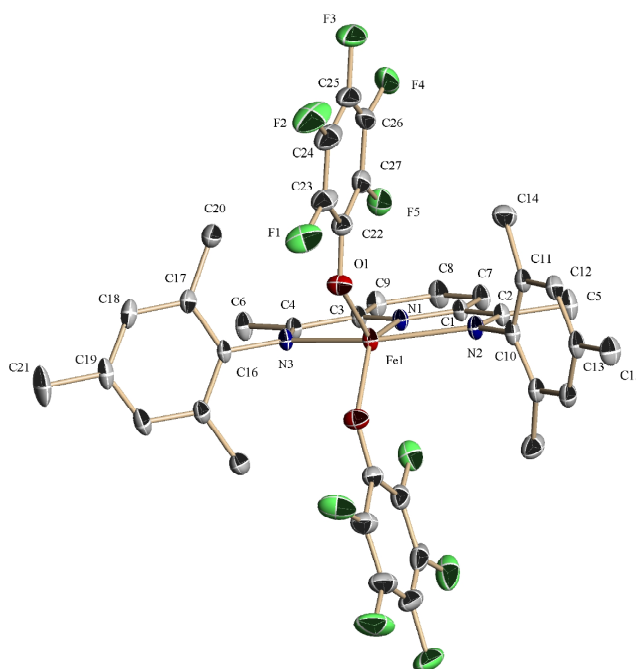
-184.3 ppm la del metilo de imina. Desafortunadamente, es poco lo que se puede deducir de estos efectos, ya que en los espectros de RMN de complejos paramagnéticos no se da una relación directa entre los efectos electrónicos y los desplazamientos químicos, como ocurre en con los de los compuestos diamagnéticos.



**Figura II.2.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **24-27**. El asterisco indica la posición de la señal residual del disolvente deuterado ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en todos los casos excepto para **24**,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

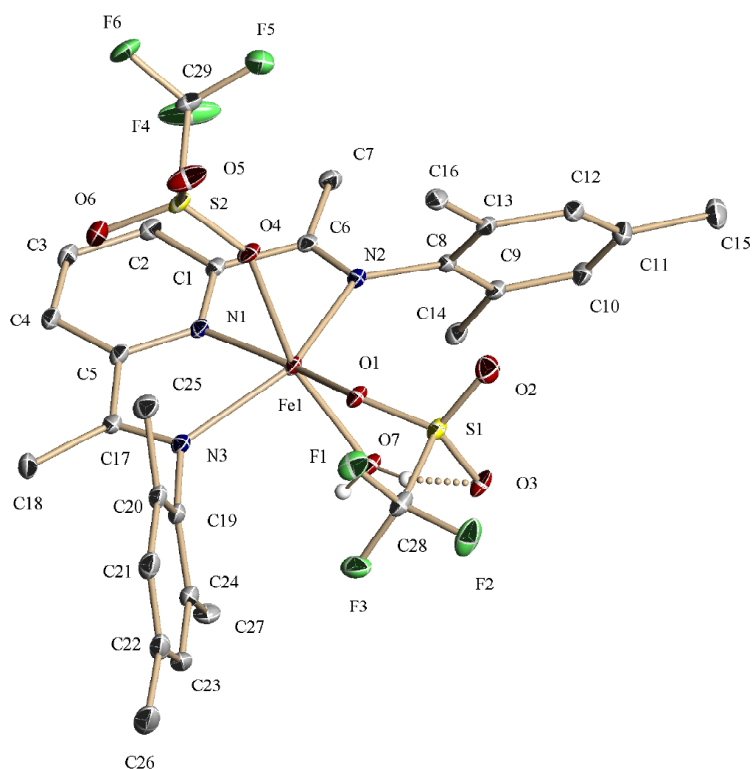
Las estructuras de los complejos **24** y **27** han sido determinadas en estudios de difracción de rayos X de monocristal, cuyos resultados se muestran en las Figuras II.3 y II.4. El primero de estos complejos constituye un ejemplo poco común ya que apenas se conocen alcóxidos o arilóxidos de Fe(II) con ligandos bis(imino)piridina, y ninguno ha sido caracterizado estructuralmente. Este complejo presenta un plano de simetría de origen cristalográfico que relaciona los ligandos perfluorofenolato. La estructura de este complejo se asemeja a la del derivado de





Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe-N(1)	2.0943(17)	O(1) - Fe(1)- O(2)	97.06(7)
Fe-N(2)	2.2923(17)	O(1) - Fe(1)-N(1)	131.36(3)
Fe-N(3)	2.2368(17)	O(1) - Fe(1)-N(3)	98.14(5)
Fe-O(1)	1.9840(11)	N(1) - Fe(1)-N(3)	73.97(6)
Fe-O(2)	1.9840(11)	O(2) - Fe(1) -N(1)	131.36(3)
C(3)-C(4)	1.494(3)	O(2) - Fe(1)- N(3)	98.14(5)
C(1)-C(2)	1.493(3)		
C(2)-N(2)	1.288(3)		
C(4)-N(3)	1.298(3)		

**Figura II.3.** Representación ORTEP del complejo **24**.



Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe-N(1)	2.089(2)	O(1) - Fe(1)- O(4)	84.32(7)
Fe-N(2)	2.236(2)	O(1) - Fe(1)-N(1)	62.26(7)
Fe-N(3)	2.210(2)	O(1) - Fe(1)-N(3)	93.82(7)
Fe-O(1)	2.1084(18)	N(1) - Fe(1)-N(3)	74.50(8)
Fe-O(4)	2.2277(19)	O(4) - Fe(1) -N(1)	83.50(8)
Fe-O(7)	2.1288(18)	O(4) - Fe(1)- N(3)	95.04(7)
O(7)H(107)..O(3)	2.804(3)	O(7) - Fe(1)- N(1)	110.88(8)
C(5)-C(17)	1.485(3)	O(7) - Fe(1)- N(3)	97.15(8)
C(1)-C(6)	1.493(3)	O(1) - Fe(1)- O(7)	83.40(7)
C(17)-N(3)	1.286(3)		
C(6)-N(2)	1.285(3)		

**Figura II.4.** Representación ORTEP del complejo 27.

cloro **26** y su análogo bromado,<sup>8</sup> en las que el átomo de hierro presenta un entorno de coordinación bipiramidal trigonal, y no piramidal cuadrado, como ocurre en la mayor parte de los derivados que contienen ligandos BIP más voluminosos.

En su conjunto, la molécula presenta una simetría aproximada  $C_{2v}$ , solo rota por ligeras diferencias en los enlaces del metal con los grupos imina (Fe-N1, 2.2923(7) Å y Fe-N2, 2.2368(17) Å). La estructura del complejo **27** muestra, además de los ligandos triflato, una molécula de agua. El átomo de Fe presenta geometría octaédrica distorsionada, con ambos grupos triflato ocupando posiciones mutuamente *cis*. La molécula de agua y uno de los ligandos triflato ocupan posiciones axiales, mientras que el otro se encuentra en el plano del ligando BIP. Entre este último y la molécula de agua que se encuentra en *cis*, existe un puente de hidrógeno. La distancia entre los átomos de oxígeno involucrados en este enlace, O(3) – O(7), 2.804(3) Å, es mayor que las que se dan en el agua o en los ácidos carboxílicos (2.6 – 2.7 Å), de lo que cabe concluir que se trata de una interacción más bien débil.<sup>9</sup> Las longitudes de los enlaces Fe-O, tanto los que forman los aniones triflato como el que involucra a la molécula de agua, son similares y se encuentran entre 2.1 y 2.2 Å. Estos enlaces son apreciablemente más largos que los del perfluorofenolato **24** (1.9840(11) Å), lo que sugiere que se trata de enlaces relativamente débiles, y que el complejo es predominantemente iónico. En disolución, la labilidad de los enlaces Fe-O puede facilitar el intercambio de las posiciones relativas de los ligandos triflato y *aquo*, lo que explicaría que, a pesar de que la molécula carece de elementos de simetría, el espectro de RMN de **27** es sencillo y presenta el mismo número de señales que si el complejo fuese simétrico. En este sentido, es interesante mencionar que en el aquocomplejo análogo  $[Mn(OSO_2CF_3)_2(H_2O)(^{2,6Me_2}BIP)]$ , descrito por Britovsek,<sup>4</sup> el ligando *aquo* se encuentra en el plano del ligando, y los ligandos triflato en las posiciones axiales, y por tanto la molécula es simétrica.

---

<sup>8</sup> G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.

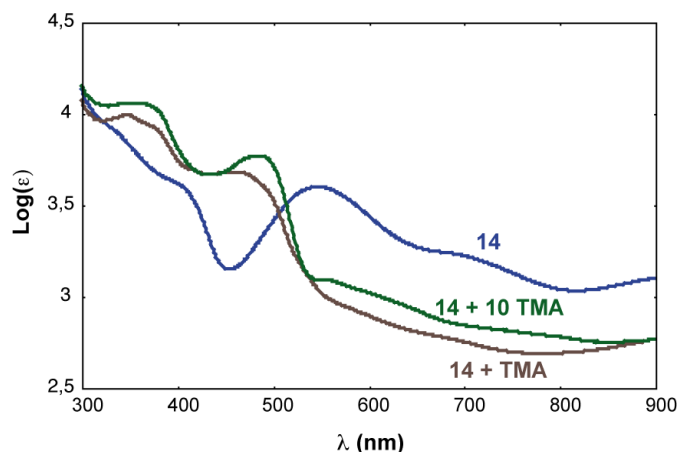
<sup>9</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edn. Wiley Interscience, **1999**, p. 54.

### II.1.2. Reacciones de los complejos dialquílicos $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})$ con alquilo de aluminio.

Las investigaciones llevadas a cabo en nuestro grupo de investigación con anterioridad a este trabajo, revelaron que, si bien el complejo dialquílico  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{MesBIP})$ , **14**, no reacciona con etileno por sí mismo, cataliza su polimerización en presencia de MMAO) y otros derivados organoalumínicos, como el trimetilaluminio (TMA), el triisobutilaluminio (TiBA) o bis(2,4,6-trii-*t*-butilfenoxi)-metilaluminio.<sup>10</sup> Como se muestra más adelante en este capítulo, el complejo  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{iPrBIP})$ , **15**, se comporta de manera similar. Estas observaciones son muy significativas desde el punto de vista del mecanismo de la reacción de polimerización de olefinas, porque los trialquilo de aluminio son ácidos de Lewis suaves, cuya capacidad para activar el complejo de Fe a través de una reacción de abstracción heterolítica de un grupo alquilo es limitada. Por otra parte, el sistema formado por un complejo alquílico de hierro y un alquilo sencillo de aluminio, como es el TMA, es relativamente sencillo y adecuado para su estudio. Aunque esta combinación no presenta las elevadas actividades que caracterizan el catalizador formado por los complejos halogenados y alumoxanos, se puede considerar que ambos sistemas se encuentran muy relacionados, ya que el componente organoalumínico es esencial en ambos casos. En este sentido, la combinación  $\text{FeR}_2(\text{BIP}) + \text{AlMe}_3$  es un sistema más próximo al catalizador real que las especies alquílicas catiónicas  $[\text{FeR}(\text{BIP})]^+$  que ha estudiado el grupo del Prof. Chirik.<sup>1</sup> Cuando las disoluciones del complejo **14** en tolueno se tratan con TMA a la temperatura ambiental, su color vira de forma muy llamativa desde el morado característico del dialquilo a una tonalidad verde. El espectro UV-Vis de esta mezcla (Figura II.5)<sup>10</sup> presenta dos máximos de absorción a 390 y 465 nm. Al añadir un exceso de TMA, el espectro apenas se altera, aunque la energía de la segunda banda disminuye ligeramente (480 nm). Esta última banda aparece en la zona visible del espectro, y se puede identificar con las bandas de transferencia de carga que caracterizan los espectros del dialquilo **14** (a 550 nm) y de los complejos  $\text{FeX}_2(\text{MesBIP})$

<sup>10</sup> J. Cámpora, A. M. Naz, Pilar Palma, E. Álvarez. *Organometallics*, **2005**, 24, 4878.

**24-27** (580 – 690 nm). Puesto que la frecuencia del máximo de absorción visible se desplaza a menor longitud de onda a medida que los ligandos unidos al hierro se hacen más donadores, parece que la reacción con TMA da lugar a una especie rica en electrones.



**Figura II.5.** Espectros UV-Vis del complejo **14** en tolueno (azul), y de la especie que resulta por tratamiento con TMA (1 o 10 equiv). La concentración total de Fe es  $10^{-4}$  M en los tres casos. (Espectros tomados de la Ref. 10).

La reacción que tiene lugar entre el complejo **14** y el TMA se estudió por RMN de  $^1\text{H}$ . Los ensayos se realizaron mezclando disoluciones de concentración conocida del complejo **14** y de TMA en  $\text{C}_6\text{D}_6$  usando microjeringas y tubos de muestra provistos de septum, como se indica en la Sección Experimental. Cuando compuesto **14** reacciona con 1 equiv. de TMA origina un único producto, **28**, de manera cuantitativa, cuyo espectro se muestra en la Figura II.6. En las condiciones de trabajo empleadas para registrar el espectro de RMN (concentración aprox. 0.1 M), la adición de cantidades mayores de TMA no produce nuevas señales sino que inducen la degradación del espectro, que pierde resolución e intensidad, y desaparece al cabo de pocos minutos. La nueva sustancia se caracteriza por la mayor dispersión de sus señales, que se extienden desde +330 ppm (H4 del anillo de piridina) a -190 ppm ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ) mientras que las de de **14** se encuentran entre +280 y -146

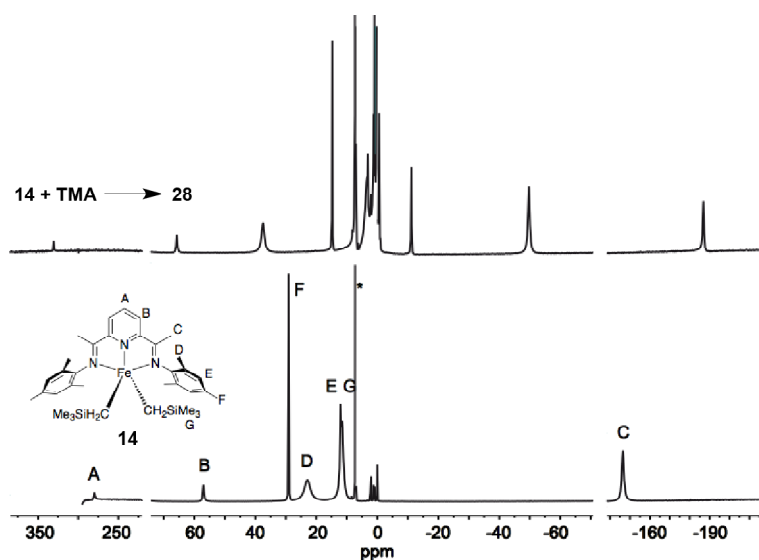
ppm. La mayor dispersión de las señales sugiere que el nuevo complejo podría ser una especie monovalente del tipo  $[\text{Fe}(\text{R})^{\text{mes}}\text{BIP}]$ , cuyos espectros presentan también esta característica debido a su peculiar estructura electrónica, en la que uno de los electrones desapareados se localiza sobre el ligando BIP.<sup>11</sup> La reducción del complejo estaría de acuerdo con la menor longitud de onda de su absorción en el espectro visible, y su característico color verde, que es similar al que se describe para los mencionados complejos monovalentes. No obstante, las señales observadas no coinciden con las de otras especies conocidas.<sup>12</sup>

Con objeto de identificar la especie generada por la interacción de **14** con TMA, se llevó a cabo esta reacción en escala preparativa. Aunque se trata de una reacción sencilla en apariencia, el aislamiento del complejo **28** presenta dificultades ya que, además de ser una sustancia muy sensible al aire, su estabilidad en disolución se reduce de forma acusada en presencia de especies organoaluminicas. Tanto en la etapa anterior a la realización de este trabajo, como a lo largo del mismo, los intentos de cristalizar el compuesto se sucedieron sin éxito. Tras estudiar de manera sistemática todas las variables de la reacción, desarrollamos un procedimiento sencillo para aislar el complejo **28**. El factor clave de este método es evitar la reacción ulterior del compuesto en la mezcla de reacción, para lo cual conviene reducir al mínimo el tiempo de reacción y las operaciones posteriores.

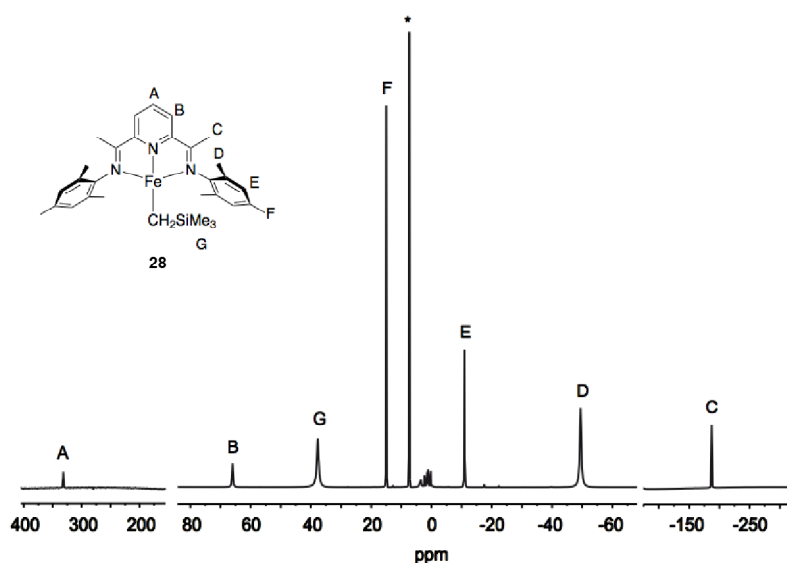
---

<sup>11</sup> S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P.J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13901.

<sup>12</sup> M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky .P. J. Chirik. *Chem. Commun.*, **2005**, 3406.

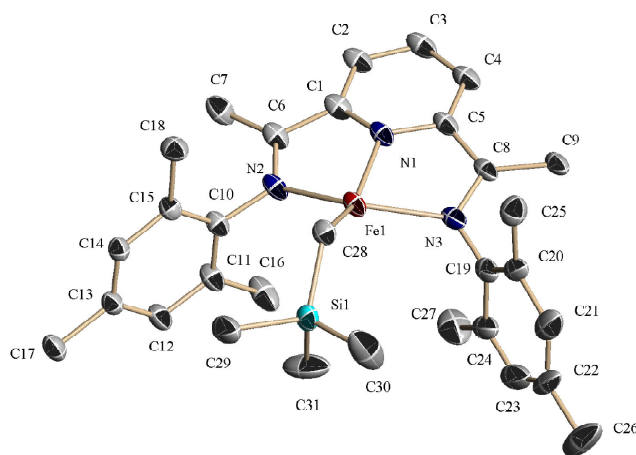


**Figura II.6.** Espectro de RMN del complejo **14** en  $C_6D_6$  (parte inferior), y efecto de la adición de 1 equiv. de  $AlMe_3$  (parte superior). El asterisco indica la señal residual del disolvente,  $C_6D_6$ .



**Figura II.7.** Espectro de RMN de una muestra pura del complejo **28**. El asterisco indica la señal residual del disolvente,  $C_6D_6$ .

En la Figura II.7 se muestra el espectro de una muestra pura del complejo **28** en  $C_6D_6$ . Al comparar este espectro con el de la Figura anterior, se constata que ambos son idénticos excepto por la desaparición de las señales agudas que aparecían en las proximidades de 0 ppm en el espectro de la mezcla. Estas señales corresponden a los compuestos organoalumínicos diamagnéticos que se originan como subproductos de la reacción. Además de las señales correspondientes al ligando  $^{mes}BIP$ , el espectro presenta una única resonancia adicional, que aparece a  $\delta$  37.7 ppm, cuya intensidad relativa corresponde a 9 H. Ello indica que **28** contiene un único grupo  $CH_2SiMe_3$  y corresponde al derivado monoalquílico que se representa en la Figura II.7.



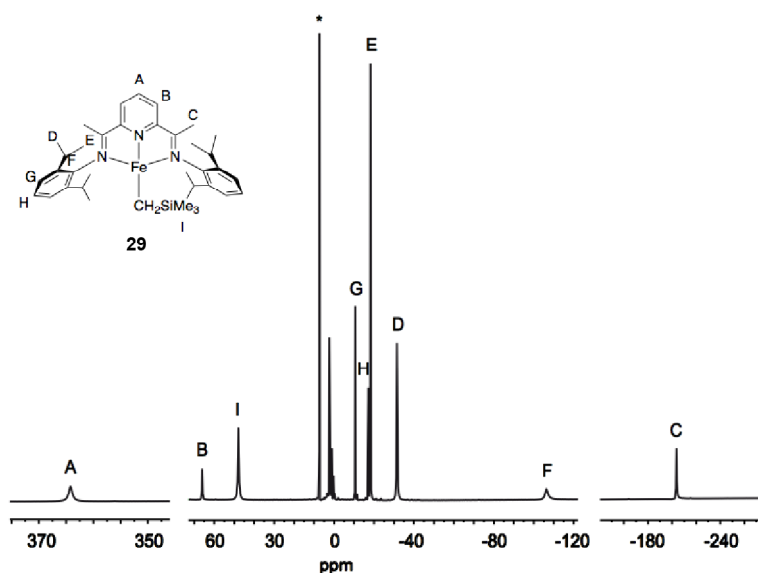
Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe(1)- N(1)	2.007(5)	N(1)-Fe(1)-C(28)	148.5(2)
Fe(1)-C(28)	2.050(5)	N(1)-Fe(1)-N(2)	74.7(2)
Fe(1)-N(2)	2.103(5)	N(2) - Fe(1)-N(1)	110.2(2)
Fe(1)-N(3)	2.110(6)	C(28)-Fe(1)-N(2)	75.6(2)
C(1)-C(6)	1.440(9)	N(1)-Fe(1)-N(3)	76.01(5)
C(6)-N(2)	1.323(8)	C(28) - Fe(1)-N(3)	111.7(2)
C(5)-C(8)	1.436(10)	N(2) - Fe(1)-N(3)	136.68(19)
C(8)-N(3)	1.325(7)		

**Figura II.8.** Estructura cristalina del compuesto **28**.



Esta conclusión pudo ser confirmada por su estructura cristalina, que se muestra en la Figura II.8 y se discutirá más adelante en esta misma sección.

Al hacer reaccionar el complejo dialquílico  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2^{\text{iPr}}\text{BIP}]$ , **15**, con 1 equiv. de TMA según el método que se ha descrito para el complejo anterior, se obtiene el correspondiente derivado monoalquílico, **29**, con un rendimiento del 77 %. Este compuesto ha sido descrito previamente por Chirik y su síntesis se llevó a cabo al hacer reaccionar el alquilo mixto  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{Py})_2$  con  $^{\text{iPr}}\text{BIP}$ .<sup>13</sup> Es también de color verde oscuro, y sus características espectroscópicas son similares a las de **28**. Así, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , que se muestra en la Figura II.9, se caracteriza también por los elevados desplazamientos isotrópicos de las señales, que se extienden entre +364 ppm (H4 del anillo de piridina) y -204 ppm ( $\text{CH}_3\text{-CN}$ ).

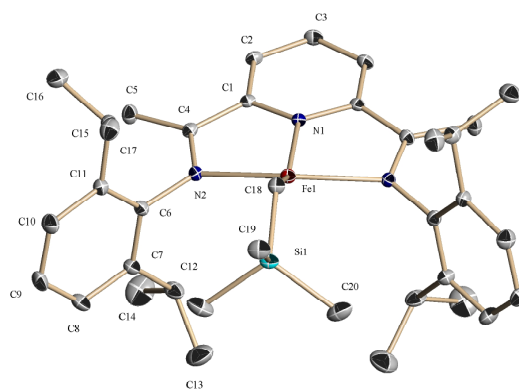


**Figura II.9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **29**, a 298 K en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , mostrando la asignación de sus señales.

Asimismo, se observan dos señales perfectamente resueltas para los grupos metilo diastereotópicos del fragmento isopropilo. La que aparece a campo más alto (-32 ppm) es considerablemente más ancha que la otra (-18 ppm), lo cual es proba-

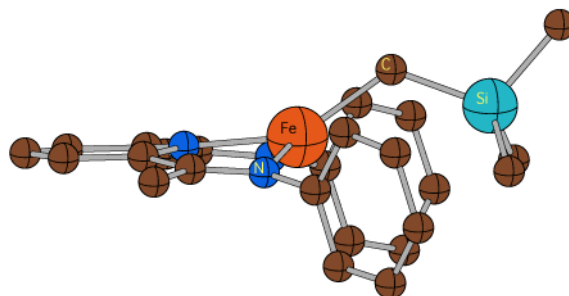
<sup>13</sup> I. Fernández, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *Organometallics*, **2008**, 27, 109.

blemente un efecto del acoplamiento dipolar con el espín electrónico a través del espacio, y sugiere que la primera de estas señales corresponde al grupo más próximo al centro metálico. La señal correspondiente al grupo  $\text{SiMe}_3$  también es ancha y se desplaza a campo bajo, a 48 ppm. La estructura cristalina de **29** no se había determinado con anterioridad a este trabajo, y se muestra en la Figura II.10. Como se puede observar, es muy semejante a la del complejo **28**, si bien en este caso la molécula presenta un plano de simetría de origen cristalográfico que contiene al fragmento  $\text{Fe-CH}_2\text{SiMe}_3$  y biseca el anillo de piridina. En ambas moléculas, el átomo de hierro presenta un número de coordinación 4 y su geometría es plano cuadrada fuertemente distorsionada. La configuración del entorno de coordinación se aprecia mejor en la Figura II.11, de la que se han eliminado los sustituyentes de los anillos aromáticos. Tanto en **28** como en **29**, el átomo de hierro se alza ligeramente sobre el plano definido por los tres átomos de nitrógeno del ligando BIP (aprox. 0.6 Å), al tiempo que el enlace Fe-C se eleva aún más, formando un ángulo de unos  $150^\circ$  con el átomo de nitrógeno que se encuentra en *trans* (N1). La causa de esta distorsión es la congestión que causan los anillos aromáticos y el fragmento alquílico. Como ocurre en otros complejos monovalentes de Fe con ligandos BIP,<sup>11-13</sup> las distancias de enlace en el fragmento imina de estos complejos presentan diferencias significativas con las que se dan en los complejos en los que el Fe se une a dos ligandos aniónicos. Así, la distancia de enlace C=N, que mide aproximadamente 1.32 Å en **28** y **29**, es apreciablemente más larga que la distancia típica en los complejos de Fe divalentes, en torno 1.27 Å. Por su parte, los enlaces C-C que unen la imina al anillo de piridina en ambos complejos, que miden 1.44 Å, son algo más largos que los que se encuentran en los derivados divalentes, 1.48 Å en promedio.<sup>13</sup> Estas diferencias son características de los complejos de Fe monovalentes y están causadas por la transferencia de un electrón desde el centro metálico al ligando BIP, que adquiere así carácter de radical-anión.<sup>11</sup>



Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Fe(1)- N(1)	1.992(5)	N(1)-Fe(1)-C(18)	149.06(14)
Fe(1)-C(18)	2.025(4)	N(1)-Fe(1)-N(2)	75.14 (6)
Fe(1)-N(2)	2.190(2)	C(18)-Fe(1)-N(2)	108.84(6)
Fe(1)-N(3)	2.190(2)	N(1)-Fe(1)-N(3)	75.14(6)
N(2)-C(4)	1.316(3)	C(18) - Fe(1)-N(3)	108.84(6)
C(4)-C(1)	1.443(4)	N(2) - Fe(1)-N(3)	142.04(11)

**Figura II.10.** Estructura cristalina del complejo **29**.



**Figura II.11.** Detalle de la estructura del complejo **29** (vista lateral).

Las medidas del momento magnético proporcionan valores de 3.9 para **28** y 4.2  $\mu_B$  para **29** a la temperatura ambiente, que sugieren que en el estado fundamental ambos complejos presentan un número de espín total  $S$  de  $3/2$ , debido al fuerte acoplamiento antiferromagnético del centro de hierro(II) de alto espín ( $S = 4$ ) con el electrón localizado en el ligando ( $S = 1/2$ ), tal como se ha propuesto en la bibliografía para este tipo de compuestos.<sup>12</sup>

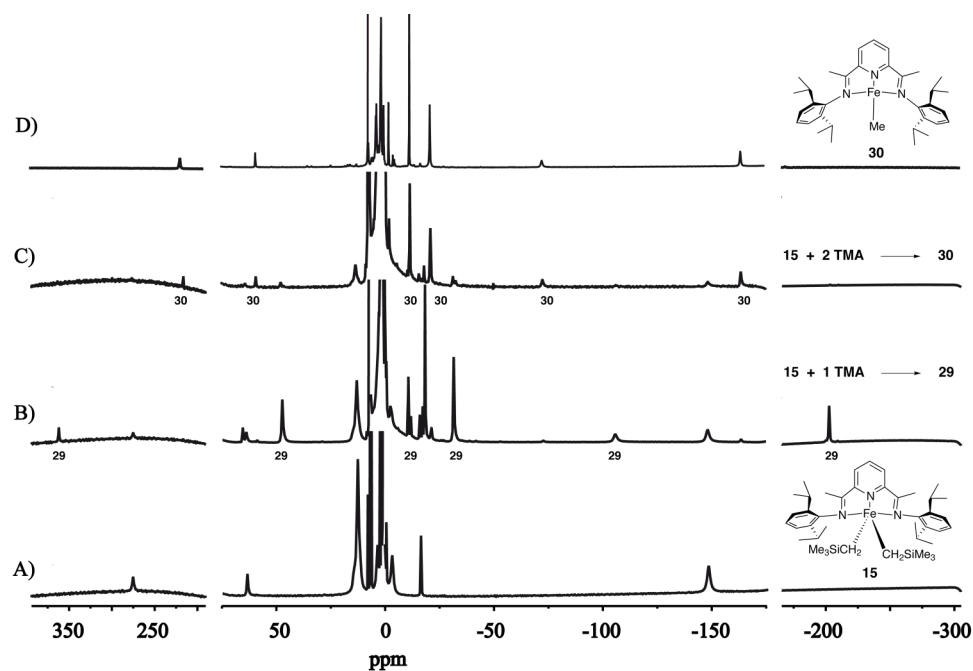
A diferencia de lo que ocurre con **14**, al estudiar la reacción de **15** con un exceso de TMA se detecta la formación de un nuevo producto, **30**. En la Figura II.12 se muestran los espectros que se obtienen al hacer reaccionar **15** con cantidades crecientes de TMA. La adición de 1 equivalente de TMA, conduce de manera inmediata a la formación del compuesto **29**, si bien permanecen aún algunos restos del complejo de partida (espectro B). Cuando el complejo **15** se hace reaccionar con 2 equiv. de TMA (C), apenas se observa **29**, formándose un nuevo compuesto en su lugar, **30**. Una pequeña cantidad de **15** (aprox. 15 %) permanece intacta. Esto indica que **29**, el producto inicial de la reacción de **15** con TMA, reacciona con un segundo equivalente del reactivo para dar **30**. La permanencia de un resto de **15** sugiere que la reacción de éste con TMA es algo más lenta que la de **29**. De acuerdo con ello, en un experimento separado se comprobó que el complejo **30** también se forma al hacer reaccionar el complejo **29** con un equivalente de TMA.

Entre los posibles procesos que explican la formación **30**, uno de los más evidentes es el intercambio del grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  por Me. El resultado sería el complejo  $\text{FeMe}(\text{}^i\text{PrBIP})$ , descrito previamente por Chirik y colaboradores.<sup>11</sup> En la parte superior de la Figura II.2 se ha representado el espectro de dicho complejo (D), preparado de manera independiente por el método de Chirik. Como se puede observar, sus señales coinciden perfectamente con las de **30**, lo cual permite establecer la identidad de ambos compuestos de manera unívoca.

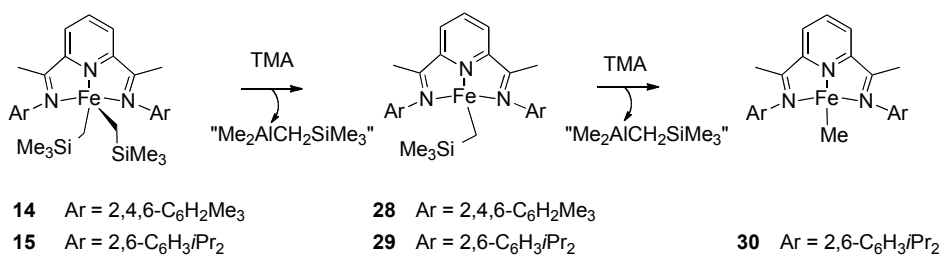
La menor reactividad del complejo **15** frente al TMA en comparación con la del complejo **29** es probablemente debida al considerable impedimento estérico que presentan los dos grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ . Aún así, esta diferencia no parece ser muy grande, pues de otro modo no sería posible controlar la formación selectiva de **29**. No obstante, la reacción del complejo **15** con dos o más equivalentes de TMA no es adecuada con fines preparativos ya que el exceso de compuestos organoaluminicos promueve la descomposición del complejo **30**. Para obtener este complejo, resulta preferible el método original de Chirik.

Aunque en el caso del complejo **14** no ha sido posible observar la reacción con exceso de TMA, ello se debe probablemente a la menor estabilidad del correspondiente derivado monometílico  $\text{FeMe}(\text{}^{\text{mes}}\text{BIP})$ ,<sup>12</sup> el cual desaparece con ra-

pidez en presencia de TMA. De hecho, la reactividad de **14** y **15** con TMA se puede considerar análoga y se describe de manera general en el Esquema II.2.



**Figura II.12:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo dialquílico **15** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (A), y efecto de la adición de 1 equivalente (B) y 2 equivalentes de TMA (C). En la parte superior (D) se representa el espectro del derivado monoalquílico  $\text{FeMe}(\text{iPr})\text{BIP}$ , **30**.



**Esquema II.2.**

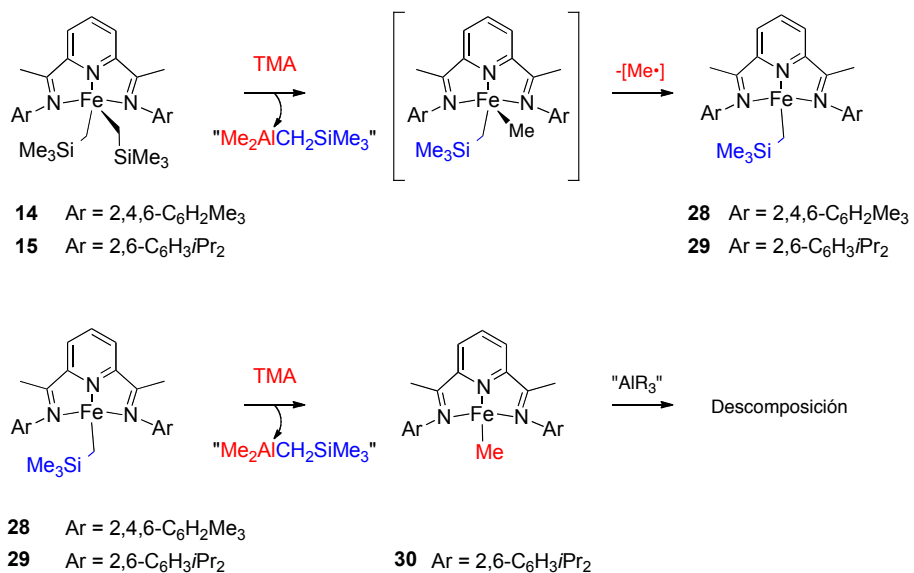
Es un proceso que implica en primer término la reducción del complejo dialquílico para formar un derivado monoalquílico (**28** o **29**), el cual reacciona a continuación con un exceso de TMA, intercambiando el grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  por Me. No solo la formación del derivado monometílico **30** sino también la etapa inicial de reducción implican un fenómeno de intercambio de grupos alquilo entre los centros de Fe y Al. Este proceso de intercambio da lugar a especies organometálicas mixtas que contienen grupos  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  y Me (Esquema II.3). Este intermedio alquílico mixto es inestable, ya que, como se recordará, los únicos derivados  $\text{FeR}_2(\text{BIP})$  estables que se conocen son los que presentan grupos  $\beta$ -sililmetilo. Como se discute en la Introducción de esta Memoria, Chirik ha observado que el complejo mixto  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(^{\text{iPr}}\text{BIP})]$  es inestable, y experimenta la homólisis del enlace Fe- $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , para dar lugar al compuesto **29**.

La reacción posterior de los complejos **28** y **29** con TMA en exceso corresponde a un sencillo intercambio de grupo alquilo y en ella se producen también los correspondientes productos alquílicos mixtos de aluminio. Ambas etapas del proceso generan como subproducto un compuesto organoaluminico que se puede formular como " $\text{AlMe}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ ". Este compuesto ha sido mencionado en la bibliografía, sin que se hayan descrito sus propiedades espectroscópicas.<sup>14,15</sup> En general, los compuestos organoaluminicos mixtos no son estables, ya que los grupos R se intercambian con rapidez originando mezclas de diferentes especies en equilibrio termodinámico. Esto es precisamente lo que se observa en las reacciones de **14** y **15** con TMA. En los espectros de RMN correspondientes se observan señales relativamente agudas en la región próxima a 0 ppm que corresponden a una mezcla de compuestos diamagnéticos de aluminio. Muchas de estas seña-

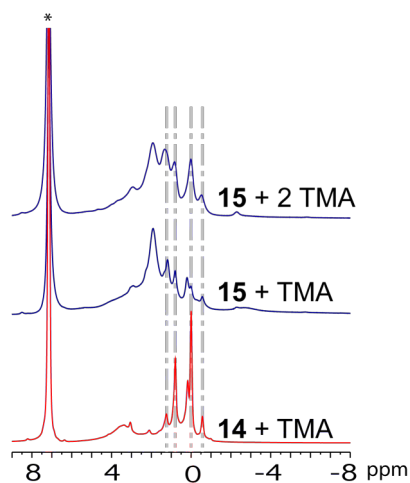
---

<sup>14</sup> M. G. Saunier, J. F. Kudow, M. M. Tun, D. R. Langley, D. M. Vyas, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8320.

<sup>15</sup> R. U. Kriss, W. G. Feighery, D. C. Gordon, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *228*, 103.



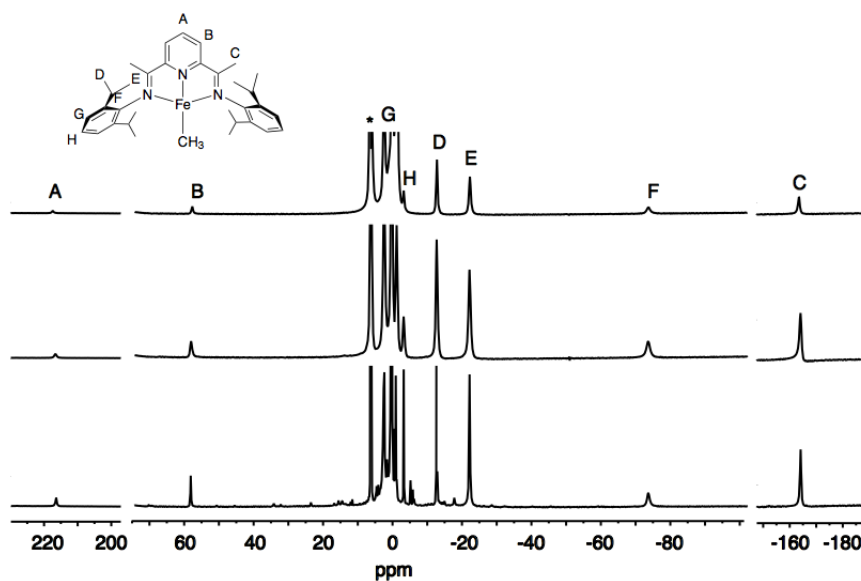
**Esquema II.3.**



**Figura II.13.** Ampliación de la zona diamagnética de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de la Figura II.6 (**14**+TMA, abajo) y Figura II.12 (**15**+TMA, arriba). Las líneas verticales indican las señales que coinciden y el asterisco marca la resonancia residual del disolvente deuterado (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

les se reproducen en espectros que se obtienen a partir de precursores diferentes (Figura II.13), y algunas de ellas se pueden asignar al fragmento  $\text{AlCH}_2\text{SiMe}_3$  sobre la base de su posición e intensidad relativa. Por ejemplo, se observan dos señales con intensidad relativa 9:2 a  $\delta$  0 y  $-0.55$  ppm, que coinciden aproximadamente con los las del compuesto  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ .<sup>16</sup>

Cuando a una disolución de **30** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  se añaden cantidades adicionales de TMA, no se producen nuevas señales en su espectro de RMN, pero éste se ensancha y se desvanece gradualmente. Como se puede ver en la Figura II.14, la velocidad con que desaparecen las señales depende del exceso de TMA empleado, y es apreciablemente más rápida con 5 equivalentes que con 1. Al añadir un gran exceso de TMA (50 equiv), la desaparición de las señales de **30** es prácticamente instantánea. Gambarotta ha estudiado la reacción de los complejos  $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}^{\text{BIP}})]$  y **15** con TMA o trietilaluminio (TEA) (ver Introducción). Debido a

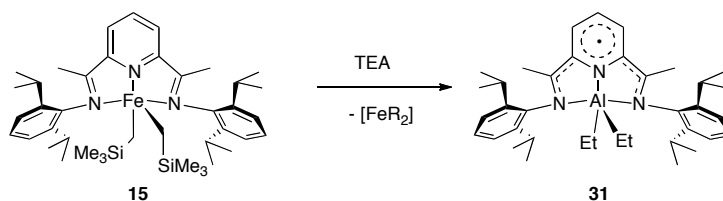


**Figura II.14.** Efecto de la adición del TMA sobre el espectro de **30**. Debajo, espectro de una muestra pura del complejo. En medio, **30** en presencia de 1 equivalente de TMA; arriba, con 5 equivalentes de TMA. Los espectros se registraron inmediatamente después de añadir TMA.

<sup>16</sup> C. Tessier-Youngs, O. Beachley, J. P. Oliver, K. Butcher. *Inorg. Synth.*, **1986**, 24, 92.

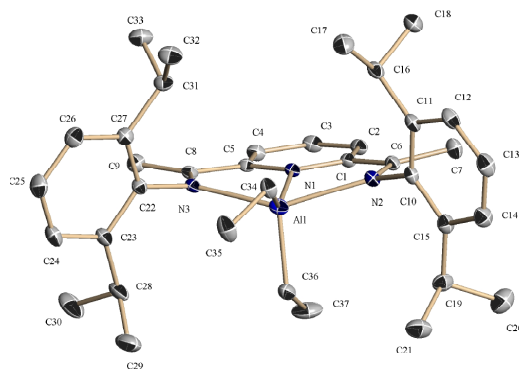


que este autor emplea en su estudio un gran exceso de los alquilos de aluminio, no detecta la formación de la especie monoalquílica **29** y, por el contrario, la reacción avanza hasta los productos finales, compuestos de aluminio en los cuales el hierro ha sido desplazado de su posición en el ligando BIP y por tanto no presentan actividad catalítica.<sup>17</sup> De la reacción con TMA se aisló un complejo paramagnético de aluminio de composición  $[\text{AlMe}_2(\text{}^i\text{PrBIP})]$ , el cual no produce señales detectables de RMN. La formación de este compuesto podría explicar la desaparición de las señales de los espectros de RMN de los complejos monoalquilo cuando se encuentran en presencia de un exceso de TMA. De la reacción del complejo  $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{PrBIP})]$  con TEA, Gambarotta y colaboradores aislaron un complejo bimetalico de Fe y Al de estructura muy inusual, en el cual el átomo de hierro se enlaza en modo  $\pi$  al anillo de piridina del ligando  ${}^i\text{PrBIP}$ , mientras que los átomos de nitrógeno de dicho ligando se coordinan a un fragmento  $\text{MeAl}-\mu\text{-Cl}-\text{AlMe}_2$ . En nuestro caso, decidimos investigar la reacción del dialquilo **15** con dos equivalentes de TEA, con objeto de comprobar si nuestra metodología permite obtener otros resultados. De esta reacción se obtuvo el nuevo derivado paramagnético de aluminio **31**, como un sólido de color verde oscuro con rendimiento del 45 % (Esquema II.4). Este complejo es análogo al aislado por Gambarotta de la reacción con TMA, lo cual sugiere que la formación de este tipo de productos es bastante general y que, en último término los alquilos de aluminio desplazan al hierro de su coordinación con los ligandos BIP.



Esquema II.4

<sup>17</sup> J Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, Q. Knijnenburg, B. deBruin, P. H. M. Budzelaar, . *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17204.



Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de Enlace (°)	
Al(1)-N(1)	1.9582 (16)	N(1)-Al(1)-C(34)	142.72(10)
Al(1)-C(34)	1.972(2)	N(1)-Al(1)-C(36)	103.36(9)
Al(1)-C(36)	1.984(3)	C(34)-Al(1)-C(36)	113.47(11)
Al(1)-N(2)	2.2270(18)	N(1)-Al(1)-N(3)	76.31(7)
Al(1)-N(3)	2.1345(18)	C(34)-Al(1)-N(3)	99.45(8)
C(6)-N(2)	1.311(2)	C(36)-Al(1)-N(3)	103.87(9)
C(8)-N(3)	1.327(2)	N(1)-Al(1)-N(2)	74.76(7)
C(1)-C(6)	1.456(3)	C(34)-Al(1)-N(2)	92.26(8)
C(8)-C(5)	1.450(3)	C(36)-Al(1)-N(2)	101.00(9)
		N(3)-Al(1)-N(2)	145.36(7)

**Figura II.15.** Representación ORTEP de la estructura del complejo **31**.

La estructura cristalina del complejo **31** se muestra en la Figura II.15. El átomo de aluminio presenta una geometría de pirámide cuadrada, con los tres átomos de nitrógeno del ligando BIP y uno de los grupos etilo ocupando la base y el restante etilo en el vértice. Como ocurre en los complejos de Fe **28** y **29**, los enlaces C=N, que miden 1.311 y 1.321 Å, son relativamente largos, y los C-C que unen el fragmento imina al anillo de piridina (C(1)-C(6), 1.456(3) y C(8)-C(5), 1.450(3) Å), algo más cortos de lo habitual. Así pues, este complejo se describe mejor como un complejo de Al(III) en el que el ligando <sup>iPr</sup>BIP se encuentra en forma de radical anión. El espectro de EPR del compuesto análogo descrito por Gambarotta presenta, en efecto, las características propias de un radical orgánico

( $g = 2.0047$ , estructura hiperfina bien definida), ya que el electrón se centra en el ligando BIP y no en el átomo de aluminio.

### II.1.3. Estudio de la actividad catalítica de los monoalquilderivados Fe(R)(BIP).

**Comparación de la actividad catalítica de los complejos dialquilo y monoalquilo activados con TMA.**- En los estudios realizados con anterioridad en nuestro grupo de investigación,<sup>10</sup> se encontró que los complejos dialquílicos  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})$  carecen de actividad catalítica, pero polimerizan etileno en presencia de cantidades moderadas de TMA u otros derivados organoalumínicos. En la sección anterior ha quedado demostrado que la reacción de los complejos dialquílicos **14** y **15** con TMA produce, en primer término, las especies monoalquílicas  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{BIP})$  **28** y **29**, respectivamente, y que el proceso continúa con el intercambio del grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  por Me originando derivados monometilados, que se ha confirmado con la detección del complejo **30**. Aunque estos compuestos reaccionan a su vez con un gran exceso de TMA, las especies que se forman son alquilos de aluminio catalíticamente inactivos, como los aislados y caracterizados por el grupo del Prof. Gambarotta,<sup>17</sup> de los cuales el compuesto **31** constituye un nuevo ejemplo. Estos resultados sugieren que las especies monoalquílicas  $[\text{Fe}(\text{R})\text{BIP}]$  son intermedios importantes en el proceso catalítico de polimerización, al menos en los sistemas modelo que estamos estudiando. De ser así, la activación de los complejos dialquílicos  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP})]$  con TMA consistiría, en primer término, en la formación de dichos compuestos monoalquílicos, y por tanto estos últimos deberían presentar propiedades catalíticas. Con el fin de comprobar este punto, decidimos comparar en primer lugar la actividad catalítica de los complejos dialquílicos **14** y **15** y los correspondientes monoalquilos **28**, **29** y **30** en presencia de 100 equivalentes de TMA. Estos experimentos se llevaron a cabo en reactores de vidrio pequeños, de tipo Fischer-Porter, con control continuo del consumo de etileno. Los cambios en la temperatura de la mezcla de reacción se midieron por medio de una sonda interna. Los resultados de estos experimentos se muestran en las Tablas II.1 y II.2

La reproducibilidad de los experimentos se ve dificultada por la sensibilidad de los complejos alquílicos y la dificultad que presenta el manejo de cantidades muy pequeñas de los mismos, por lo que en estas series de experimentos se em-

plean cargas de catalizador más elevadas de lo habitual (5  $\mu\text{mol}$  en lugar de 0.5 – 1  $\mu\text{mol}$ ). Con objeto de reducir las variaciones de temperatura a lo largo de los experimentos, el reactor se situó en un baño termostático a 25 °C. Con todo, en algunos de los ensayos se observaron incrementos de temperatura de hasta 50 °C, que pueden haber influido en las características del polímero. Como se discute a continuación, los dialquilos y monoalquilos presentan actividades semejantes y dan origen al mismo tipo de productos.

Las curvas de actividad catalítica indican que tanto los complejos dialquilo como los de tipo monoalquilo se activan con rapidez al entrar en contacto con el cocatalizador, y su actividad alcanza el máximo al cabo de unos 5 minutos de iniciada la reacción, decayendo a continuación. El descenso de la actividad es tanto más rápido cuanto más elevado es el pico de temperatura alcanzado, debido a la desactivación térmica del catalizador. La productividad de los catalizadores aumenta con la presión y se da una relación aproximadamente lineal entre la productividad y la presión. Los sistemas  $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$  activados con alumoxanos manifiestan también esta misma característica, de la que se deduce que la velocidad del proceso de propagación del polímero presenta una dependencia de primer orden cinético con respecto a la concentración del monómero. Al expresar la actividad catalítica en unidades que incluyen la presión ( $\text{Kg PE} / \text{mol Fe} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ), su efecto se cancela, y no se observan grandes variaciones. Aún así, se observan variaciones de un experimento a otro, y una se mantiene la tendencia al aumento de la actividad con la presión. Los cambios que se observan son debidos, en parte, al mejor transporte del monómero y a la elevación de la temperatura que se da al aumentar la productividad, pero también a variaciones aleatorias. Por tanto, para comparar las actividades de los distintos catalizadores, resulta conveniente considerar sus valores promedio en el intervalo de presiones estudiado (3 – 9 bar), las cuales se representan en la Figura II.16. Como se puede observar, los complejos que contienen el ligando  $^{\text{Mes}}\text{BIP}$  son algo más activos que los derivados del más voluminoso  $^{\text{iPr}}\text{BIP}$ , pero no se observan diferencias significativas entre los complejos dialquilo y monoalquilo en lo que se refiere a la actividad catalítica.

**Tabla II.1.** Comparación de las actividades catalíticas de los complejos  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{MesBIP})$  (**14**) y  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{MesBIP})$  (**28**).<sup>a</sup>

Expt	Cat.	t <sup>b</sup> (min)	P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (bar)	Rto (grs)	ΔT <sup>c</sup> (°C)	A <sub>m</sub> <sup>d,e</sup>	A <sub>max</sub> <sup>e,f</sup>	M <sub>n</sub> x 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> x 10 <sup>-3</sup>	PDI <sup>g</sup>	Tipo <sup>h</sup>
336	<b>14</b>	20	3	0.35	1.2	70.0	202.4				
310	<b>14</b>	20	5	3.95		474.0	754.8	5.49	70.0	12.8	B
318	<b>14</b>	17	7	4.90	16.2	494.1	611.6				
337	<b>14</b>	19	7	4.33	22.3	390.7	763.0	10.48	57.3	5.5	B
390	<b>28</b>	20	3	0.65	1.4	70.0	228.8				
312	<b>28</b>	20	5	3.70		130.0	547.4	4.02	102.7	25.5	B
391	<b>28</b>	20	5	4.10	10.3	444.0	623.5				
319	<b>28</b>	20	7	4.00	20.4	492.0	813.7				
392	<b>28</b>	20	7	5.10	31.6	342.9	1508.1				
393	<b>28</b>	7	9	4.95	39.0	437.1	2047.1	4.23	60.4	14.3	B

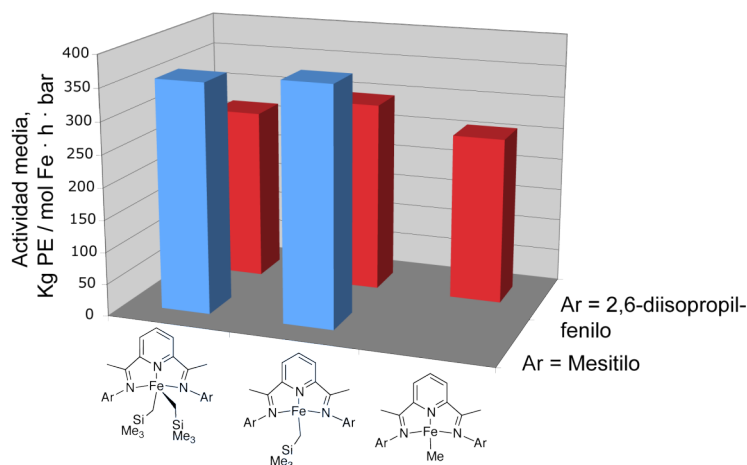
a) Condiciones experimentales: 5 μmol catalizador, 100 equiv. TMA. T externa, 25 °C. Disolvente: tolueno, 50 ml b) Tiempo de reacción. c) incremento de temperatura interna observado. d) Actividad media calculadas sobre el peso de PE aislado e) Actividad en Kg PE/mol-h-bar. f) Actividad máxima alcanzada calculada desde el registro de consumo. g) Polidispersidad (PDI), M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> h) M: polímero monomodal; B: bimodal; P, polimodal.

**Tabla II.2.** Comparación de las actividades catalíticas de los complejos  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{IPrBIP})$  (**15**),  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{IPrBIP})$  (**29**) y  $\text{Fe}(\text{Me})(\text{IPrBIP})$  (**30**).<sup>a</sup>

Expt	Cat.	t <sup>b</sup> (min)	P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> (bar)	Rto (grs)	ΔT <sup>c</sup> (°C)	A <sub>m</sub> <sup>d,e</sup>	A <sub>max</sub> <sup>e,f</sup>	M <sub>n</sub> x 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> x 10 <sup>-3</sup>	PDI	Tipo <sup>g</sup>
362	<b>15</b>	20	3	0.98	3.4	196.0	271.0				
363	<b>15</b>	20	5	2.59	14.9	310.8	812.2				
364	<b>15</b>	6	7	3.45	9.8	295.7	311.4				
325	<b>29</b>	20	3	2.58	8.4	516.0	855.9				
384	<b>29</b>	20	3	1.36	2.4	272.0					
394	<b>29</b>	20	3	0.35	0.9	70.0	206.9	39.8	165.1	4.1	M
395	<b>29</b>	20	5	1.60	5.1	192.0	337.8				
396	<b>29</b>	20	7	4.95	19.2	424.3	660.7	2.9	284.4	97.7	P
397	<b>29</b>	6	9	5.32	55.0	1289.7	3471.5	3.3	48.9	15.0	B
366	<b>30</b>	20	3	0.84	2.1	168.0	286.2				
360	<b>30</b>	20	5	3.54	10.7	424.8	620.3	4.7	39.0	8.2	B
367	<b>30</b>	20	5	2.63	14.8	315.6	815.2				
361	<b>30</b>	12	7	4.80	32.4	685.7	1494.8				
362	<b>30</b>	20	7	2.90	20.0	248.6	487.1				

a) Condiciones experimentales: 5 μmol catalizador, 100 equiv. TMA. T externa, 25 °C. Disolvente: tolueno, 50 ml b) Tiempo de reacción. c) incremento de temperatura interna observado. d) Actividad media calculada sobre el peso de PE aislado e) Actividad en Kg PE/mol-h-bar. f) Actividad máxima alcanzada calculada desde el registro de consumo. g) Polidispersidad (PDI), M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> h) M: polímero monomodal; B: bimodal; P, polimodal.

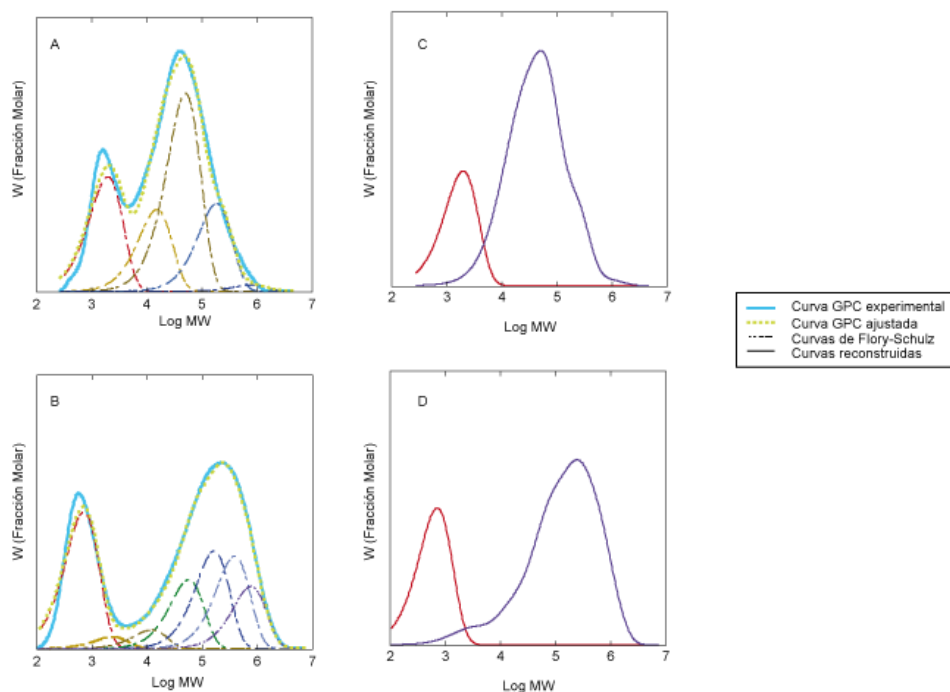
Como se puede ver en las Tablas II.1 y II.2, los polietilenos que generan los complejos alquílicos en presencia de TMA presentan polidispersidades muy



**Figura II.16.** Comparación de las actividades promedio de los complejos mono- y dialquílicos en el intervalo de presiones comprendido entre 3 y 9 bar.

muy grandes, que alcanzan a veces valores de casi cien unidades. Las curvas de GPC presentan en casi todos los casos dos máximos bien diferenciados, es decir, se trata de polímeros bimodales. Ello indica que sus distribuciones de pesos moleculares son complejas, resultado de la superposición de dos o más fracciones de pesos moleculares diferentes, cada una de ellas con una distribución característica.

Los datos de  $M_n$  y  $M_w$  globales que se obtienen a partir de las curvas complejas de GPC son poco informativos, ya que dependen no solo de los pesos moleculares de sus distintas fracciones, sino de las proporciones en que éstas se encuentran. Debido a ello, los valores de  $M_n$ ,  $M_w$  y PDI presentan una dispersión notable. Con objeto de caracterizar estos polímeros de manera algo más precisa, hemos analizado las curvas de GPC por medio de un procedimiento de desconvolución, descomponiéndolas en sumas de curvas elementales de tipo Flory-Schulz, hallando las combinaciones que reproducen con mayor precisión la curva original. Después, se han combinado las curvas elementales para reproducir las fracciones



**Figura II.17.** Desconvolución de las curvas de GPC correspondientes a los polímeros de los experimentos 310 (A) y 362 (B), y reconstrucción de las distribuciones de pesos moleculares de las fracciones de bajo y alto peso molecular correspondientes (C, D).

**Tabla II.3.** Caracterización de las fracciones de polietilenos bimodales por desconvolución de curvas GPC .

Expt	Catal.	Global		Fracción 1				Fracción 2			
		$M_n$ $x$ $10^{-3}$	PDI <sup>3</sup>	$M_{pk}^a$ $x$ $10^{-3}$	$M_n$ $x$ $10^{-3}$	PDI	% <sup>b</sup>	$M_{pk}^a$ $x$ $10^{-3}$	$M_n$ $x$ $10^{-3}$	PDI	% <sup>b</sup>
310	<b>14</b>	5.5	12.8	1.5	1.0	2.0	24	40.0	19.8	4.5	76
337	<b>14</b>	10.5	5.5	1.3	0.7	2.0	6	38.5	17.6	3.3	94
312	<b>28</b>	4.0	25.5	0.7	0.4	2.0	15	75.7	19.1	6.4	85
393	<b>28</b>	4.23	14.3	1.2	0.7	2.0	20	30.2	12.6	5.8	80
362	<b>15</b>	2.0	113.3	0.5	0.4	2.0	28	195.0	30.5	14.2	72
394 <sup>c</sup>	<b>29</b>	39.8	4.1	--	--	--	--	80.6	39.8	4.1	100
396 <sup>d</sup>	<b>29</b>	2.9	97.7	0.3	0.2	2.0	9	237.1	82.5	4.4	80
				2.5	2.1	2.0	10				
397	<b>29</b>	3.3	15.0	2.2	1.3	2.0	55	31.6	15.9	5.9	46
360	<b>30</b>	4.7	8.2	1.2	0.8	2.0	18	402.7	88.4	7.0	82

a) Peso molecular más abundante en la fracción (máximo en la curva de GPC). b) Porcentaje en peso de la fracción. c) Polímero monomodal. d) Se observa una distribución trimodal con dos picos de bajo peso molecular.



de alto y bajo peso molecular, y determinar así los valores de  $M_n$  y  $M_w$  que las caracterizan. Los cálculos se han realizado con la ayuda de una hoja de cálculo Excel, amablemente facilitada por el Prof. Joao B. P. Soares, de la Universidad de Waterloo, Canadá. En la Figura II.17 se muestran, como ejemplos, el tratamiento realizado sobre las curvas GPC correspondientes a los experimentos 310 (Tabla II.1) y 362 (Tabla II.2).

Los valores de  $M_n$  y PDI que se obtienen para las fracciones individuales mejoran la consistencia de los resultados. En todas las muestras estudiadas, la parte de la curva GPC correspondiente a la fracción de bajo peso molecular es estrecha, y se puede describir aproximadamente con una sola curva de Flory-Schulz. Como se puede ver en la Figura II.17, el ajuste no es perfecto, lo cual se debe probablemente a que una parte de este producto ligero es soluble y se pierde durante el aislamiento del polímero. Aún así, se puede considerar una aproximación aceptable, por lo que las fracciones ligeras presentan en todos los casos una polidispersidad de 2.0, que corresponde al valor teórico ideal de dicha distribución. Por el contrario, para reproducir la forma de la curva GPC en la zona de la fracción pesada, es necesario emplear una combinación de varias funciones de Flory-Schulz. La combinación de esas curvas permite conducir a curvas que presentan mayores valores de polidispersidad. La Tabla II.3 recoge ambos parámetros, que caracterizan las fracciones ligera y pesada, así como el porcentaje en que éstas se combinan en cada una de las muestras. Estos datos permiten comparar mejor las características de nuestros polímeros con los datos que se encuentran en la bibliografía para los catalizadores formados con complejos dihaluro y alumoxanos. Se encuentran tres puntos de semejanza:

1) *Distribución de pesos moleculares*: La formación de polímeros bimodales es también característica de los catalizadores que se obtienen al activar los complejos  $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$  con alumoxanos. Gibson ha estudiado la influencia de las condiciones de reacción sobre la forma de la curva GPC en el caso del sistema  $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}_2\text{BIP})]/\text{MAO}$ , encontrando que para relaciones Fe/Al elevadas, se obtienen polímeros que contienen dos fracciones, una de bajo peso molecular, centrado en 2000 unidades de masa atómica y otra, más ancha y variable, cuyo máximo se presenta entre 40.000 y 400.000 unidades. Estos valores se refieren al máximo de

la curva, o  $M_{pk}$ . Las distribuciones de las muestras de polietileno que se obtienen con los complejos **15**, **29** y **30** con TMA (experimentos 362, 397 y 360, Tabla II.2) son similares, y presentan un máximo de bajo peso molecular en torno a 1000 UMA y otro de alto peso molecular, cuyo máximo se sitúa entre 100.000 y 400.000. Del mismo modo ocurre con los polímeros obtenidos con los catalizadores **14** y **28**, los cuales presentan en todos los casos distribuciones bimodales, con máximos situados en torno a 700 y 40.000. Gibson ha demostrado que la formación de polímeros bimodales se debe a que el mecanismo de terminación de cadena más usual, la transferencia de cadena al monómero, compite con un segundo mecanismo, la transferencia de cadena al aluminio.<sup>8</sup> Este segundo mecanismo solo adquiere importancia cuando la proporción de MAO es más elevada. En nuestro sistema se da una situación similar, pero la fracción ligera se forma en mayor proporción porque el TMA es un mejor agente de transferencia de cadena que el MAO.<sup>18</sup> Admitiendo esta conclusión, será la fracción pesada la que caracterice mejor las propiedades del catalizador, ya que ésta se forma a través de un mecanismo que depende intrínsecamente de las propiedades del complejo de hierro utilizado, y en menor medida del agente cocatalizador. En cualquier caso, las fracciones ligeras apenas se diferencian en sus valores de polidispersidad y  $M_n$ , por lo que resultan poco informativas.

2) *Efecto de la estructura del catalizador*: Una de las características más típicas de los catalizadores de hierro con ligandos BIP es la correlación entre el tamaño de los sustituyentes *orto*, *orto'* de los anillos aromáticos del ligando y el peso molecular del polímero que generan. Esta correlación no se aprecia directamente en los datos de  $M_n$  de los polímeros obtenidos con TMA, pero aparece con claridad cuando se comparan los valores correspondientes a las fracciones pesadas, que se encuentran entre 13.000 y 18.000 en los derivados de <sup>Mes</sup>BIP, y son superiores a 30.000 en los de <sup>iPr</sup>BIP. La muestra de polietileno correspondiente al experimento 397 presenta un  $M_n$  más bajo (15.000), probablemente debido a que en este caso la temperatura de la mezcla de reacción se elevó más de 50° C como resultado de la elevada actividad catalítica.

---

<sup>18</sup> G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. van Meurs. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10701.

3) *Independencia del peso molecular de los polímeros respecto a la presión de etileno*: Ésta se observa de manera especialmente clara en los polímeros que derivan de los catalizadores con ligandos <sup>mes</sup>BIP, ya que los valores de  $M_n$  de la fracción pesada son muy similares en todos los casos a pesar de las variaciones de presión. Compárense, por ejemplo, los resultados correspondientes a los experimentos 310 y 337, en los que se emplea el catalizador **14** a 5 y 7 bar, o los experimentos 312 y 396, en los que **28** se usa a 5 y 9 bar. En ambos casos, el valor de  $M_n$  de la segunda fracción apenas muestra cambios y se encuentra comprendido entre 13000 y 19000 unidades. En el sistema de <sup>iPr</sup>BIP, se pueden comparar los experimentos 394 y 397, en los cuales se emplea el catalizador **29** a 3 y 7 bar. En este caso hay un aumento del peso molecular desde 39.800 a 82.500 unidades. Sin embargo, podemos considerar que este aumento es poco significativo dada la anchura de las curvas. Gibson describe un aumento semejante del peso molecular del polietileno producido por el catalizador  $[\text{FeCl}_2(\text{iPrBIP})]/\text{MAO}$ , sin atribuirle significación alguna.<sup>8</sup> La ausencia de cambios importantes en el peso molecular del polímero al variar la presión contrasta con el efecto directo que esta última tiene sobre la actividad catalítica, y permite extraer una consecuencia importante. Como el peso molecular del polímero depende de la relación entre las velocidades de los procesos de propagación y de terminación de la cadena (véase la Introducción de esta Memoria), la forma en que ambas velocidades dependen de la concentración del monómero, o lo que es lo mismo, de la presión, ha de ser la misma para que su efecto se cancele. Por tanto, como la actividad catalítica depende en primer término de la velocidad de propagación, también la transferencia de cadena debe presentar una dependencia directa con la concentración del monómero. Como esto se refiere a la fracción pesada del polímero, la conclusión se aplica solo al proceso de transferencia de cadena al monómero, no al aluminio.

Como los valores de  $M_n$  de la fracción pesada caracterizan mejor la actividad del catalizador, es razonable emplearlos para comparar las características de los polietilenos generados con complejos monoalquilo y dialquilo. Como hemos mencionado ya, la fracción pesada de los polímeros que se obtienen con los catalizadores **14** y **28** presenta prácticamente los mismos valores de  $M_n$  en todos los experimentos. Aunque se encuentran mayores variaciones en el peso molecular

de la fracción pesada que generan los catalizadores que contienen el ligando <sup>iPr</sup>-BIP, nuestros datos dejan ver que tampoco se dan diferencias significativas entre los productos que se obtienen con el dialquilo **15** y los monoalquilos **29** y **30**. Por ejemplo, las fracciones pesadas de los polímeros correspondientes a los experimentos 362 (complejo **15**) y 394 (complejo **29**) tienen prácticamente el mismo  $M_n$ . El cambio del grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**29**) por Me (**30**) tampoco tiene efectos significativos sobre los pesos moleculares del polímero formado, como se puede ver al comparar los experimentos 396 y 360.

**Actividad catalítica de los complejos monoalquilo en ausencia de agentes activadores.**- Los datos que se han presentado en la sección anterior permiten concluir que la activación de los complejos dialquilo  $\text{FeR}_2(\text{BIP})$  y monoalquilo  $\text{FeR}(\text{BIP})$  con TMA conduce a sistemas catalíticos indistinguibles tanto en lo que respecta a su actividad catalítica, como al tipo de productos que generan. Esta conclusión está de acuerdo con la hipótesis que planteamos al comienzo, de que el proceso de activación de los complejos dialquílicos con TMA implica su transformación previa en especies monoalquílicas. De ser así, se plantea la cuestión de si los complejos monoalquílicos están directamente implicados en el proceso catalítico, en cuyo caso deberían ser capaces de catalizar la polimerización de etileno en ausencia de cocatalizadores. A favor de esta idea, se puede aducir que mientras en los complejos dialquilo el átomo central se encuentra pentacoordinado, éste contiene solo cuatro ligandos en los monoalquilos, y por tanto se encuentra coordicomplejo catalizador pueda interaccionar con el monómero y desarrollar su actividad catalítica. En la bibliografía se han descrito aductos estables  $\text{FeR}(\text{L})(\text{BIP})$ , que confirman esta idea.<sup>1a,13</sup> Por tanto, hemos considerado de interés examinar la actividad catalítica de los complejos **28**, **29** y **30** en ausencia de TMA u otros cocatalizadores.

Cuando se hace burbujear etileno a través de una disolución del complejo **28** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a temperatura ambiente y se registra su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , se observa que la intensidad de la señal de la olefina decrece con el tiempo, y a la vez tiene lugar la precipitación de polietileno sólido. Sin embargo, los intentos de llevar a cabo esta reacción en mayor escala, empleando las condiciones de traba-

jo habituales (5  $\mu\text{mol}$  de catalizador, 50 ml de tolueno y 3 bar de etileno, 25 °C) no produjeron cantidades detectables del polímero. En estos experimentos se observa que la disolución del catalizador se decolora gradualmente, lo que sugiere que en ausencia de alquilos de aluminio, las impurezas presentes en el etileno lo desactivan. Con objeto de reducir en lo posible este problema, se llevaron a cabo una serie de experimentos empleando mayores cargas de catalizador (30  $\mu\text{mol}$ ) y etileno de alta pureza (99.99 %), en un volumen reducido de disolvente (3 ml) y 25 °C, los cuales producen cantidades apreciables de polietileno. Los resultados de estos experimentos se recogen en las Tablas II.4 y II.5. A pesar de las precauciones excepcionales que se tomaron para llevar a cabo estos experimentos, las actividades catalíticas que se registran son muy pequeñas en todos los casos. No obstante, la capacidad de los complejos para polimerizar u oligomerizar el etileno sin necesidad de cocatalizadores es muy significativa desde el punto de vista del mecanismo de estas reacciones.

De manera sorprendente, los complejos **29** y **30** no producen polietileno bajo las mismas condiciones, sino oligómeros de bajo peso molecular. Como se puede ver en el experimento 441 (Tabla II.4), al elevar la temperatura a 60 °C, el compuesto **28** se comporta como **29** y **30**, y produce también oligómeros ligeros.

Los datos que se recogen en las Tablas II.4 y II.5 muestran que la actividad catalítica de todos los complejos monoalquílicos tiende a aumentar con la presión de etileno, si bien decrece en los experimentos realizados a presión más elevada, debido a que la velocidad de desactivación del catalizador aumenta con el nivel de concentración de las impurezas que acompañan al monómero. En conjunto, los tres complejos presentan niveles de actividad semejantes. Sin embargo, es interesante destacar que, como ocurre en presencia de TMA, el complejo **28** es algo más activo que los complejos **29** y **30**. Entre estos últimos, el segundo es el que presenta mayor actividad, presumiblemente porque el enlace Fe-C es algo más reactivo en el derivado de metilo que en el de trimetilsililmetilo.

El análisis de las mezclas de oligómeros por RMN indica que se trata de mezclas de  $\alpha$ -olefinas (> 95 %), cuya composición se ha cuantificado por comatografía de gases (Figura II.18). En todos los casos, la representación gráfica del

logaritmo del grado de polimerización (numero de unidades de monómero) de cada oligómero frente al logaritmo de su fracción molar es lineal. Esto confirma que las distribuciones de pesos moleculares de los oligómeros obedecen la ley estadística de Flory-Schulz, y permite caracterizar las mezclas de oligómeros a

**Tabla II.4.** Polimerización de etileno con el complejo **28** en ausencia de TMA<sup>a</sup>

Expto	Fe (mmol)	P (bar)	t reac. (h) <sup>b</sup>	Rto (mg)	TON	TOF	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
438	30	2	21.5	61.9	73.7	3.4			
435	31	3	21.5	248.1	282.2	13.1	5.2	65.8	12.2
439	31	4	23.0	599.2	691.3	30.1			
436	30	5	21.0	400.4	476.3	22.7			
441 <sup>c</sup>	30	3	21.0	162.4	193.3	9.2	Oligómeros <sup>d</sup>		
519	30	3	18.0	164.1	198.6	11.0	39.8	238.1	5.9
521	30	3	8.0	318.9	379.7	47.5	81.5	681.5	8.4

a) Condiciones de reacción: Disolvente: tolueno, 3 ml, temperatura, 25 °C, excepto donde se especifica. b) Tiempo de reacción. c) Temperatura, 60 °C. Distribución Flory-Schulz con  $\alpha = 0.52$ .

**Tabla II.5.** Oligomerización de etileno con los catalizadores **29** y **30**.<sup>a</sup>

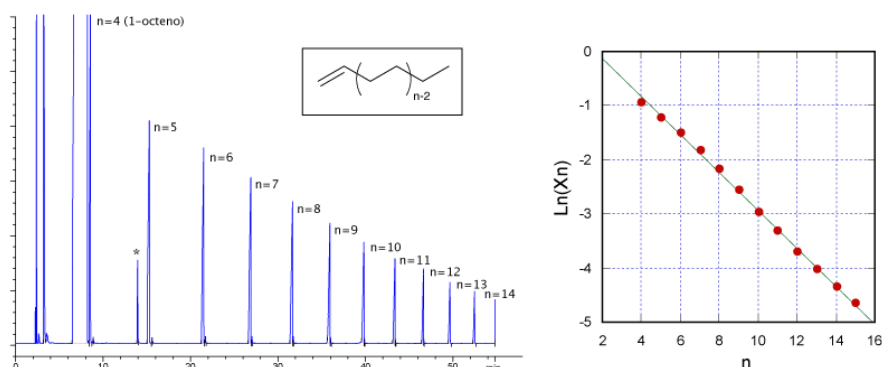
Expto	Catal	Fe (mmol)	P (bar)	t reac (h)	Rto (mg)	TON	TOF	$\alpha^b$
445	<b>29</b>	29	2	19.5	14.0	17.6	0.9	0.61
442	<b>29</b>	30	3	23.0	184.8	227.6	9.9	0.69
454	<b>29</b>	30	4	22.0	28.0	31.3	1.5	0.72
443	<b>29</b>	20	5	20.0	30.8	40.4	2.1	0.74
432	<b>30</b>	33	2	20.0	187.6	6.8	0.3	0.52
429	<b>30</b>	33	3	18.0	350.0	383.7	21.3	0.67
433	<b>30</b>	34	4	20.0	378.0	402.7	20.1	0.70
434	<b>30</b>	33	5	22.0	62.16	66.9	3.0	0.74

a) Condiciones de reacción: Disolvente: tolueno, 3 ml, temperatura, 25 °C. b) Coeficiente  $\alpha$  de Flory-Schulz determinado por cromatografía de gases.

través del parámetro  $\alpha$  característico de esta distribución, que se recoge en la Tabla II.5. Este parámetro mide la relación que existe entre las abundancias del oligómero  $n$  y del siguiente homólogo más pesado,  $n+1$ , y representa la probabilidad relativa de que el oligómero  $n$  incorpore una molécula adicional de monómero. Como se puede ver en la Tabla II.5, los productos que se obtienen con los catali-

zadores **29** y **30** presentan valores de  $\alpha$  muy semejantes. Esto es precisamente lo que cabe esperar, si ambos compuestos actúan como precursores de una misma especie catalítica.

Los polímeros que produce el catalizador **28** en ausencia de cocatalizador presentan carácter bimodal, pero los valores de  $M_n$  de ambas fracciones son



**Figura II.18.** Ejemplo de análisis de una mezcla de  $\alpha$ -olefinas producida con el catalizador **30** (Experimento 433). Izquierda, cromatograma de gases (el asterisco indica el pico correspondiente a la referencia interna, mesitileno). Derecha, representación del logaritmo de la fracción molar de los oligómeros frente al grado de polimerización (número de unidades del monómero).

menos dispares y poseen mayor peso molecular que las de los polímeros bimodales que se obtienen en presencia de TMA. La desconvolución de las curvas de GPC de los polímeros obtenidos a 3 bar de presión de etileno (experimentos 435, 519 y 521, Tabla II.6) presentan valores de  $M_n$  de aproximadamente 9.000 y 200.000, y polidispersidades relativamente pequeñas, sólo algo mayores que 2, lo cual sugiere la existencia de dos especies propagadoras bien definidas. Aunque los tres experimentos que se consignan en la Tabla se realizaron con distintos tiempos de reacción (21, 19 y 8 h respectivamente) no se aprecian diferencias significativas en el peso molecular o la proporción de las dos fracciones, lo cual sugiere que ambas especies se encuentran presentes durante todo el experimento.

**Tabla II.6.** Caracterización de las fracciones de PE obtenidas con **28**.

Expt	t reac. (h)	Global		Fracción 1				Fracción 2			
		$M_n \times 10^{-3}$	PDI	$M_{pk} \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	$M_n \times 10^{-3}$	PDI	% <sup>b</sup>	$M_{pk} \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	$M_n \times 10^{-3}$	PDI	% <sup>b</sup>
435	21	53.8	12.2	19.1	8.2	2.7	20	616.6	274.2	2.7	80
519	19	39.8	6.0	19.5	8.4	2.5	20	199.5	109.2	2.6	80
521	8	81.5	8.4	18.6	10.1	3.0	14	575.4	271.6	2.6	86

a) Peso molecular más abundante en la fracción (máximo en la curva de GPC). b) Porcentaje en peso de la fracción.

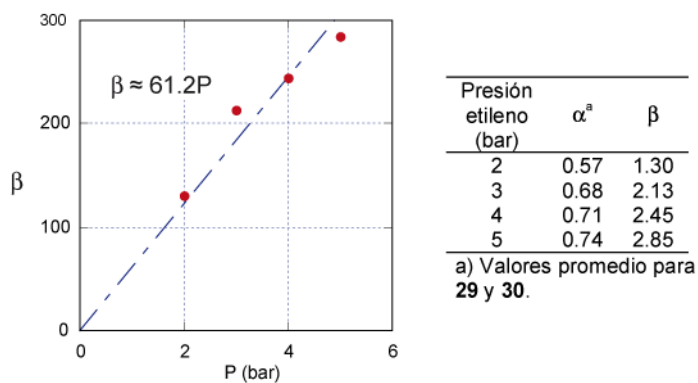
El comportamiento de los complejos **29** y **30** en ausencia de compuestos organoaluminicos difiere de manera cualitativa de lo que se observa en presencia de TMA, no sólo en lo que respecta a la actividad y el bajo peso molecular de los productos, sino también a que este último aumenta con a la concentración de etileno, lo cual se refleja en el valor del parámetro  $\alpha$  de Flory-Schulz. Se ha discutido con anterioridad que el peso molecular que alcanzan los productos depende directamente de la relación entre las velocidades del proceso de inserción del monómero y el de transferencia de cadena, las cuales vienen dados por las correspondientes constantes de velocidad  $k_{ins}$  y  $k_{tr}$ . La relación entre  $k_p$  y  $k_{tr}$  se denomina a veces parámetro  $\beta$ , el cual se puede calcular con facilidad a partir de  $\alpha$  (Ecs. 1 y 2), ya que :

$$\alpha = \frac{k_{ins}}{k_{ins} + k_{tr}}; \beta = \frac{k_{ins}}{k_{tr}} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (2)$$

En este caso particular, puesto que el producto está formado exclusivamente por  $\alpha$ -olefinas,  $k_{tr}$  corresponde a un único tipo de proceso, la transferencia de cadena al monómero. Asumiendo que **29** y **30** actúan como precursores de la misma especie catalítica, es razonable emplear los promedios de los valores de  $\alpha$  que se obtienen con ambos catalizadores para obtener una única serie de valores de  $\beta$ .





**Figura II.19.** Variación del parámetro  $\beta$  con la presión de etileno de los oligómeros obtenidos a partir de los complejos **29** y **30**. Como se puede ver en la Figura II.19, el valor de  $\beta$  es proporcional a la presión. Como la actividad catalítica (y por tanto la velocidad de la etapa de inserción,  $k_{ins}$ ) aumenta con la presión de etileno, *este resultado indica que  $k_{tr}$  no depende de la concentración del monómero.*

#### II.1.4. Investigación del mecanismo de las reacciones de polimerización y oligomerización de etileno catalizadas por complejos monoalquílicos Fe(R)(BIP).

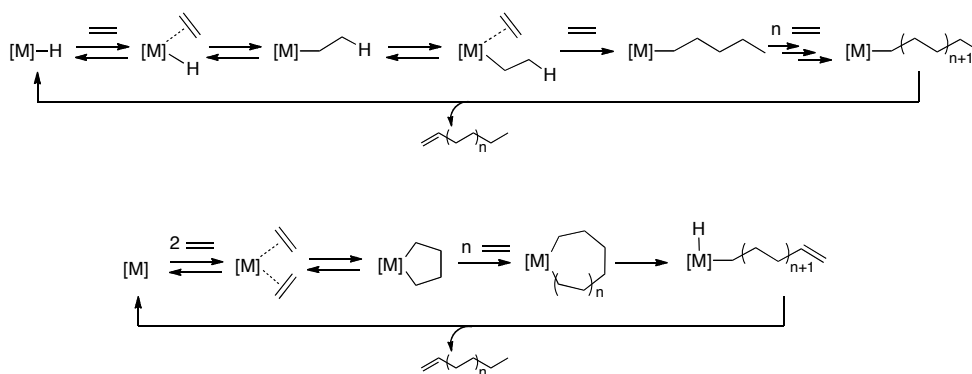
En la sección anterior se ha demostrado que los monoalquil complejos Fe(R)(BIP) poseen en sí mismos la capacidad de catalizar la oligomerización o polimerización de etileno, capacidad que se ve alterada de manera drástica en presencia de TMA. La influencia del cocatalizador se manifiesta, en primer lugar, en un aumento de varios ordenes de magnitud de la actividad catalítica, y en segundo lugar en la selectividad de la reacción, es decir, en la naturaleza de los productos que se obtienen. Este último efecto es más notable en los derivados del ligando <sup>iPr</sup>BIP, los cuales producen oligómeros de bajo peso molecular en ausencia del cocatalizador, y polímeros de peso molecular elevado en su presencia. A continuación se describe la investigación sobre el origen del efecto del TMA que hemos llevado a cabo, y se proponen mecanismos de reacción que permiten dar una explicación a este fenómeno.

Una de las primeras cuestiones que se plantean al considerar el efecto del TMA sobre la actividad catalítica de los complejos monoalquílicos, es si este reactivo altera de manera cualitativa la naturaleza de las especies catalíticas implicadas. Aunque son muchos los aspectos del mecanismo o mecanismos asociados a los catalizadores de polimerización de hierro que no se conocen con exactitud, existe un amplio consenso en que éste debe ser, en líneas generales del tipo Co-see-Arlman, el mismo que opera en otros sistemas basados en complejos de los elementos de transición. Al igual que ocurre en otros sistemas, en especial los complejos de Ni y Pd que contienen ligandos de tipo  $\alpha$ -diimina,<sup>19</sup> el peso molecular de los productos que se obtienen con complejos Fe(BIP) depende de la estructura de los ligandos, muy en especial del tamaño de los sustituyentes, ya que estos controlan la velocidad del proceso de transferencia de cadena. Por regla general, los catalizadores que presentan un mayor grado de impedimento estérico también

---

<sup>19</sup> a) S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10634. b) D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6686.

producen polímeros de mayor peso molecular. Cuando el ligando presente en el catalizador no es muy voluminoso, se obtienen productos de bajo peso molecular u oligómeros. Sin embargo, en ausencia de TMA, los derivados  $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]$  se comportan de modo opuesto: el derivado de  $^{\text{mes}}\text{BIP}$  **28** produce polietileno, mientras que los complejos **29** y **30**, que contienen el ligando  $^{\text{iPr}}\text{BIP}$ , más voluminoso, forman oligómeros. Este hecho podría indicar que la actividad de los complejos monoalquílicos se debe a un mecanismo diferente al de Cossee-Arlman, al menos en el caso de los derivados de  $^{\text{iPr}}\text{BIP}$ . Existe, en efecto, una ruta alternativa que opera con determinados catalizadores basados en cromo<sup>20</sup> o titanio.<sup>21</sup> Este mecanismo se compara con la ruta clásica de Cossee-Arlman en el Esquema II.5.



**Esquema II.5.** Dos mecanismos alternativos para la oligomerización de olefinas: en la parte superior el de Cossee-Arlman y en la inferior el de Briggs.

Fue propuesto originalmente por Briggs<sup>22</sup> para explicar la producción selectiva de oligómeros trímeros, e implica la formación de intermedios de tipo metalacíclico por medio de una reacción de acoplamiento oxidante de dos unidades de monómero sobre un centro metálico en bajo estado de oxidación. A continuación, el metalaciclo expande su tamaño por medio de inserciones sucesivas de monómero. Al aumentar su tamaño, aumenta también la flexibilidad del ciclo, lo cual permite al centro metálico acceder a los átomos de hidrógeno en la posición  $\beta$ . La

<sup>20</sup> D. F. Wass. *Dalton Trans.*, **2007**, 816.

<sup>21</sup> E. Otten, A. A. Batinas, A. Meetsma, B. Hessen *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5298

<sup>22</sup> J. R. Briggs. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 674.

abstracción de uno de estos átomos de hidrógeno, seguido del acoplamiento reductor del hidruro y la cadena alquílica, conducen a la terminación del crecimiento y devuelve al centro activo a su estado de oxidación original. Aunque el mecanismo metalacíclico se suele invocar para explicar la formación selectiva de oligómeros de bajo peso molecular (trímeros o tetrámeros), también puede dar lugar a la formación de mezclas de oligómeros de tipo Flory-Schulz cuando la velocidad de la reacción de inserción es mayor que la de eliminación de hidrógeno en  $\beta$ . Existen precedentes que apoyan la verosimilitud de este mecanismo en el sistema [Fe(BIP)].<sup>23</sup> El mecanismo de la oligomerización que hemos observado con los complejos **29** y **30** podría transcurrir a través de especies en las que el metal aparenta estados de oxidación formal +I y +III, pero también podría ser debido a la formación de pequeñas cantidades de especies de tipo Fe(0).

Es posible distinguir entre los mecanismos de oligomerización de Cossee-Arlman y de Briggs a través de un sencillo experimento que consiste en llevar a cabo la oligomerización de una mezcla 1:1 de etileno perdeuterado y de composición isotópica normal.<sup>24</sup> Cuando opera un mecanismo de tipo metalacíclico, el experimento origina mezclas de oligómeros con diferentes composiciones isotópicas (o *isótopologos*) cuyos pesos moleculares son siempre pares, ya que proceden de la combinación de unidades C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>. Por el contrario, en el mecanismo de Cossee-Arlman, el proceso de terminación de la cadena por eliminación de hidrógeno  $\beta$  implica la transferencia de un átomo de hidrógeno desde la cadena que se libera a la que comienza a formarse. En las reacciones de oligomerización de olefinas, la velocidad de la eliminación de hidrógeno  $\beta$  es mayor que la de inserción de una nueva unidad de monómero. La inserción reversible de etileno en el enlace M-H causa un rápido intercambio de hidrógeno entre unidades de monómero que produce todos los posibles isótopologos del etileno. Así pues, los oligómeros que se formen presentarán una distribución estadística de todas las composiciones isotópicas posibles, y por tanto sus pesos moleculares podrán ser

---

<sup>23</sup> a) M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13340. b) P. J. Chirik, K. Weighardt. *Science*, **2010**, *327*, 794.

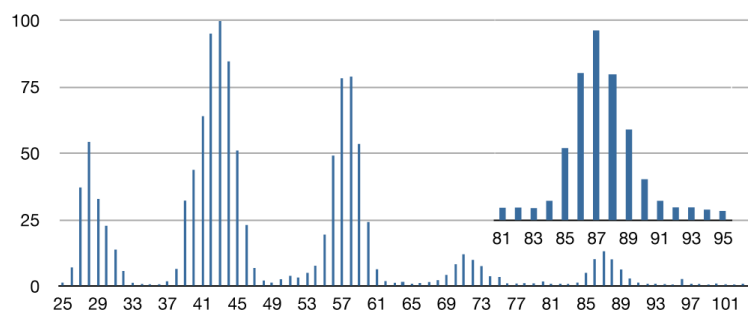
<sup>24</sup> A. K. Tomov, V. C. Gibson, G. J. P. Britovsek, R. J. Long, M. van Meurs, D. J. Jones, K. P. Tellmann, J. J. Chirinos. *Organometallics*, **2009**, *28*, 7033.

tanto pares como impares. Los derivados monoalquílicos de hierro con ligando  $iPr$ BIP proporcionan un sistema ideal para la aplicación de este ensayo, ya que producen una mezcla de oligómeros volátiles, que se pueden analizar por cromatografía de gases-masas. La ausencia de cocatalizadores evita complicaciones que complican el análisis de los resultados en otros sistemas, debido a la existencia de procesos secundarios que causan intercambios H/D, como la transferencia de cadena al aluminio. Debido a las dificultades prácticas que presenta la purificación del etileno deuterado, resultó preferible llevar a cabo la reacción de cooligomerización empleando cantidades limitadas de la mezcla  $C_2H_4/C_2D_4$ . Con este fin, se trató una muestra pura del complejo **30** con la mezcla de 1:1 de etilenos a la presión y temperatura ambientales y los oligómeros generados se analizaron por cromatografía de gases-masas. Los espectros de los distintos oligómeros la formación de mezclas de productos isótopologos sigue las leyes de la estadística. En sendos experimentos de control, se llevaron a cabo oligomerizaciones similares, empleando esta vez  $C_2H_4$  y  $C_2D_4$  puros, respectivamente, los cuales originan oligómeros fundamentalmente monoisotópicos.

En la Figura II.20 se muestra el espectro de la fracción correspondiente al 1-hexeno obtenido en el experimento de cooligomerización  $C_2H_4$  y  $C_2D_4$ . En la zona correspondiente al ión molecular podemos observar picos correspondientes a iones con masas tanto pares como impares. La distribución presenta un claro sesgo hacia las masas más ligeras, ya que el pico más abundante es el de masa 87, correspondiente al ión  $C_6H_{11}D_3$ , y no el 90 ( $C_6H_7D_7$ ), como cabría esperar para una distribución isotópica puramente estadística. Este sesgo se puede atribuir al efecto isotópico cinético, el cual favorece la transferencia de hidrógeno frente a la de deuterio. Con esta salvedad, el resultado de este experimento favorece claramente el mecanismo de tipo Cossee-Arman y es difícilmente reconciliable con la existencia de intermedios metalacíclicos.

El estudio de la interacción de los complejos monoalquílicos con etileno por RMN de  $^1H$  proporciona valiosos indicios acerca del mecanismo de reacción. A temperatura ambiente, el espectro de estos complejos no se altera cuando se burbujea etileno (5 ml de etileno, relación molar aprox.  $Fe:C_2H_4$  1 a 26) a través de disoluciones de los complejos monoalquílicos en  $C_6D_6$ , aunque la intensidad de la

señal de la olefina decrece gradualmente hasta desaparecer por completo. El ritmo de consumo de etileno es comparable al que se mide en los experimentos realizados en reactores: muestras que contienen 8  $\mu\text{mol}$  de **28**, **29** o **30** consumen 5 ml de etileno en 90, 60 y 45 min, respectivamente, reproduciendo el orden de reactividades observadas en el reactor (**28** < **29** < **30**), y frecuencias de ciclo comparables, del orden de 20 -40  $\text{h}^{-1}$ .

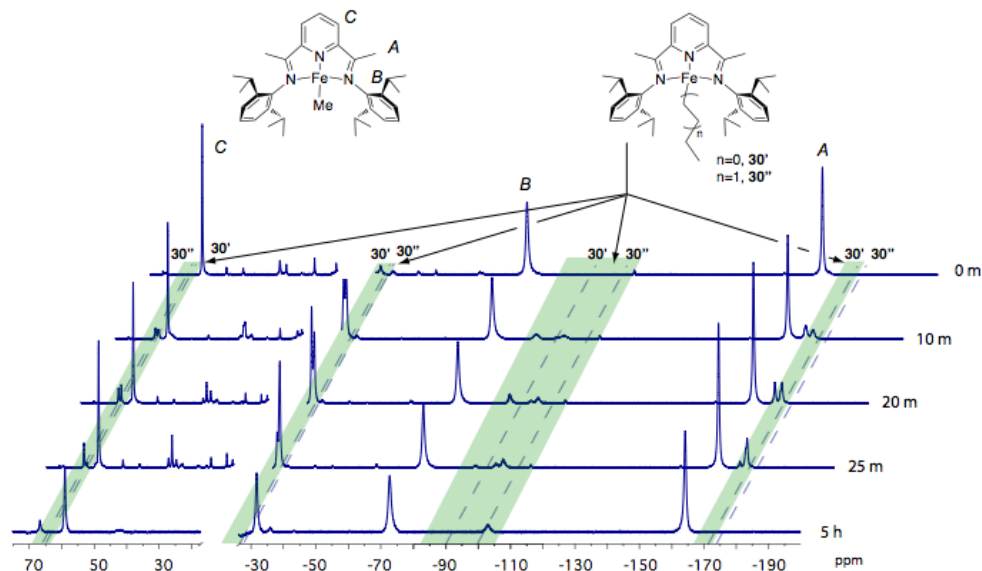


**Figura II.20.** Espectro de masas de la fracción de 1-hexeno obtenida en la cooligomerización de una mezcla 1:1 de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{D}_4$  con el complejo **30**.

Bajo estas condiciones, y al igual que sucede en los experimentos en reactor, el compuesto **28** produce únicamente polietileno, el cual precipita del medio de reacción y no se observa en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , mientras que los otros dos complejos originan oligómeros, cuyas señales son bien visibles.

Como los experimentos con los derivados de trimetilsililmtilo **28** y **29** no revelan la formación de otras especies organometálicas cabe concluir que sólo una pequeña fracción de las moléculas de complejo es catalíticamente activa en un momento dado. Ello indica que la inserción inicial de etileno en el enlace Fe-C es mucho más lenta que el proceso de propagación de la cadena. La baja reactividad de estos complejos se debe al efecto estabilizador del grupo  $\beta$ -sililo. Sin embargo, el seguimiento de la reacción del derivado de metilo **30** con etileno permite detectar nuevas señales, correspondientes a dos o más nuevas especies paramagnéticas (Figura II.21), identificados como los los derivados de etilo (**30'**) y *n*-butilo

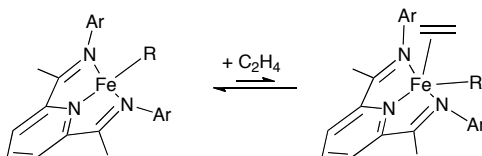
(**30''**), previamente descritos por Chirik. Los desplazamientos químicos citados en la bibliografía para **30'** y **30''** se marcan en la Figura con líneas de puntos. Como se puede ver, éstas se encuentran muy próximas a las señales que observamos en nuestro experimento. Las pequeñas diferencias que se dan entre los picos observados y las señales descritas en la bibliografía son sistemáticas, y tienen probablemente su origen en pequeñas variaciones de temperatura o de la concentración, a las que son sensibles los espectros de complejos paramagnéticos. Las intensidades relativas de las señales de **30'** y **30''** varían con el tiempo, y terminan anulándose al cabo de varias horas, lo cual está de acuerdo con la inestabilidad



**Figura II.21.** Seguimiento de la reacción del compuesto **30** con etileno por RMN de  $^1\text{H}$ . Las regiones en las que se observan nuevas señales se marcan en verde, y las líneas de puntos representan los desplazamientos químicos de las señales de **30'** y **30''** tomados de la bibliografía.

térmica de los derivados alquílicos que contienen hidrógeno en las posiciones  $\beta$ . Estas observaciones vienen a confirmar que el etileno se inserta en el enlace Fe-Me del complejo **30**, y a través de etapas sucesivas de inserción y de eliminación  $\beta$ , este proceso termina produciendo los derivados de etilo y butilo, **30'** y **30''**. El que estos compuestos se observen más fácilmente que otros alquilo superiores

res no es casual, ya que estas dos especies serían las más abundantes en un proceso de oligomerización a través de inserciones sucesivas. En cualquier caso, sería de esperar también que los espectros del derivado de hexilo y otros alquilos superiores no difieran significativamente de los de **30'**, y que sus señales se superpongan, complicando su detección individual.



**Esquema II.6.** Interacción reversible de los complejos monoalquílicos con etileno.

En conjunto, la máxima intensidad que alcanzan las señales originadas por las especies alquílicas representa aproximadamente 30 % de las del complejo **30**. El proceso catalítico consume por completo el etileno introducido en la muestra, cuando la mayor parte de **30** continúa aún incólume en la muestra. Esto significa que la velocidad de reacción de **30** con etileno es del mismo orden, pero sigue siendo más lenta que el proceso de propagación de la cadena alquílica, pues de otro modo las señales del complejo inicial desaparecerían por completo en los primeros instantes del experimento. Los datos de que disponemos no nos permiten explicar este hecho, ya que en principio cabría esperar que la inserción de etileno en los enlaces Fe-CH<sub>3</sub> y Fe-CH<sub>2</sub>R ocurra con velocidades comparables. Brookhart ha mostrado que este es precisamente el caso de los catalizadores de Ni y Pd con ligandos  $\alpha$ -diimina.<sup>19</sup> Sin embargo, nuestras observaciones no son excepcionales, ya que Mecking menciona que las inserciones de etileno y otras olefinas en los enlaces Ni-C de los complejos neutros de tipo (N-O)Ni(R)(dmsO) (N-O: ligando salicilaldiminato) es al menos un orden de magnitud más rápida con el derivado de etilo que con el de metilo.<sup>25</sup>

Aunque los espectros de RMN de los complejos monoalquílicos **28**, **29** o **30** no experimentan variaciones significativas en presencia de etileno a temperatu-

<sup>25</sup> A. Berkefeld, M. Drexler, H. M. Müller, S. Mecking. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12613.



ra ambiental, los procesos de polimerización y oligomerización sugieren que deben ser capaces de interactuar con dicha molécula. Esta interacción se pone claramente de manifiesto al registrar los espectros a baja temperatura. Estos espectros sugieren que el etileno se coordina al átomo de hierro formando un complejo alquilo-olefina de manera reversible, como se muestra en el Esquema II.6.

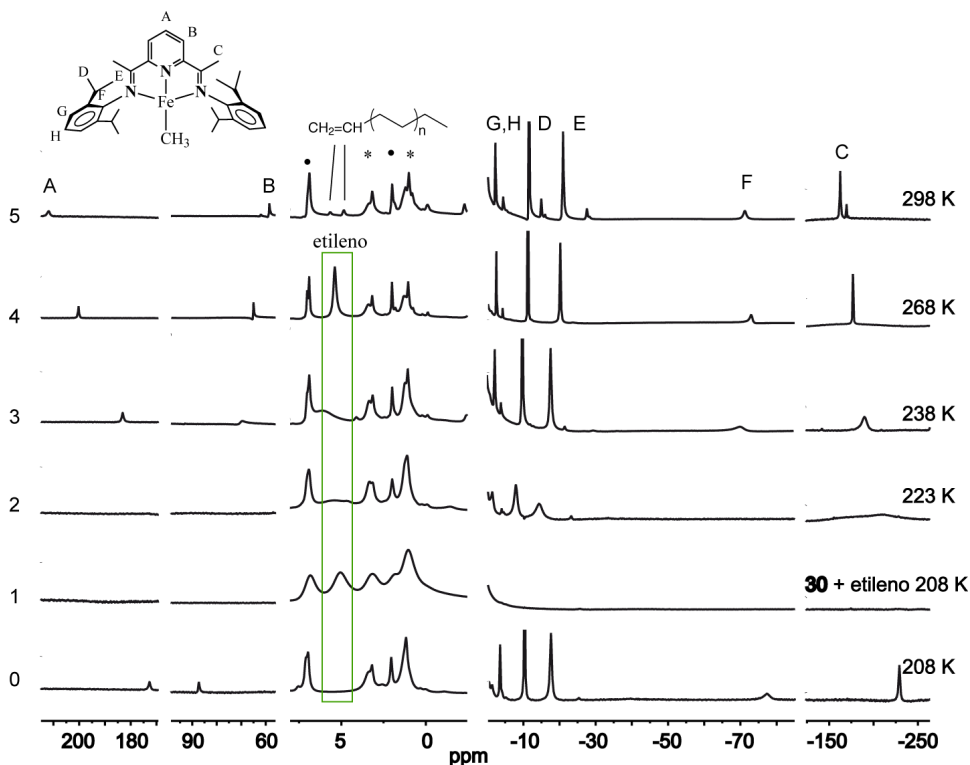
En la Figura II.22 se presenta la evolución del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una muestra del complejo **30** a la que se ha inyectado etileno a 208 K, a medida que la temperatura asciende hasta la ambiental. Tras la introducción de etileno, el espectro se ensancha de manera notable,<sup>26</sup> y se pierden las señales paramagnéticas. Sin embargo, la señal del etileno se observa con claridad a 5.25 ppm, su zona normal. Esto indica que, a la temperatura más baja, el equilibrio favorece la formación del complejo de etileno, que no origina espectro de RMN observable, pero el intercambio resulta suficientemente lento para resolver la señal del etileno libre. A 223 K, el intercambio entre el etileno libre y el coordinado se hace más rápido y la señal del etileno se ensancha hasta perderse en la línea base. Al mismo tiempo, comienzan a hacerse visibles algunas de las señales de isopropilo del complejo **30**, que aparecen anchas y desplazadas 4 – 5 ppm a campo más bajo respecto a su posición normal. Esto indica que, a esta temperatura, el aducto de etileno se disocia parcialmente y su intercambio con el complejo **30** es rápido en la escala de tiempo de RMN. A medida que los espectros se registran a temperaturas más elevadas, el equilibrio favorece cada vez más la disociación del etileno. La señal de éste reaparece cuando el espectro se registra a 238 K, muy ancha y desplazada aproximadamente 1 ppm a campo más bajo de lo normal. A 268 K, todas las señales aparecen mejor resueltas y prácticamente en las posiciones normales para el etileno y **30**, lo que indica que el aducto de etileno se disocia prácticamente en su totalidad. Al alcanzar la temperatura ambiente (298 K) el etileno se oligomeriza y su señal es sustituida por las correspondientes de las  $\alpha$ -olefinas.

Las señales de **30'** y **30''** se hacen también visibles. Esto indica que el complejo **30**-etileno es muy débil y a temperatura ambiente, la cantidad de com-

---

<sup>26</sup> En parte, el ensanchamiento del espectro es causado por la pérdida de resolución debida a la dificultad para fijar la señal de lock a esta temperatura en presencia de las especies paramagnéticas.

plejo de etileno en equilibrio con **30** debe ser muy pequeña, aunque suficiente para dar inicio al proceso de oligomerización.



**Figura II.22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **30** en tolueno- $d_8$  en presencia de etileno, registrados entre 208 K y temperatura ambiente. El espectro 0 corresponde al complejo **30** puro a 208 K, y el espectro 1 corresponde a la misma muestra, después de inyectar 24 equiv. de etileno a la misma temperatura. Los espectros 2 – 5 se han registrado a 223, 238, 268 y 298 K, respectivamente. Las señales marcadas con asterisco corresponden a pequeñas cantidades de impurezas diamagnéticas, las señales residuales del disolvente, marcadas con puntos y, en el espectro 5 se detectan los picos correspondientes a oligómeros ( $\alpha$ -olefinas) que se forman a temperatura ambiente. La resonancia del etileno se destaca en color verde.

Merece la pena destacar que, aunque con anterioridad se ha observado que ciertos complejos alquílicos de hierro con ligandos bidentados de tipo diimina interaccionan reversiblemente con etileno en disolución,<sup>27</sup> esta es la primera vez

<sup>27</sup> J. Volbeda, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp. *Organometallics*, **2009**, *28*, 209.

que dicha interacción se detecta en complejos de hierro con ligandos BIP, que presentan actividad catalítica. Junto con las restantes evidencias que se presentan en este capítulo, como el intercambio H/D en la co-oligomerización de  $C_2H_4 / C_2D_4$  y la observación de complejos alquílicos superiores durante la oligomerización de etileno con **30**, la interacción reversible del complejo alquílico con el etileno apoya la propuesta de un mecanismo de tipo Cossee-Arlman para la actividad catalítica de este tipo de complejos. Este mecanismo proporciona un marco para explicar la relación inversa entre el impedimento estérico del ligando y el peso molecular de los productos. Dicho comportamiento se puede atribuir a las diferentes estabilidades relativas de los complejos con olefina (véase el Esquema II.7), como se expone a continuación.

En la mayor parte de los catalizadores de polimerización u oligomerización, la etapa de terminación del crecimiento de la cadena tiene lugar cuando la especie activa experimenta un proceso de eliminación de hidrógeno  $\beta$ , y el fragmento olefínico es desplazado por una unidad del monómero.<sup>28</sup> En estos casos, la etapa de terminación corresponde un proceso de naturaleza *asociativa*, y se ve estorbada por el impedimento estérico que el ligando opone al acceso del monómero al centro metálico. Los catalizadores de Ni y Pd con ligandos  $\alpha$ -diimina constituyen los ejemplos mejor conocidos de este mecanismo, que opera también cuando los catalizadores de hierro se activan con cocatalizadores organoaluminicos. Por lo tanto, cuanto mayor es el tamaño de los sustituyentes alquílicos, mayor será el peso molecular de los productos.

Como se discutió en la sección anterior, tanto la actividad catalítica como el peso molecular de los oligómeros producidos por **29** y **30** aumenta linealmente con la presión de etileno. De esto se puede deducir que en la etapa de transferencia de cadena opera un mecanismo de tipo *disociativo*, y por tanto independiente de la concentración del monómero (Esquema II.7, parte inferior). Cuando la especie

---

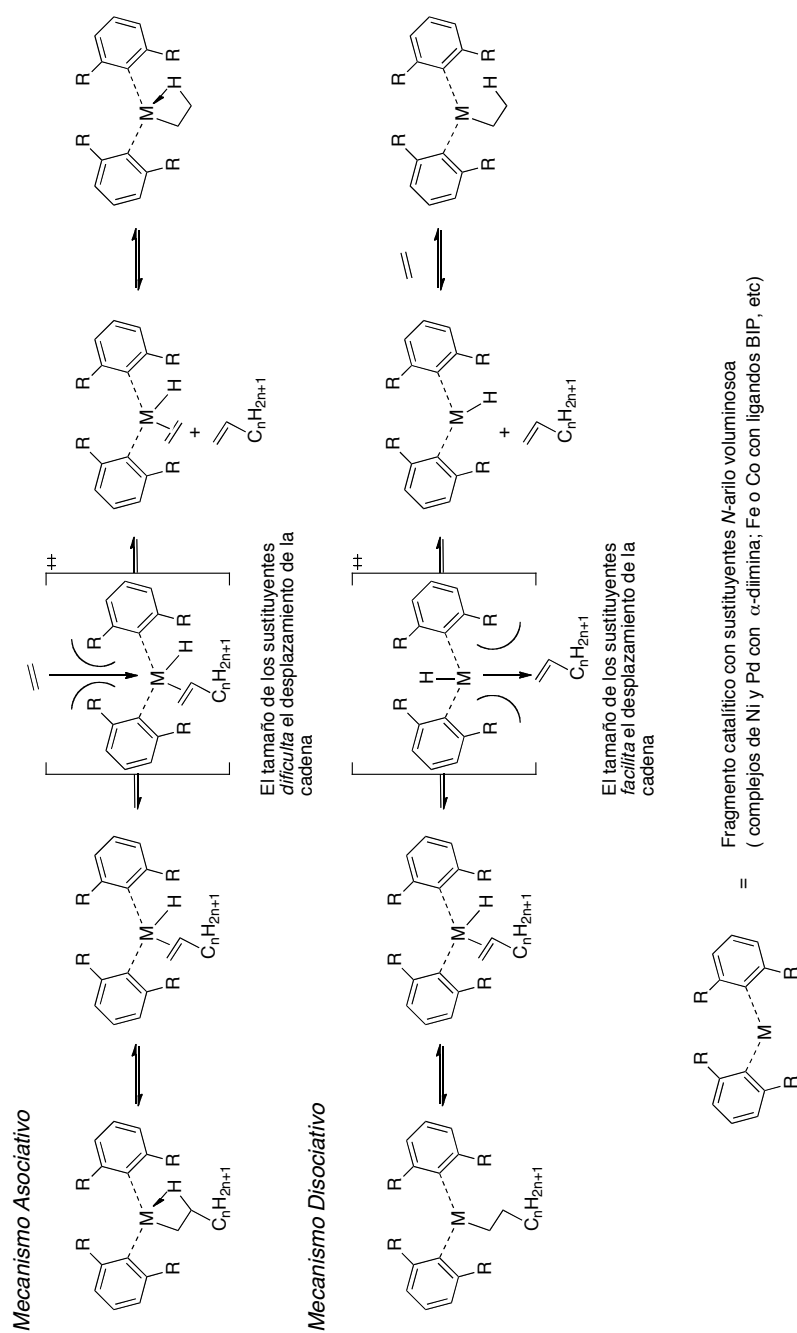
<sup>28</sup> La investigación del mecanismo de la transferencia de cadena por métodos computacionales ha puesto de manifiesto que la transferencia de la cadena al monómero puede ocurrir también a través de un mecanismo concertado que no requiere la previa eliminación de hidrógeno  $\beta$ . Este mecanismo es también asociativo, y no supone ninguna diferencia importante en el comportamiento del catalizador. Ver: L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6177.

activa experimenta un proceso de eliminación  $\beta$ , el fragmento olefínico resultante se disocia de manera espontánea, dando lugar a una especie de tipo hidruro [Fe(H)BIP], de manera similar a lo que hemos observado en el sistema **30** + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Esta situación es cualitativamente distinta a la que existe en los catalizadores de Ni y Pd, en los que un proceso de disociación semejante daría origen a especies tricoordinadas de 14 electrones, y por tanto sería energéticamente desfavorable. En este punto, es interesante destacar que, en el fondo, la presencia de sustituyentes voluminosos ejerce siempre el mismo efecto, que no es otro que desestabilizar la interacción del centro metálico con un ligando adicional. La diferencia estriba en si el proceso de transferencia de cadena presenta carácter asociativo o disociativo. En el caso de los complejos **29** y **30** el tamaño de los ligandos favorece la disociación del fragmento  $\alpha$ -olefina, y por tanto, conduce a la formación de cadenas de bajo peso molecular, pero la disociación de la olefina será algo menos favorable con el menos voluminoso <sup>mes</sup>BIP.<sup>29</sup> Sin embargo, al elevar la temperatura a 60 °C, **28** produce cadenas similares a las que se obtienen con **29** y **30** (Tabla II.4, Experimento 441). Esto sugiere que la temperatura más elevada desestabiliza la interacción metal-olefina y favorece la disociación del monómero. Sin embargo, la formación de polímero, y la práctica ausencia de oligómeros ligeros en los experimentos llevados a cabo en tubo de RMN, bajo condiciones de presión y temperatura ambientales, sugieren que en estas condiciones el peso molecular de los productos que forma **28** podría ser independiente de la presión, lo cual apunta a un mecanismo de tipo asociativo.<sup>30</sup> Por tanto, la situación es algo más compleja el ligando es <sup>mes</sup>BIP, ya que en este caso podrían competir dos mecanismos diferentes de transferencia de cadena, predominando uno u otro según las condiciones de reacción. La existencia de dos mecanismos competitivos para la transferencia

---

<sup>29</sup> Los espectros de RMN de **28** en presencia de etileno no muestran indicios seguros de la formación del aducto **28**·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Esto podría ser debido a que éste es desestabilizado por el considerable impedimento estérico del grupo CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>.

<sup>30</sup> En el momento de concluir la redacción de esta Memoria, no disponemos aún de datos de GPC que permitan establecer el efecto de la presión sobre los pesos moleculares de los polímeros que se obtienen con **28**.



**Esquema II.6.** Mecanismos asociativo y disociativo de transferencia de cadena en la polimerización u oligomerización de etileno.

de cadena podría explicar la distribución bimodal del peso molecular de los polímeros que se obtienen con **28**, la cual parece ser independiente del tiempo de reacción (ver Tabla II.6).<sup>31</sup>

Una vez examinado el comportamiento de los complejos Fe(R)(BIP) en ausencia de aditivos, nos planteamos examinar de qué modo éste es alterado por la presencia de alquilo de aluminio. Para ello, estudiamos el comportamiento los catalizadores en presencia de TMA por medio de experimentos de RMN similares a los que hemos descrito con anterioridad. Sin embargo, antes de abordar este estudio, trataremos de establecer si el efecto del TMA se ejerce de manera gradual a medida que aumenta su concentración, o si por el contrario su presencia induce una alteración brusca de las propiedades del catalizador, y en este caso cuál es la cantidad mínima que se requiere para que aparezca dicho efecto. Para ello, llevamos a cabo una serie de experimentos en reactor, en los que estudiamos el efecto de la adición de pequeñas cantidades de TMA sobre la actividad del derivado de metilo **30** bajo las condiciones similares que empleamos en el estudio de la actividad de este complejo en ausencia de aditivos. Los resultados de este estudio se presentan en la Tabla II.7.

Como se puede ver, la adición de cantidades estequiométricas o ligeramente superiores de TMA induce la formación de polímero de alto peso molecular, y al mismo tiempo reduce de manera dramática la de oligómeros, que se detectan en cantidades muy pequeñas por cromatografía de gases. La productividad del catalizador aumenta al incrementar la proporción de TMA. Al elevar la relación Al:Fe hasta 10:1, se hace necesario diluir el medio de reacción para evitar que éste se vea saturado por el polímero. En estas condiciones no se detecta la producción de oligómeros. La actividad del catalizador decrece en este experimento porque la dosis de TMA es insuficiente para eliminar todas las impurezas que acompañan al

---

<sup>31</sup> Esta no es la única explicación posible para este fenómeno, que podría deberse a otras causas, como la incorporación de las  $\alpha$ -olefinas en el curso de la polimerización. Hemos examinado esta última posibilidad, llevando a cabo la polimerización de etileno con **28** en presencia de 1-hexeno, sin que los espectros de RMN del producto muestren ramas butilo que evidencien la incorporación de este monómero, lo que permite descartar esta posibilidad. Además, si la distribución bimodal fuese el resultado de la incorporación de  $\alpha$ -olefinas, cabría también esperar que la fracción más pesada aumentase con el tiempo de reacción, lo que no se observa. Otra posible causa de la distribución bimodal de pesos moleculares sería la presencia de dos o más especies catalíticas diferentes, pero carecemos de datos a favor o en contra de esta última explicación.

monómero. El análisis de los polímeros por GPC indica que éstos presentan distribuciones de pesos moleculares monomodales, cuyas características ( $M_n$  y PDI) son comparables a las de la fracción más pesada de los polímeros que se obtienen en los experimentos realizados con los catalizadores **15**, **29** y **30** con relación Al:Fe 100:1 (ver Tabla II.3, Experimentos 362, 394, 397 y 360).

**Tabla II.7.** Actividad catalítica del complejo **30** en presencia de pequeñas cantidades de TMA.<sup>a</sup>

Expto	V reac (ml) <sup>b</sup>	[Fe] $\mu$ mol	Al:Fe	Rto PE, mg	$M_n$	$M_w$	PDI	Rto Olig., mmol	$\alpha$	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
461	5.5	25	1:1	14				trazas	0.83	20	1.0
463	12.0	25	2:1	756	122.0	497.9	4.1	trazas	0.64	1080	49.1
464	12.0	25	4:1	644	95.8	409.7	4.3	trazas		920	46.0
459	50.3	29	10:1	151				--	--	186	9.3

a) Condiciones de reacción: Disolvente, tolueno. Temperatura, 25 °C. Tiempo de reacción: 20 h. b) volumen total de la mezcla de reacción.

Este resultado sugiere que las especies activas que se forman bajo estas últimas condiciones se encuentran ya presentes incluso cuando la proporción Al:Fe se aproxima al valor estequiométrico. Resulta destacable que en estos últimos polímeros, siendo monomodales, no contienen una fracción de polietileno de bajo peso molecular que aparece en las muestras obtenidas con una relación Al:Fe 100:1. Esta diferencia apoya la interpretación, avanzada con anterioridad, de que la fracción ligera se produce como resultado de un mecanismo de transferencia de cadena al aluminio, ya que proceso debe ser mucho menos importante cuando la proporción Al:Fe es muy baja.

Recientemente, Bryliakov y Talsi han estudiado la interacción del complejo **30** con TMA por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H.<sup>32</sup> Estos investigadores encontraron que el tratamiento del complejo **30** con 10 equivalentes de TMA a 253 K conduce limpiamente a la formación de una nueva especie, **32** (Esquema II.8 y Figura II.23). Sobre la base de la comparación de su espectro con el de otras especies similares que se generan al tratar el halocomplejo FeCl<sub>2</sub><sup>iPr</sup>BIP con TMA, MAO u

<sup>32</sup> K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov. *Organometallics*, **2009**, *28*, 3225.

otros reactivos organoaluminicos, estos autores proponen que **32** es una especie bimetalica que contiene un fragmento  $\text{AlMe}_4$  coordinado al átomo de hierro a través de dos de los grupos metilo.<sup>32,33,34</sup> Nuestros experimentos indican que la formación de **32** es parcial cuando se emplea una relación **30**:TMA de 1:5, pero se completa cuando se incrementa hasta 1:10, tal como se describe en la publicación de Bryliakov. Esto sugiere que el complejo **32** se encuentra en equilibrio con **30** y TMA. El complejo **32** es térmicamente inestable, y se descompone a temperatura ambiente generando especies paramagnéticas que no producen espectros de RMN detectables. Usando espectroscopia de EPR,<sup>31</sup> Bryliakov ha podido detectar la formación en estas condiciones del complejo paramagnético  $\text{AlMe}_2(\text{iPrBIP})$ , previamente aislado y caracterizado por Gambarotta, el cual es catalíticamente inactivo.<sup>17</sup>

Al introducir etileno en la disolución del complejo **32** a 253 K hasta un total de 6.5 ml (relación molar 27:1) en sucesivas porciones, no se observa ningún efecto sobre su espectro de RMN. Al elevar la temperatura, no hay otros cambios que la habitual deriva térmica de las señales paramagnéticas, hasta la temperatura ambiental, a la cual el complejo se descompone y sus señales. Por encima de 263 K, comienza a tener lugar la polimerización del etileno, que se refleja en la disminución de la intensidad de la señal de este monómero, sin que se observe ningún efecto sobre la posición o la anchura de las señales de **32**. Al extraer la muestra del espectrómetro, se observa un precipitado de polietileno. Estas observaciones indican que el complejo **32** es un precursor de la especie catalítica, pero probablemente no participa directamente en el proceso de polimerización. En un experimento diferente, generamos el aducto de etileno **30**- $\text{C}_2\text{H}_4$  inyectando un exceso de dicho gas en una muestra de **30** en tolueno- $d_6$ , enfriada a 223 K. Como se puede observar en la Figura II.24, el espectro registrado en estas condiciones reproduce perfectamente el de la Figura II.22. La mayor parte de las señales pa-

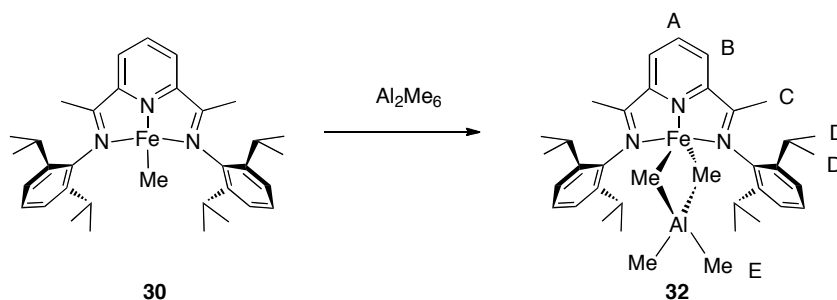
---

<sup>33</sup> K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5375.

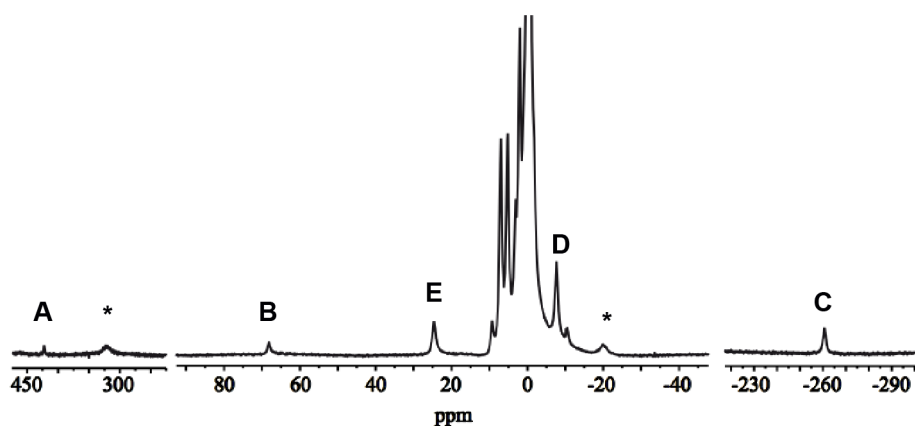
<sup>34</sup> K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 45.



ramagnéticas han desaparecido, y solo se observan con claridad dos resonancias a -5 y -10 ppm.

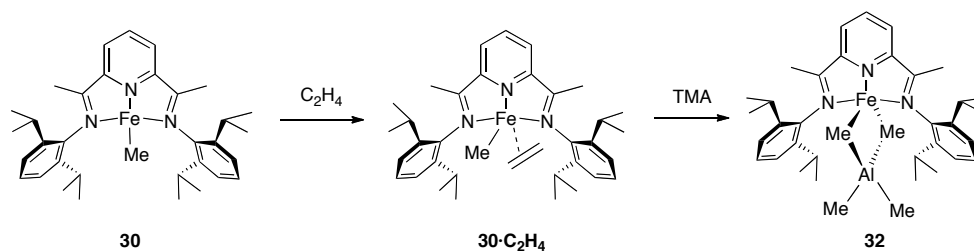


**Esquema II.8.** Reacción del Complejo **30** con TMA y estructura propuesta para el producto **32**.

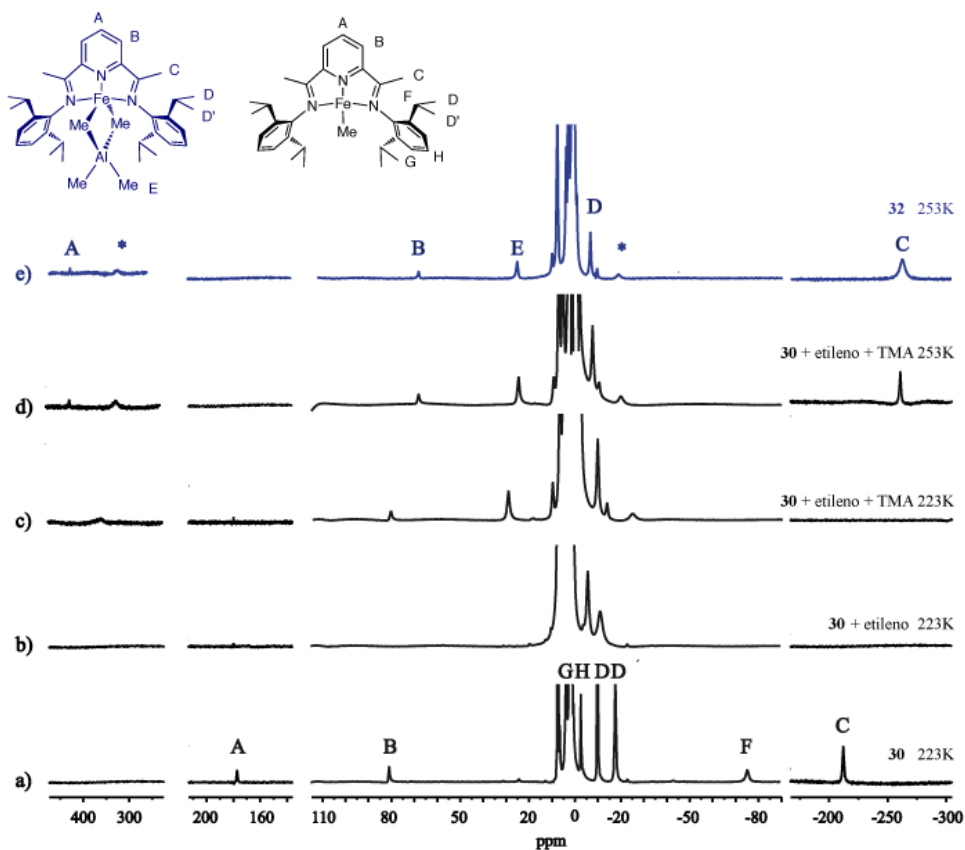


**Figura II.23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **32**. Las señales marcadas con asterisco no se pueden asignar con seguridad.

Al tratar la muestra con 10 equiv de TMA y registrar el espectro a la misma temperatura, el TMA desplaza al etileno de su complejo, y aparecen las señales paramagnéticas que coinciden exactamente con las del complejo **32** (Esquema II.9). Al elevar la temperatura, no se observan más cambios hasta que, a la ambiental, el etileno se consume, y las señales de **32** desaparecen definitivamente.



Esquema II.9

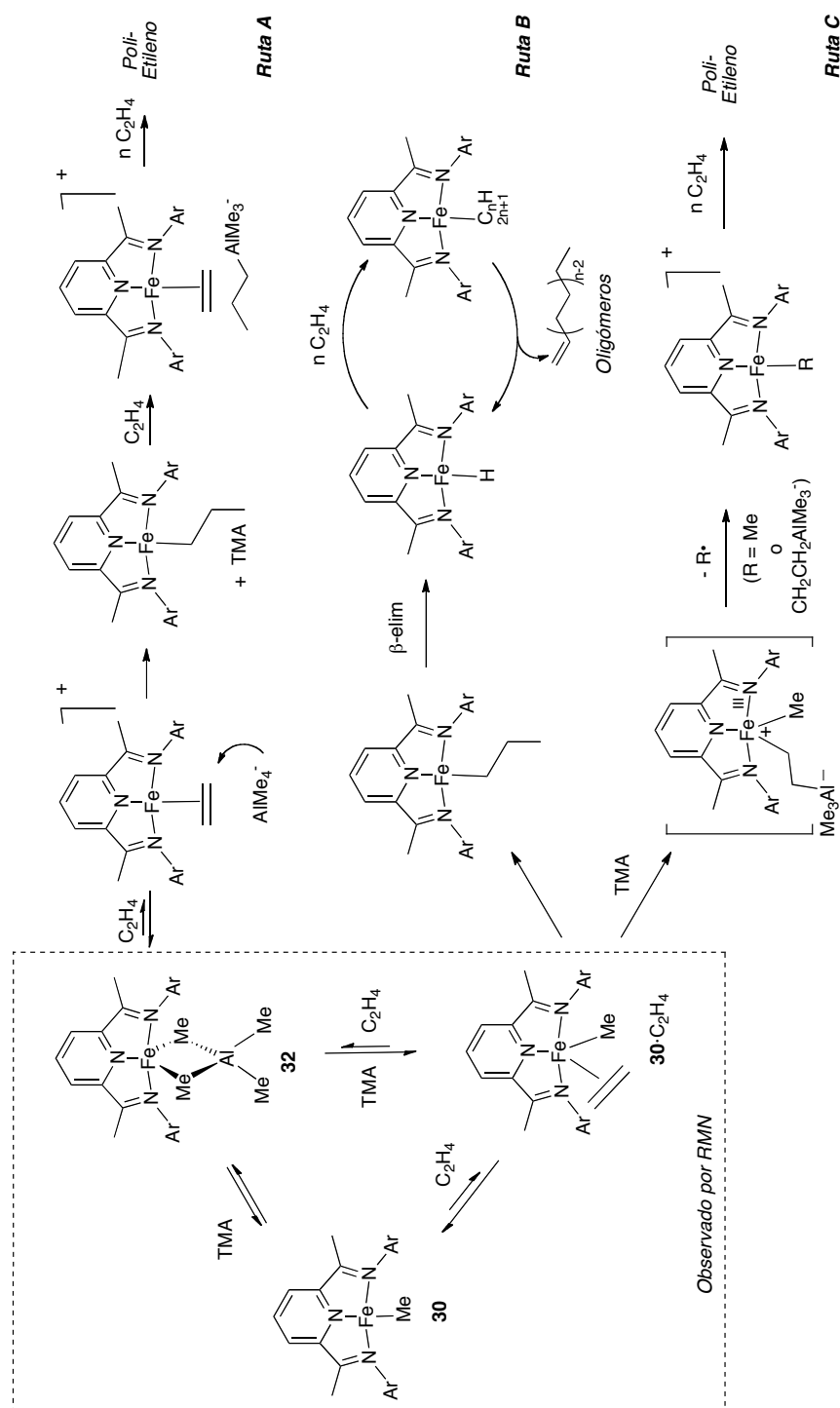


**Figura II.24.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **30**: Efecto de la adición sucesiva de etileno (b) y TMA (c) a 223 K y comparación con el espectro de **32** a 253 K (d y e).

Los experimentos anteriores permiten explicar cómo el TMA inhibe la formación de bajo peso molecular, ya que el alquilo de aluminio bloquea la interacción del etileno con el complejo **30** formando el complejo **32**, más estable. Aunque el proceso de polimerización tiene lugar en presencia de **32** a temperaturas próximas a la ambiental, los espectros no ofrecen información alguna sobre cómo se produce interacción de este complejo con el etileno.

En el Esquema II.10 se proponen tres mecanismos alternativos para explicar cómo tiene lugar el proceso de polimerización. En estas propuestas se asume que las reacciones que conducen a los complejos  $\mathbf{30} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  y **32**, que hemos observado por RMN, son procesos reversibles. En el mecanismo designado como "Ruta A", el complejo **32** actúa como precursor directo de la ruta catalítica. Este complejo puede ser considerado un par iónico íntimo formado por el catión  $[\text{Fe}(\text{iPrBIP})]^+$  y el anión tetrametilaluminato,  $\text{AlMe}_4^-$ . Al interactuar el fragmento catiónico con el etileno, el par iónico se separaría formando el correspondiente complejo de olefina. A continuación, el ataque nucleofílico del anión sobre la unidad de monómero coordinado daría lugar a la formación de un derivado monoalquílico de tipo propilo, junto con TMA libre. Con ello, el complejo de Fe incorpora una unidad de monómero en la cadena alquílica. La interacción con el TMA libre conduciría a la formación de un nuevo par iónico, en el que la cadena alquílica se transfiere al aluminio. La repetición de esta secuencia de reacciones permitiría la formación de polímero.

Las rutas "B" y "C" parten aducto  $\mathbf{30} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ , que bajo las condiciones de la catálisis existiría en equilibrio con **32**. El proceso más directo sería el "B", el cual fue sido propuesto por Bryliakov para explicar cómo el complejo **30** participa en el proceso catalítico.<sup>32</sup> En este mecanismo, el complejo  $\mathbf{30} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  experimenta la inserción migratoria de la molécula de etileno, e inicia así el proceso de polimerización. Sin embargo, como hemos visto ya, este proceso sólo origina oligómeros de bajo peso molecular, por lo que se puede descartar de entrada. En la ruta "C", el complejo de etileno experimenta el ataque electrofílico del TMA, que actúa como ácido de Lewis. El resultado sería una especie dialquílica en la que el átomo de hierro presenta un estado de oxidación formal +III, y que podría presentar actividad catalítica por sí misma. Sin embargo, se conocen muy pocos ejemplos de



Esquema II.10. Posibles mecanismos para el proceso de polimerización catalizado por el complejo **30** y TMA.

complejos Fe(III) con ligandos hidrocarbilo de tipo  $\sigma$ , los cuales son en general inestables.<sup>35</sup> Así pues, este intermedio podría experimentar la rotura homolítica de uno de los enlaces Fe-C para dar lugar a una especie catiónica de Fe(II), que actuaría como especie propagadora.

Una de las conclusiones principales que podemos extraer de nuestros resultados es que la ruta B no puede ser responsable de la formación de polietileno, ya que la actividad catalítica de los complejos monoalquílicos es de por sí muy baja, y además los derivados que contienen el ligando <sup>iPr</sup>BIP producen oligómeros, y no polímeros. Es por tanto evidente que el TMA debe participar de manera activa en la generación de la especie catalítica.

El mecanismo A posee un antecedente inmediato en el sistema formado por los complejos de Co con ligandos BIP, en el que ha identificado las especies catiónicas  $[\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{BIP})]^+$  (ver Introducción). Estos complejos catalizan la polimerización del etileno,<sup>33,36,37</sup> a pesar de que carecen de un grupo alquilo susceptible de sufrir la inserción del monómero. Se cree que el enlace M-C necesario para iniciar el proceso catalítico se formaría al transferir el anión un grupo R<sup>-</sup> a la unidad de olefina coordinada.<sup>38</sup> Este mecanismo ha sido propuesto también para otros catalizadores, incluyendo sistemas basados en elementos del grupo 4,<sup>39</sup> pero en nuestro caso plantea dificultades para explicar la formación de polímeros con distribución bimodal de pesos moleculares. Para generar dos fracciones de pesos moleculares diferentes, es necesario que compitan dos mecanismos, como por ejemplo, la transferencia de cadena al monómero y al aluminio. Sin embargo, si la cadena polímera pasa sucesivamente desde átomo de hierro al de aluminio, la

<sup>35</sup> a) W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Organometallics*, **1982**, *1*, 155. b) A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard C. W. Lehmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8773. c) P. J. Alonso, A. B. Arauzo, J. Forniés, M. A. García-Monforte, A. Martín, J. I. Martínez, B. Menjón, C. Rillo, J. J. Sáiz-Garitaonandia. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6707.

<sup>36</sup> M. J. Humphries, K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2039.

<sup>37</sup> N. Kleigrewe, W. Steffen, T. Blömker, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, J.C. Wasilke, G. Wu, G. C. Bazan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13955.

<sup>38</sup> En su estudio sobre el mecanismo de la polimerización con complejos Co(BIP), Gibson concluye sugiriendo que el complejo olefínico  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{BIP})^+$  reacciona con el alquilo de aluminio para formar una especie de Co(III) análoga a la que se muestra en la Ruta C. Ver la Ref. 36.

<sup>39</sup> J. Jin, D. R. Watson, E. Y. X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708.

transferencia al aluminio sería el proceso dominante. El mecanismo propuesto en la Ruta C escapa a este dilema. La formación de una especie intermedia de Fe(III) cuenta con algunos precedentes en la bibliografía. En el pasado, se ha propuesto la existencia de intermedios en los que el átomo de hierro se encuentra en el estado de oxidación +III, sobre la base de resultados tanto experimentales (espectroscopia Mössbauer)<sup>40</sup> como teóricos.<sup>41</sup> Sin embargo, la existencia de estos intermedios no se ha confirmado. Como se ha mencionado con anterioridad, las especies alquílicas de Fe(III) tienden a ser inestables, por lo que lo más probable es que, a través de la homólisis de uno de los enlaces Fe-C, este intermedio origine una especie propagadora de Fe(II), que sería responsable de la elevada actividad catalítica y de la formación de polietileno de alto peso molecular que observamos en presencia de TMA. Es interesante mencionar aquí que los complejos  $[\text{Fe}(\text{R})(^i\text{PrBIP})]^+(\text{BPh}_4)^-$  producen un polietileno cuyas características ( $M_n \approx 2 - 3 \times 10^5$ ; PDI  $\approx 2 - 2.5$ ) no difieren mucho de las de los polímeros que hemos obtenido con el catalizador **30** en presencia de dosis bajas de TMA.<sup>42</sup> Por tanto, el mecanismo que se representa en la ruta C es el que explica de manera más satisfactoria nuestros resultados.

Visto en su conjunto, el mecanismo a través del cual proponemos se produce la activación las especies alquílicas de  $\text{FeR}_2(\text{BIP})$  al ser tratadas con TMA resulta un tanto paradójico, ya que en primer lugar el TMA se comporta como un reductor, transformando la especie inicial de Fe(II) en especies monoalquílicas neutras (en las que el hierro aparenta encontrarse en estado de oxidación +I), y en una segunda etapa actuaría como oxidante, transformando de nuevo a estas últimas en derivados catiónicos de Fe(II). Sin embargo, conviene destacar que esta segunda etapa del proceso se diferencia de la primera por la intervención activa del monómero. Además, los procesos que conducen a la formación de la especie activa incluyen la formación y rotura de enlaces metal-carbono, por lo que éstos no pueden ser considerados reacciones de transferencia de electrones sencillas.

---

<sup>40</sup> G. J. P. Britovsek, G.K. B. Clentsmith, V. C. Gibson, D. M. L. Goodgame, S. J. McTavish, Q. A. Pankhurst. *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 207.

<sup>41</sup> R. Raucoles, T. de Bruin, P.I Raybaud, C. Adamo. *Organometallics*, **2008**, 27, 3368.

<sup>42</sup> M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9660.

Por último, es interesante destacar aquí las semejanzas y diferencias que se dan en el comportamiento de las especies  $[\text{Fe}(\text{R})(\text{BIP})]$  neutras y catiónicas. Tanto unas como otras son capaces de encadenar monómeros de etileno a través de etapas de inserción migratoria del monómero que son idénticas en esencia. Esta similitud probablemente se debe a que tanto en los monoalquilos neutros como en los catiónicos, el centro metálico se encuentra en el mismo estado oxidación y de espín. Las diferencias que se dan entre ellas son más bien de naturaleza cuantitativa: la inserción del monómero en el complejo catiónico es muy rápida, en tanto que la terminación de la cadena tiene lugar con facilidad en el derivado neutro. Como resultado, el primero es un catalizador de polimerización muy activo, y el segundo cataliza la oligomerización del monómero con actividades mediocres. Estas diferencias tienen su origen en la diferente carga eléctrica que presenta el centro metálico. La presencia de una carga positiva incrementa la electrofilia del catalizador, reduciendo con ello la barrera de energía correspondiente al proceso de inserción del monómero. La ausencia de carga positiva hace también que la interacción del monómero con el centro metálico sea comparativamente débil, y facilita la eliminación de la cadena en crecimiento a través de un mecanismo disociativo. Sin embargo, estas diferencias pueden servir de base para el desarrollo de nuevas aplicaciones de los complejos de hierro con ligandos BIP. Por ejemplo, un centro metálico menos fuertemente electrófilo es también más compatible con moléculas de monómero que presentan grupos funcionales polares. Chirik ha demostrado que los complejos de hierro  $\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{BIP})$  reducidos son catalizadores de hidrogenación de olefinas que presentan una excelente tolerancia a diversos grupos funcionales.<sup>43</sup> Es concebible que, por medio de un diseño adecuado de los ligandos, estos complejos pudieran catalizar también algún tipo de oligomerización o copolimerización selectiva de monómeros polares.

---

<sup>43</sup> R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, E. Bill, P. J. Chirik. *Organometallics*, **2008**, 27, 1470.

## **II.2- Parte Experimental.**

### **II.2.1. Consideraciones Generales.**

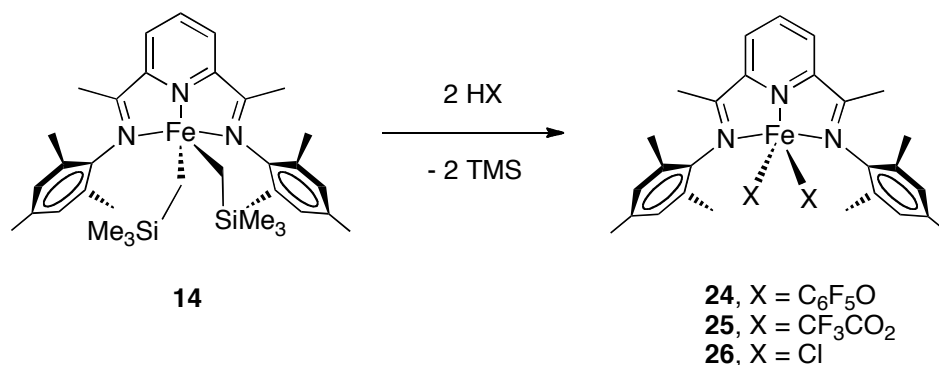
La síntesis y la caracterización de los diferentes compuestos que aparecen en este Capítulo se llevó a cabo empleando las técnicas que se describen en la Parte Experimental del Capítulo I. A estas cabe añadir las siguientes consideraciones generales:

La caracterización de los polímeros por GPC fue facilitada por la empresa Repsol y se llevó a cabo en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros de la Universidad Rey Juan Carlos. Los oligómeros se caracterizaron por cromatografía de gases (CG), empleando un cromatógrafo Agilent modelo 6890 equipado con inyector split/splitless, una columna capilar de polimetilsiloxano (Teknochroma TRB1, 30 m y 0.25 mm de diámetro interno) y detector de ionización de llama (FID). Para cuantificar el rendimiento de los oligómeros, se usó mesitileno como referencia interna. Se determinaron experimentalmente los coeficientes de respuesta relativos de varias olefinas respecto al mesitileno (1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno), y estos valores se usaron para establecer una recta de calibrado que relaciona dichos coeficientes y el número de átomos de carbono de las olefinas. Esta recta se empleó para deducir los factores de respuesta característicos de cada oligómero. En general, el peso de los oligómeros determinado por pesada se encuentra en buen acuerdo con el que se deduce sumando los rendimientos individuales de los oligómeros determinados por CG. Para deducir el peso de los oligómeros más ligeros, que no se separan bien de la señal del disolvente, se dedujo su proporción teórica usando la ley de distribución de Flory-Schulz.

Los espectros de masas de los oligómeros marcados isotópicamente se obtuvieron en un cromatógrafo de gases Termoquest Trace 2000 equipado con detector de espectrometría de masas Automass Multi, usando el mismo tipo de columna instalada en el cromatógrafo Agilent.



### II.2.2. Reacción del complejo dialquilíco **14** con ácidos próticos. Síntesis de los complejos **24-26**.



#### Síntesis del complejo **24** (X = OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

Sobre una disolución de 473mg (0.75 mmol) del complejo **14** en 40 ml de THF enfriada a  $-80^{\circ}\text{C}$  se añaden 3.3 ml (1.5 mmol) de una disolución 0.46 M de pentafluorofenol en hexano. No se observa cambio de color a esta temperatura. Después de retirar el baño frío, el color morado de la disolución inicial cambia a verde aproximadamente a  $0^{\circ}\text{C}$ . La mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. Se añaden 40 ml de hexano apareciendo un precipitado de color verde que se filtra y se seca bajo vacío. Rdto: 375 mg , 60%. Se recristaliza desde THF frío ( $-20^{\circ}\text{C}$ ).

#### Datos analíticos y espectroscópicos:

Cristales de color verde.

Peso molecular: 819.51 g/mol.

**RMN de <sup>1</sup>H** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz): TABLA I

**IR** (nujol, 298 K, cm<sup>-1</sup>): 1641,1569 ν(C=N, C=C Py); 1259,1214 ν(O-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>); 1014, 995 ν(C-F).

**Momento magnético efectivo:** Medido por el método de la Balanza Magnética. 5.6 μB.

**UV-Vis**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup>M), λ<sub>max</sub>: 33900 cm<sup>-1</sup> (ε = 8200), 28700 cm<sup>-1</sup> (ε = 2600), 19400 cm<sup>-1</sup> (ε = 1000).

**Análisis** calc. para  $C_{39}H_{31}F_{10}FeN_3O_2$ : C 57.16, H 3.81, N 5.13. Exptal: C 56.70, H 3.95, N 5.03.

**Síntesis del complejo 25 (X =O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>).**

Sobre una disolución de 404.8 mg (0.65 mmol) del complejo **14** en 40 ml de THF enfriada a  $-80^{\circ}C$  se añaden 1.5 ml (1.3 mmol) de una disolución 0.88 M de ácido trifluoroacético en tolueno. No se observa cambio de color a esta temperatura pero aproximadamente a  $0^{\circ}C$ , el color morado de la disolución inicial cambia a verde muy oscuro, casi negro. La mezcla de reacción se agita durante una hora a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. Se añaden 40 ml de hexano apareciendo un precipitado color burdeos y se filtra. El sólido se seca bajo vacío y se recrystaliza desde  $CH_2Cl_2$  Rto:160 mg , 40 %.

**Datos analíticos y espectroscópicos.**

Sólido de color burdeos.

Peso molecular: 679.43 g/mol.

**RMN de <sup>1</sup>H** ( $CD_2Cl_2$ , 298 K, 300 MHz): TABLA I

**IR** (nujol, 298 K,  $cm^{-1}$ ): 1697  $\nu(C=N, C=O)$ , 1588  $\nu(C=C Py)$ , 1260  $\nu(st C-O)$ , 1202  $\nu(C-F)$ .

**Momento Magnético efectivo:** Medido por el Método de la Balanza Magnética 5.2  $\mu_B$ .

**Síntesis del complejo 26 (X = Cl).<sup>1</sup>**

Se añaden 1.2 ml de una disolución 1.15 M (1.31 mmol) de cloruro de hidrógeno en éter sobre una disolución de 410 mg (0.65 mmol) del complejo **14** en 40 ml de THF a  $-80^{\circ}C$ . Aproximadamente a  $0^{\circ}C$ , el color morado de la mezcla inicial cambia a azul, observándose la precipitación de un sólido de la misma tonalidad. Se agita durante una hora a temperatura ambiente y se filtra. El sólido se lava con 40 ml de hexano y se seca bajo vacío. Rdto: 180 mg , 60%.

**Datos analíticos y espectroscópicos:**

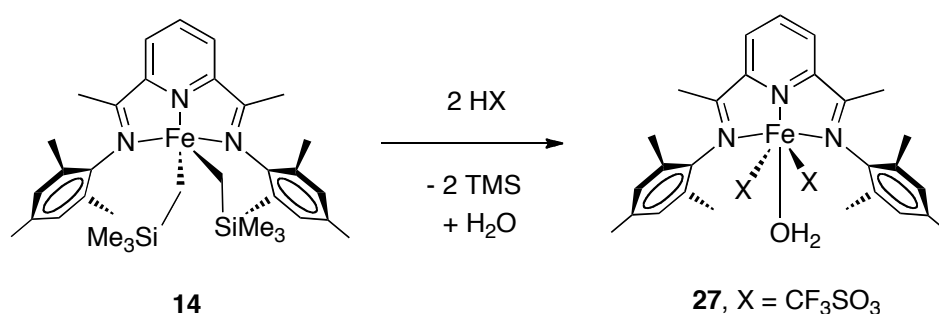
Sólido de color azul.

Peso Molecular: 524.31 g/mol.

**RMN de  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 300 MHz): TABLA I

**IR** (Nujol, 298K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1620  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1587  $\nu(\text{C}=\text{C Py})$ .

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C} = 10^{-4}\text{M}$ ):  $\lambda_{(\text{max})} = 35000\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 7700$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} \approx 31000\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 4700$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} = 24000\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 2700$ ).

**Síntesis del complejo 27 (X = OTf).**

Sobre una disolución de 330 mg (0.52 mmol) del complejo **14** en 40 ml de THF que se agita a  $-80^\circ\text{C}$ , se añaden 2.2 ml de una disolución 0.47 M (1.05 mmol) de ácido triflico en éter dietílico. Inmediatamente tras la adición se observa que el color morado inicial se oscurece. Se retira el baño frío, y conforme la mezcla de reacción aumenta de temperatura, su color se aclara hasta adquirir una tonalidad burdeos – magenta. Después de una hora a temperatura ambiente, se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo se trata con 40 ml de hexano, precipitando un sólido de color magenta que se filtra y se seca bajo vacío. El sólido se recristaliza desde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtienen 219 mg de cristales del mismo color que se lavan con 10 ml de hexano frío y se secan bajo vacío. Rdto: 229 mg, 62%.

**Datos analíticos y espectroscópicos:**

Sólido de color magenta.

Peso Molecular: 769.55 g/mol.

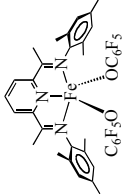
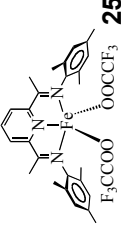
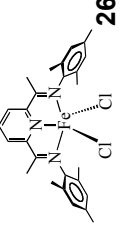
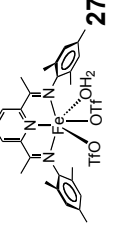
**RMN de  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 300 MHz): TABLA I.

**IR** (Nujol, 298K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3345  $\nu(\text{OH})$ ; 1638, 1619  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1588  $\nu(\text{C}=\text{C Py})$ ; 1304, 1214, 1165  $\nu(\text{C}-\text{F})$ .

**Momento magnético efectivo:** Medido por el Método de la Balanza Magnética.  
5.0  $\mu\text{B}$ .

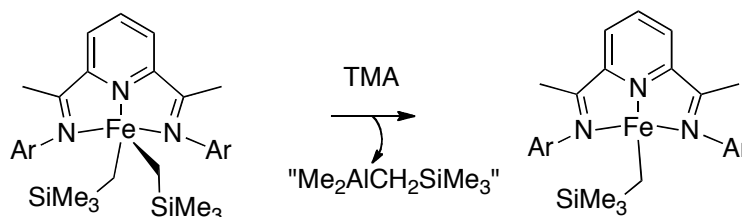
**UV-Vis**( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C} = 10^{-4}\text{M}$ ):  $\lambda_{(\text{max})} = 34000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 5600$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} \approx 28800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 1800$ ),  $\lambda_{(\text{max})} = 17800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 800$ ).

TABLA I : Datos de RMN de <sup>1</sup>H de los compuestos 24-27.

COMPUESTO	H4-Py	H3,3'-Py	o-CH <sub>3</sub> Ar	m-CH Ar	p-CH <sub>3</sub> Ar	CH <sub>3</sub> CN
 <p><b>24</b></p>	34.8 (27)	72.2 (40)	9.8 (107)	12.7 (15)	17.7 (8)	22.6 (53)
 <p><b>25</b></p>	-11.2 (49)	84.6 (49)	13.8 (107)	15.1 (23)	19.2 (19)	4.1 (62)
 <p><b>26</b></p>	35.5 (84)	82.2 (94)	12.5 (179)	15.5 (73)	21.7 (66)	-22.2 (86)
 <p><b>27</b></p>	22.3 (63)	78.7 (69)	0.8 (133)	11.6 (24)	20.3 (11)	-3.6 (52)

δ(ppm) y Δν<sup>1/2</sup> (Hz) entre paréntesis

### II.2.3.- Reacción de los derivados dialquílicos de Fe (14-15) con alquilo de aluminio. Síntesis de los complejos 28-31.



Ar = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>    **14**

Ar = 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>    **15**

**28**

**29**

#### Síntesis del complejo 28.

Sobre una disolución de color morado del complejo **14** (1 mmol, 627 mg) en 30 ml de tolueno agitada a la temperatura ambiente se adicionan gota a gota 1.1 ml de una disolución de AlMe<sub>3</sub> 1M en tolueno (1.1 mmol). El color de la disolución cambia a verde durante la adición. Tras agitar la mezcla durante 5 minutos a temperatura ambiente, se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrae con pentano (2 x 30 ml) y la suspensión se filtra a través de celita. La disolución de color verde se concentra hasta aproximadamente 20 ml (1/3 del volumen inicial) y tras enfriar a -20°C cristaliza el producto, que se aísla en forma de cristales de color verde. Rdto: 90%, 500 mg. Algunos cristales fueron adecuados para la difracción de rayos X por recristalización desde hexano a -20 °C.

#### Datos analíticos y espectroscópicos:

Sólido de color verde oscuro.

Peso molecular: 540.62 g/mol.

**RMN de <sup>1</sup>H** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz): TABLA II

**Momento magnético efectivo:** Medido por el Método de la Balanza Magnética. ca. 4.3 μ<sub>B</sub>

**UV-Vis.**(Et<sub>2</sub>O, C = 1,6 10<sup>-4</sup>M):  $\lambda_{(\max)} = 27778 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 4994$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} \approx 20877 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 2825$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} = 15625 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 1285$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} = 14347 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 1202$ ).

**Análisis** Calc. para C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>FeN<sub>3</sub>Si: C 68.87, H 7.83, N 7.77. Exptal: C 67.80, H 8.17, N 7.85.

### Síntesis del complejo 29.

Sobre una disolución agitada que contiene 1.56 g (2.5 mmol) de complejo **15** en 30 ml de tolueno se adiciona gota a gota y a temperatura ambiente 2.5 ml de una disolución de AlMe<sub>3</sub> 1M en tolueno (2.5 mmol). El color morado de la disolución vira a verde durante la adición. Pasados 5 minutos se elimina el disolvente bajo presión reducida, el residuo se extrae con 3 x 20 ml de pentano y la suspensión se filtra a través de celita. La disolución se concentra hasta 1/3 de su volumen inicial y se mantiene a -20°C. Pasados unos días cristaliza el producto como un sólido microcristalino de color verde. Rto: 1.15g, 77%. Por recristalización desde pentano se obtuvieron cristales de color verde apropiados para la difracción por rayos X.

### Datos analíticos y espectroscópicos:

Cristales de color verde.

Peso Molecular: 624.78 g/mol

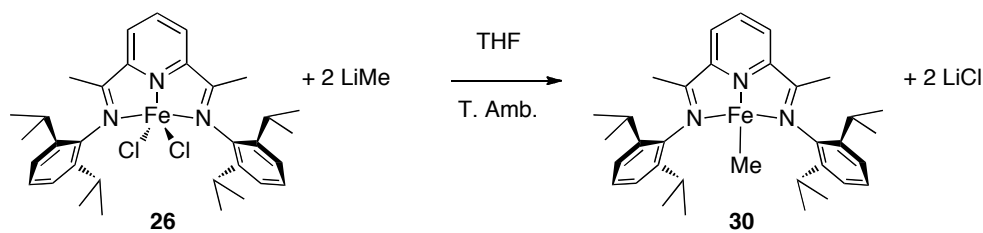
**RMN de <sup>1</sup>H** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz): TABLA II.

**IR** (Nujol, 298 K, cm<sup>-1</sup>): 1581  $\nu$ (C=C Py).

**UV-Vis.**(Et<sub>2</sub>O, C = 1.6 10<sup>-4</sup>M):  $\lambda_{(\max)} = 28329 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 4919$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} \approx 21505 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 2538$ ),  $\lambda_{(\text{hombro})} = 16978 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 478$ ).

**Momento magnético efectivo:** Medido por el Método de la Balanza Magnética. 4.0  $\mu_B$

**Análisis** Calc. para C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>FeN<sub>3</sub>Si: C 71.13, N 6.73, H 8.71. Exptal: C 72.04, N 6.35, H 8.86.

**Síntesis del complejo 30.**

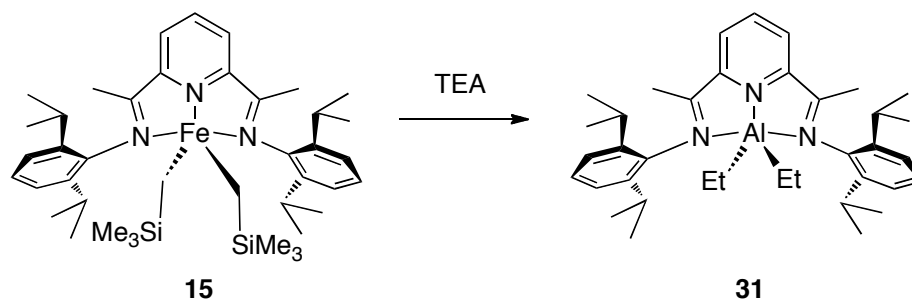
La síntesis de este complejo es una modificación de la preparación original descrita por Chirik<sup>2</sup>. Se adicionan 2 equivalentes de MeLi al complejo dihaluro de Fe **26** disuelto en THF. Se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente y se lleva a sequedad. El residuo resultante se lava con pentano, se extrae con éter dietílico y la suspensión se filtra. El compuesto cristaliza como un sólido de color verde cuando dicha disolución se concentra y se enfría a -20 °C. Rto: 1.1g, 70%.

**Datos Analíticos y Espectroscópicos:**

Sólido de color verde.

Peso Molecular: 552.59 g/mol.

RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz): TABLA II

**Síntesis del derivado de aluminio 31.**

Sobre una disolución de 1.60 g (2.25 mmol) del complejo dialquílico **15**, agitada a la temperatura ambiente, se añade 4.5 ml de una disolución 1M de AlEt<sub>3</sub>



en tolueno (4.5mmol). El color morado de la disolución cambia a verde tras la adición. Pasados 5 minutos, el disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo verde se extrae con pentano. La suspensión se filtra y la disolución se concentra y se enfría a  $-20^{\circ}\text{C}$ , aislándose unos cristales del complejo **31** apropiados para su difracción por rayos-X. Rdto: 570 mg, 45%.

**Datos analíticos y espectroscópicos.**

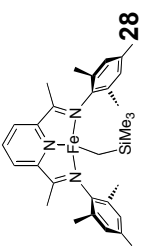
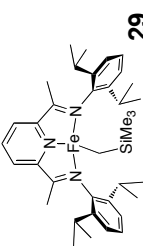
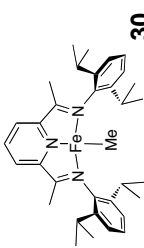
Cristales color verde oscuro.

Peso molecular: 566.82 g/mol.

**IR** (Nujol, 298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1581  $\nu(\text{C}=\text{C}$  py).

**Análisis** Calc. Para  $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{AlN}_3$ : C 78.40, H 9.48, N 7.41. Exptal: C 78.41, H 9.92, N 7.22.

TABLA II. Datos de RMN  $^1\text{H}$  de los complejos 28, 29 y 30<sup>a</sup>.

COMPUESTO	H4-Py	H3,3-Py	o-Arilo	m-CH <sub>Ar</sub>	p-Arilo	Si-R	CH <sub>3</sub> CN
	331.8 (234)	66.0 (96)	-50.0 (CH <sub>3</sub> ) (172)	-11.3 (42)	14.8 (24)	37.7 (214)	-187.3 (178)
	364.2 (211)	65.8 (79)	105.6 ( <sup>i</sup> PrCH) (421)	-10.8 (31)	-17.4 (28)	47.7 (160)	-203.6 (148)
	216.5 (113)	58.9 (46)	-2.3 ( <sup>i</sup> PrCH) (20)	b	b	-	-163.8 (142)

<sup>a</sup>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz).  $\delta$ (ppm) y  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz) entre paréntesis. <sup>b</sup>No observada.

#### II.2.4. Preparación y seguimiento de reacciones en tubo de RMN.

##### Procedimiento general.

Las muestras de los complejos de hierro se pesaron en la cámara seca, se disolvieron en  $C_6D_6$  o tolueno- $d_8$  y las disoluciones se transfirieron a tubos de RMN cerrados con septum. Para investigar las reacciones con TMA, se preparó una disolución 0.1 M (calculada como  $AlMe_3$ ) en el mismo disolvente, la cual se guardó también en un tubo de RMN cerrado con septum. Antes de llevar a cabo cada reacción, se registró el espectro del complejo para comprobar su pureza. Las reacciones con TMA se llevaron a cabo tomando el volumen necesario de la disolución de dicho reactivo con una microjeringa e inyectándola a continuación en el tubo de la muestra, antes de colocarla en la sonda para registrar su espectro. Para llevar a cabo las reacciones con etileno, se cargó un tubo de Schlenk con dicho gas a presión atmosférica, y se retiró el volumen deseado con una jeringa. A continuación, se burbujó lentamente el gas a través del líquido. En los experimentos realizados a baja temperatura, las muestras de RMN se enfriaron en un baño frío a la temperatura deseada antes de introducir los reactivos, y después se situaron en la sonda del espectrómetro, que se había enfriado previamente a la temperatura de trabajo.

##### Seguimiento de las reacción de los alquilos 28, 29 y 30 con TMA.

Se prepararon muestras de los alquilos de Fe que contenían 10  $\mu$ mol en 0.6 ml de  $C_6D_6$ , y a la temperatura ambiente se añadieron 100  $\mu$ l de la disolución 0.1 M de TMA el mismo disolvente, desde una microjeringa (relación Fe:Al 1:1), o 200  $\mu$ l (relación Fe:Al 1:2), registrando a continuación sus espectros.

##### Seguimiento de las reacciones de oligomerización y polimerización de etileno de los complejos 28, 29 y 30 a temperatura ambiente.

Se prepararon muestras que contenían 17  $\mu$ mol del complejo correspondiente en 0.6 ml de  $C_6D_6$ , y con ayuda de una jeringa hermética con émbolo de teflón, se burbujó etileno con suavidad (5 ml, 200  $\mu$ mol) a temperatura ambiente, registrándose sus espectros a continuación y después de intervalos regulares de tiempo hasta que no se observaron cambios. El contenido de las muestras se ana-

lizó por cromatografía de gases. En el experimento con el complejo **28**, se observó la aparición de un precipitado de polietileno, y el análisis cromatográfico indicó la formación de pequeñas cantidades de oligómeros. En los experimentos con los complejos **29** y **30** se observó la formación de algunas partículas sólidas (polietileno o ceras), y el análisis cromatográfico indicó la formación de mezclas de  $\alpha$ -olefinas.

#### **Estudio de la interacción de los complejos 28 y 30 con etileno a baja temperatura.**

Se prepararon disoluciones que contenían 13  $\mu\text{mol}$  del complejo correspondiente en 0.6 ml de tolueno- $d_8$ . Se registraron sus espectros para confirmar su pureza, a continuación se enfriaron a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , y a través de ellas se burbujeó etileno con suavidad usando una aguja de 0.6 mm de diámetro interno. A continuación se registró el espectro RMN a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  (223 K).

#### **Estudio de la interacción del complejo 30 con TMA.**

Se prepararon dos muestras de RMN del complejo **30** con 4.5mg (8  $\mu\text{mol}$ ) en 0.6 ml de tolueno- $d_8$  cada una. Ambas muestras se enfriaron a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  y se les añadió 200 y 400  $\mu\text{ml}$  (40 y 80  $\mu\text{mol}$ , respectivamente) de disolución 0.2 M de TMA en tolueno- $d_8$ . Se registraron sus espectros de RMN a distintas temperaturas, introduciéndolas en la sonda del espectrómetro pre-enfriada a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  (223 K).

#### **Estudio de la interacción del complejo 30 con etileno y TMA.**

Se prepararon dos muestras del complejo **30** que contenían cada una de ellas 4.5 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) en 0.6 ml de tolueno deuterado, se registraron sus espectros y cada una de ellas se usó en un experimento diferente. En el primero, la muestra se enfrió a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , se añadieron 400  $\mu\text{l}$  de disolución 0.2 M de TMA (80  $\mu\text{mol}$ ), y se registró su espectro de RMN a la misma temperatura. A continuación, la muestra se enfrió a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , y se inyectó etileno en dos veces sucesivas (1.5 ml, 65  $\mu\text{mol}$  y 5  $\mu\text{l}$ , 21  $\mu\text{mol}$ ), registrando el espectro de RMN cada vez a dicha temperatura. A continuación, se registraron los espectros a temperaturas crecientes hasta llegar a

la temperatura ambiental. En el segundo experimento, se procedió de manera similar, pero invirtiendo en este caso el orden de adición de los reactivos: primero etileno (2 ml, 83  $\mu\text{mol}$ ) y después TMA (400  $\mu\text{l}$  de disolución 0.2 M, 80  $\mu\text{mol}$ ), registrando a continuación sus espectros de RMN a temperaturas crecientes.

### **Reacciones de polimerización y oligomerización.**

Las reacciones de polimerización y oligomerización se llevaron a cabo en reactores de vidrio, equipados con una entrada de gas, un puerto con septum para la introducción del catalizador, sonda de temperatura interna y agitación magnética, sumergidos en un baño de agua termostatzado. Las reacciones se realizaron con alimentación continua de etileno, empleando un manoreductor para mantener la presión interna en un valor constante.

### **Reacciones de polimerización con TMA, relación Al:Fe 100:1.**

En estos experimentos se empleó etileno con grado de pureza para polimerización (99.5 %) suministrado por Air Liquide usando un dispositivo diseñado para registrar de forma continua la variación de la temperatura interna del reactor y el consumo de etileno. El etileno se cargó en un recipiente externo con volumen calibrado y termostatzado a temperatura constante. La caída de presión en el recipiente externo se empleó para obtener los registros de la actividad durante el experimento. Este registro sirvió como base para calcular la actividad máxima en cada experimento, pero los valores de actividad media que se recogen en las Tablas II.1 y II.2 (Resultados y Discusión) se calcularon directamente a partir del peso de polímero aislado. Antes de comenzar la reacción, el reactor, cargado con el disolvente (tolueno, 50 ml), se purgó tres veces con etileno para eliminar la atmósfera original (Ar o N<sub>2</sub>), y se agitó a la presión y temperatura de trabajo hasta que la fase líquida y la gaseosa alcanzaron el equilibrio y no se detectó consumo de etileno. En este momento, se inyectaron a través del puerto de adición de forma sucesiva 0.5 ml una disolución 0.5 M de TMA en tolueno, y del catalizador correspondiente (5  $\mu\text{mol}$ ) en 1 ml del mismo disolvente, empleando jeringas convencionales. Transcurrido el tiempo de reacción (unos 20 min) el reactor se despresurizó y su contenido se viertió sobre 100 ml de metanol acidificado con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión resultante se agitó durante varias horas, se filtró y el polímero se secó bajo vacío.

**Estudios de polimerización y oligomerización de etileno en ausencia de TMA.**

En los estudios de la actividad catalítica de los complejos monoalquílicos en ausencia de TMA, un reactor (Fisher-Porter) de tamaño pequeño se cargó en la cámara seca con una disolución del catalizador (aproximadamente 30  $\mu\text{mol}$ , determinado en cada caso por pesada directa de la muestra) en unos 3 ml de tolueno, añadiendo 7.7  $\mu\text{l}$  (56  $\mu\text{mol}$ ) de mesitileno seco (previamente destilado sobre Na y benzofenona) como referencia interna. El reactor se colocó en un baño termostaticado a la temperatura de trabajo (25 °C), se presurizó directamente con etileno de alta pureza (>99.9 %, Aldrich), y se mantuvo a presión constante con ayuda de un manorreductor durante el tiempo de reacción (unas 20 h). Al término del experimento, la disolución se filtró y se analizó por cromatografía de gases para determinar el contenido en oligómeros, o bien se separó el polímero añadiendo 10 ml de metanol, filtrando y secando el sólido bajo vacío.

**Estudios de polimerización y oligomerización de etileno en presencia de cantidades pequeñas de TMA.**

Estos experimentos se llevaron a cabo del mismo modo que los anteriores, salvo que en este caso se añade el volumen necesario de una disolución 1 M de TMA en tolueno. Al término de la reacción, la mezcla se analizó por cromatografía de gases, y el polímero se separó por precipitación con MeOH del modo que se ha indicado.

**Cooligomerización de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{D}_4$ .**

Una mezcla gaseosa de etileno de composición isotópica normal y deuterado en proporción 1:1 se preparó cuidadosamente en un recipiente de una capacidad aproximada de 5 ml provisto de septum, y empleando una línea de vacío y un regulador de presión de precisión. A continuación se tomaron 4 ml de esta mezcla, usando una jeringa hermética con émbolo de teflón, y se inyectaron cuidadosamente a través de una disolución que contenía 17  $\mu\text{mol}$  del complejo **30** disuelto en mesitileno. Pasados unos 14 minutos, el contenido de la disolución se analizó por cromatografía de gases-masas.

**II.2.5. Bibliografía.**

- <sup>1</sup> G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- <sup>2</sup> M. W. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. *Chem. Commun.*, **2005**, 3406.

# **Conclusiones.**





## Conclusiones:

Las principales conclusiones de la presente Tesis Doctoral son las siguientes:

- 1) Los complejos alquílicos  $\text{FeR}_2\text{Py}_4$  se obtienen de manera general por reacción del complejo  $\text{FeR}_2\text{Py}_4$  con los correspondientes reactivos de Grignard,  $\text{Mg(R)X}$ .
- 2) Algunas facetas de la reactividad de los complejos  $\text{FeR}_2\text{Py}_4$  son muy similares a las de los derivados alquílicos de  $\text{Mn(II)}$ , en particular la reacción con  $\text{O}_2$  para originar especies tetranucleares con ligandos oxo que presentan estructuras análogas.
- 3) Los complejos  $\text{FeR}_2\text{Py}_4$  constituyen buenos precursores para la síntesis de diversos tipos de derivados organometálicos que contienen ligandos nitrogenados quelatantes, tanto neutros como aniónicos. En concreto, esta reacción es de gran utilidad para la preparación de complejos de composición  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiR}_3)_2(\text{BIP})]$ , que son de interés por su relación con la catálisis de polimerización de olefinas.
- 4) En ciertos casos, las reacciones de desplazamiento de ligandos Py de los precursores  $\text{FeR}_2\text{Py}_4$  ofrecen resultados inesperados debido a la existencia de procesos secundarios (p. ej., ciclometalaciones) o como consecuencia de la inestabilidad intrínseca de los propios productos, como ocurre con los complejos  $[\text{FeR}_2(\text{BIP})]$  que no contienen grupos alquilo sililados en la posición  $\beta$ .
- 5) La mayor parte de los complejos alquílicos de  $\text{Fe(II)}$  con ligandos nitrogenados presentan configuraciones electrónicas de alto espín, y por tanto son paramagnéticos. Sin embargo, estos complejos producen espectros de RMN útiles que se pueden interpretar considerando la

intensidad y la anchura de las señales, o recurriendo a la analogía entre compuestos que presentan estructuras similares.

- 6) La reacción de los complejos bis(imino)piridina dialquilílicos de hierro (II),  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{}^{\text{Mes}}\text{BIP})$ , con ácidos de Brønsted (HX) transcurre con rotura de ambos enlaces Fe-C con independencia de la relación Fe:HX empleada.
- 7) La reacción de los dialquilos de hierro (II),  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{}^{\text{Mes}}\text{BIP})$  y  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{}^{\text{iPr}}\text{BIP})$ , con TMA es un proceso en varias etapas, que implican sucesivamente el intercambio de grupos alquilo entre Fe y Al, y la homólisis del enlace Fe-Me para formar el correspondiente complejo monoalquílico  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{BIP})$ . Este complejo reacciona con un segundo equivalente de TMA, intercambiando el grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  por Me, y originando el correspondiente derivado monometílico, que se ha detectado cuando el ligando es  $\text{}^{\text{iPr}}\text{BIP}$ .
- 8) La activación de los complejos dialquilo  $\text{FeR}_2(\text{BIP})$  y monoalquilo  $\text{FeR}(\text{BIP})$  con TMA en presencia de etileno conduce a sistemas catalíticos indistinguibles tanto en lo que respecta a su actividad catalítica como al tipo de productos que generan.
- 9) Los complejos monoalquílicos  $\text{FeR}(\text{}^{\text{iPr}}\text{BIP})$ , (donde  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  o Me) son catalizadores para oligomerización de etileno, generando oligómeros con una distribución de Flory-Shulz. Por el contrario, el complejo monoalquílico  $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{}^{\text{Mes}}\text{BIP})$ , es un catalizador de polimerización de etileno. La actividad de estos catalizadores de un solo componente es muy inferior a la de los catalizadores generados al combinar los complejos dialquílicos con TMA, por lo que estas especies no pueden ser los componentes activos en el proceso de polimerización iniciado con ayuda de cocatalizadores.
- 10) Los experimentos realizados con mezclas  $\text{C}_2\text{D}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ , y los experimentos de RMN a la temperatura ambiente y a baja temperatura demuestran que

el complejo  $\text{FeMe}(\text{}^i\text{PrBIP})$  oligomeriza el etileno a través de un mecanismo que implica: i) la coordinación del etileno al centro metálico; ii) la inserción migratoria de sucesivas unidades del monómero y iii) la transferencia de cadena a través de un proceso de eliminación de hidrógeno  $\beta$ , que por tanto se ajusta a la propuesta clásica de Cossee y Arlman. Sin embargo, la influencia directa de la concentración del monómero sobre el peso molecular de los oligómeros sugiere que el proceso de transferencia de cadena es de naturaleza disociativa y no asociativa, como se suele observar con otros catalizadores.

- 11) La actividad catalítica de los complejos monoalquílicos  $\text{FeR}(\text{}^i\text{PrBIP})$ , (donde  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  o  $\text{Me}$ ) se ve modificada por la presencia de TMA, generando en su presencia polietileno en lugar de oligómeros.
- 12) Los experimentos de RMN realizados a baja temperatura han permitido comprobar que el TMA desplaza al etileno del aducto  $\text{Fe}(\text{Me})(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{}^i\text{PrBIP})$ , formando la especie bimetalica  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-AlMe}_4)(\text{}^i\text{PrBIP})]$ , bloqueando el mecanismo de oligomerización y abriendo paso al proceso de polimerización, cuyo mecanismo exacto continúa siendo desconocido.