



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES NO METALOCÉNICOS
PARA REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE
OLEFINAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL
PRESENTA
JESÚS EDMUNDO HERNÁNDEZ RIVERA

Asesores: DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ
Q. I. VÍCTOR MANUEL JIMÉNEZ PÉREZ
Q. VICTORIA O. HERNÁNDEZ PALACIOS



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E



ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis y caracterización de catalizadores no metalocénicos para reacciones de polimerización de olefinas.

que presenta el pasante: Jesús Edmundo Hernández Rivera
con número de cuenta: 9957786-1 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Enero de 2004.

PRESIDENTE Q. Victoria Hernández Palacios

VOCAL Q. Ma. Eugenia Carbajal Arenas

SECRETARIO MC. Graciela Martínez Cruz

PRIMER SUPLENTE MC. Gabriel Arturo Arroyo Razo

SEGUNDO SUPLENTE MC. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo

Esta investigación se realizó a través de una colaboración entre el Instituto Mexicano del Petróleo y el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, con apoyo del Dr. José Manuel Domínguez Esquivel y la Dra. Rosalinda Contreras Theurel.

Parte de este trabajo de Tesis se presentó en los siguientes congresos nacionales e internacionales:

- Hernández-Rivera, J. E.; **Güizado-Rodríguez, M.**; Jiménez-Pérez, V. M.; Domínguez-Esquivel, J. M.; Contreras-Theurel, R.; “Síntesis, caracterización y análisis de compuestos organometálicos con propiedades catalíticas”. Encuentro de Química Inorgánica Cuernavaca, UAEM, 2003.
- **Güizado-Rodríguez, M.**; Hernández-Rivera, J. E.; Jiménez-Pérez, V. M.; Domínguez-Esquivel, J. M.; Contreras-Theurel, R. “Síntesis, caracterización y análisis de compuestos de coordinación con propiedades catalíticas”. Taller de Química, Jóvenes en la Investigación, Cinvestav-IPN, México, D.F., Noviembre de 2003.
- **Güizado-Rodríguez, M.**; Hernández-Rivera, J. E.; Jiménez-Pérez, V. M.; Domínguez-Esquivel, J. M.; Contreras-Theurel, R. “Syntesis, Characterization and Analysis of Coordination Compounds with Catalytic Properties”. ASTATPHYS-MEX-2003, Puerto Vallarta, México, Agosto 25-29, 2003.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mis padres María Luisa Rivera Guillén y Jesús Alvaro Hernández Gaytán por el apoyo incondicional que me han brindado para lograr lo que me he propuesto en la vida, “los amo”.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por colocarme en este camino y darme salud y fuerza para vivir esta experiencia tan maravillosa que llamamos vida y por cuidar de mi familia y de las personas con quién convivo diariamente.

Agradezco a toda mi familia por el apoyo que me han dado a lo largo de mi vida, gracias por todo.

Agradezco a mis hermanas María del Rocío Hernández Rivera, Alejandra Teresa Hernández Rivera y Mirsha Pamela Hernández Rivera por dejarme crecer junto a ustedes y por todos los momentos que hemos pasado juntos, espero ser un ejemplo para ustedes.

Agradezco a mi novia Olga por ser mi amiga y novia al mismo tiempo, por ser la persona en quién puedo confiar, jugar, pelear, querer, amar etc. Son tantos los recuerdos que guardo en mi corazón que necesitaría otra tesis para escribirlos, gracias por todo tu apoyo incondicional, "Te amo".

Agradezco a mis amigos de la infancia por permitirme crecer junto a ustedes y por todas las grandes experiencias que hemos vivido.

Agradezco a todos los amigos y profesores de la FESC por permitirme aprender junto a ustedes y por todas las grandes experiencias que vivimos, espero que todos se logren titular.

Agradezco a mis asesores de tesis Marisol Güizado Rodríguez, Víctor Manuel Jiménez Pérez y Victoria Oralía Hernández Palacios por ser unas grandes personas de las que aprendí muchísimo, por la paciencia que me tuvieron y por todo el apoyo que me brindaron, nunca los voy a olvidar y espero seguir conservando su amistad.

Agradezco a todos los compañeros del laboratorio 22 del CINVESTAV por permitirme trabajar a su lado y por ampliar mis expectativas, son personas muy profesionales.

Agradezco a la FESC-UNAM por permitirme ser parte de ella, por brindarme una educación integral y por hacer un sueño realidad.

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por la beca otorgada y al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) por darme un espacio para trabajar en sus instalaciones.

ÍNDICE

1. Introducción	i
2. Objetivos	iii
3. Generalidades	1
3.1 Perspectiva histórica	3
3.2 Definiciones	5
3.2.1 Catalizador	5
3.2.2 Coordinación y disociación de ligantes	7
3.2.3 Cocalizador	8
3.3 Tipos de catálisis	9
3.3.1 Heterogénea	9
3.3.2 Homogénea	11
3.3.3 Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea	13
3.4 Tipos de catalizadores empleados en polimerización	14
3.4.1 Ziegler-Natta	14
3.4.2 Phillips	15
3.4.3 Metalocenos	16
3.4.4 No metalocenos	17
3.5 Metales usados en catálisis	18
3.6 Tipos de polímeros (tacticidad)	23
3.7 Mecanismo de polimerización	25
3.8 Medición de la actividad catalítica	27
3.9 Síntesis y elucidación de los compuestos de coordinación	28
3.10 Oxamidas y bases de schiff	29
3.11.1 Formación de complejos	34
3.11.1 Oxamidas	34
3.11.2 Bases de Schiff	36
3.12 Medidas de seguridad	37
4. Desarrollo Experimental	38
4.1 Condiciones generales de trabajo	38
4.2 Técnicas estructurales y de análisis	39
4.3 Preparación de los ligantes	40
4.3.1 3,5-di- <i>ter</i> -butil-1,2-benzoquinona	40
4.3.2 4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-aminofenol	40
4.3.2' 4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-aminofenol	41
4.3.3 <i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamida	41
4.3.3' <i>Bis</i> -(3, 5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamida	42

4.3.4	2,6-diformilpiridina	42
4.3.5	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenolimino)-piridina	43
4.4	Preparación de los derivados	43
4.4.1	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamido- <i>bis</i> -(dicloruro de titanio) con Et ₃ N	43
4.4.2	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamido- <i>bis</i> -(dicloruro de titanio) con NaH	44
4.4.3	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamido- <i>bis</i> -(dicloruro de titanio) con NaOH	44
4.4.4	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamido- <i>bis</i> -(dicloruro de zirconio) con NaOH	45
4.4.5	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamido- <i>bis</i> -(dicloruro de hafnio) con NaH	45
4.4.6	Procedimiento general para los derivados de la oxamida (L1) con Fe, Co y Ni	46
4.4.6.1	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-oxo-fenil)-oxamido- <i>bis</i> -(diclorofierro)	46
4.4.6.2	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-oxo-fenil)-oxamido- <i>bis</i> -(diclorocobalto)	46
4.4.6.3	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-oxo-fenil)-oxamido- <i>bis</i> -(dicloroniquel)	46
4.4.7	<i>Bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenolimino)-piridinodimetoxido de fierro	47

5. Resultados y discusión 48

5.1	Síntesis de los precursores: 4,6-di- <i>ter</i> -butil-1,2-benzoquinona, 4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-aminofenol	48
5.2	Síntesis de la oxamida: <i>bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamida (L1)	52
5.3	Obtención de los aniones de la oxamida (L1): Et ₃ N/tolueno, NaH/THF e NaOH/metanol	55
5.4	Derivados de la oxamida (L1) con los metales de transición	59
5.4.1	Derivados de la oxamida con TiCl ₄	60
5.4.2	Derivado de la oxamida con ZrCl ₄	64
5.4.3	Derivado de la oxamida con HfCl ₄	67
5.5	Derivados de la oxamida con Fe, Co y Ni	70
5.6	Actividad catalítica de los derivados con metales de transición de la oxamida L1	71
5.7	Síntesis del precursor: 2,6-diformilpiridina	74
5.8	Síntesis de la base de Schiff: <i>bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenolimino)-piridina (L2)	75
5.8.1	Espectrometría de masas de la <i>bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenolimino)-piridina (L2)	76
5.8.2	Análisis elemental de la <i>bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenolimino)-piridina (L2)	76
5.8.3	Análisis de RMN de la <i>bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenolimino)-piridina (L2)	77
5.8.4	Reacciones de acoplamiento con fierro	79

6. Conclusiones 81

7. Anexos		82
7.1	Compuestos empleados y sintetizados	82
7.2	Espectros 1 y 2. RMN de ¹ H y ¹³ C 4,6-di- <i>ter</i> -butil-1-2-catecol	83
7.3	Espectros 3 y 4. RMN de ¹ H y ¹³ C de la 2,6-piridindimetanol	83
7.4	Espectros 5 y 6. RMN de ¹³ C de la <i>bis</i> -(3,5-di- <i>ter</i> -butil-2-fenol)-oxamida con NaH/THF y NaOH/metanol	84
7.5	Espectro 7. RMN de ¹ H de la oxamida (L1) (Et ₃ N) + Ti	84
7.6	Espectro 8. RMN de ¹³ C de la oxamida (L1) (Et ₃ N) + Ti	85
7.7	Espectro 9. RMN de ¹ H de la oxamida (L1) (NaH) + Ti	85

7.8	Espectro 10. RMN de ^{13}C de la oxamida (L1) (NaH) + Ti	86
7.9	Espectro 11. IR de la oxamida (L1) (Et_3N) + TiCl_4 en tolueno	86
7.10	Espectro 12. IR del derivado de la oxamida (L1), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + L1(NaOH) + Et_4NCl .	87
7.11	Espectro 13. IR del derivado de la oxamida (L1), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + L1(NaOH) + Et_4NCl	87
7.12	Espectro 14. IR del derivado de la oxamida (L1), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + L1(NaOH) + Et_4NCl	88

8. Bibliografía 89

ABREVIATURAS Y TERMINOLOGÍA EMPLEADAS EN ESTA TESIS

Cocatalizador	Compuesto generalmente de aluminio, que activa a un precatalizador aumentando su acidez.
MAO	Metilaluminoxano (cocatalizador).
Metalocenos	Clase de compuestos organometálicos cuyas moléculas tienen un átomo metálico entre 2 anillos orgánicos paralelos.
Cp	ciclopentadienilo
No Metalocenos	Clase de compuestos de coordinación o covalentes cuyas moléculas tienen un átomo metálico unido a grupos electrodonadores (N, O, S etc.).
Precatalizador	Compuesto metalocénico o no-metalocénico con propiedades catalíticas.
Catalizador	Par iónico formado entre un precatalizador y un cocatalizador.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Infrarrojo
HECTOR	Heteronuclear Correlated Spectroscopy
COSY	Homonuclear Correlated Spectroscopy
COLOC	Heteronuclear Long Correlated Spectroscopy

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases.⁶⁹

Debido a que los catalizadores optimizan los procesos de polimerización, su uso se ha extendido ampliamente en la industria petroquímica. La esencia de la investigación en catálisis es diseñar y modificar catalizadores para realizar reacciones de manera selectiva, por ejemplo, con estos catalizadores se produce un nuevo polietileno que es mejor que el Kevlar para la fabricación de chalecos a prueba de balas, esta característica es porque el polímero tiene un peso molecular mucho más alto que el polietileno sintetizado con el catalizador Ziegler-Natta (hasta 6 ó 7 millones más).⁷⁰

Los avances en el campo de la catálisis para polimerizar se han basado en el desarrollo de sistemas metalocénicos² y no metalocénicos³ como se describirá en las generalidades. Por tal motivo, se propone la síntesis de nuevos compuestos no metalocénicos o de coordinación con elementos de transición utilizados en algunos procesos de polimerización (Ti, Zr y Hf) y otros sistemas más novedosos a base de Fe, Co y Ni, los cuales fungirán como catalizadores en fase homogénea, para las reacciones de polimerización de olefinas ligeras.

Las oxamidas *N,N'*-sustituidas⁴⁶ y las bases de Schiff⁵¹ se han utilizado ampliamente como agentes quelantes. La sustitución de protones ácidos por metales produce especies generalmente estables. Lo anterior, establece la posibilidad de utilizarlas en la síntesis de precatalizadores “no metalocénicos” para la polimerización de olefinas ligeras.

En este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de nuevos precatalizadores formados con la oxamida *N,N'*-bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (L1) con los metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) y de la serie de transición tardía (Fe, Co y Ni), y la base de Schiff *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-iminofenol) piridina (L2) con Fe, además de algunas pruebas de polimerización de olefinas con la oxamida *N,N'*-bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (L1) con los metales de transición presentados para este compuesto.

Se sintetizaron los ligantes anteriores utilizando, en el caso de la oxamida, el precursor 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol. El cual, se obtuvo a través de una ruta sintética que involucra la oxidación de 3,5-di-*ter*-butilcatecol con SeO_2 que generó la 3,5-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona. Posteriormente, se realizó una reacción de desaminación oxidativa con $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ ó una imino-reducción con $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NaBH}_4$. Finalmente con una reacción de aminólisis con $(\text{EtCO}_2)_2$ ó $(\text{BrCO})_2$ se produjo la *bis*-(3, 5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida.

Por otro lado, en el caso de la base de Schiff, se partió del 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol y la 2,6-diformilpiridina como precursores. Esta última, se sintetizó mediante la reacción de oxidación del 2,6-piridindimetanol con SeO_2 . Por último, se hicieron reaccionar los precursores mediante una reacción típica que involucra una amina primaria y un aldehído. Así, se sintetizó el ligante *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.

Una vez obtenidos los ligantes, se realizó la síntesis de los complejos de coordinación con los metales de transición. En el caso de la oxamida, se obtuvo su derivado aniónico con las tres bases (Et_3N , NaOH e NaH) en diferentes disolventes. Posteriormente, se hicieron reaccionar con los metales de transición (Ti, Zr, Hf, Fe, Co, y Ni) que son ácidos de Lewis. Se analizaron los resultados conseguidos con los tres métodos.

En el caso de la base de Schiff, debido a dificultades que se presentaron al purificar el ligante, se efectuaron reacciones de hormado, estas se llevaron a cabo agregando al mismo tiempo, los reactivos 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol, la sal $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el 2,6-piridindimetanol.

Los derivados de la oxamida (L1) se probaron en la polimerización de etileno. La caracterización de los complejos de coordinación, se efectuó con métodos espectroscópicos como la RMN ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, infrarrojo, espectroscopía de masas-FAB y el correspondiente análisis elemental.

2. OBJETIVOS

General.

◆ Sintetizar, caracterizar y probar compuestos de coordinación nuevos con propiedades de catálisis en la polimerización de olefinas.

Particulares.

◆ Sintetizar y caracterizar los ligantes *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (L1) y *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-iminofenol)-piridina (L2).

◆ Obtener y caracterizar los derivados de los metales de transición Ti, Zr, Hf, Fe, Co y Ni con estos ligantes.

◆ Analizar las pruebas de polimerización de los catalizadores obtenidos con la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (L1) y los metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) así como de la serie de transición tardía (Fe, Co y Ni).

3. GENERALIDADES

En los últimos años el desarrollo de la química organometálica ha tenido un gran auge.¹ Durante los años 50s y 60s el tema principal fue la preparación y caracterización estructural de compuestos nuevos, especialmente de elementos de transición. En las siguientes dos décadas se avanzó en el campo de los cúmulos metálicos. Ahora existe un marcado énfasis en su aplicación en síntesis orgánica, a nivel laboratorio y a escala industrial.

Uno de los desafíos más grandes para la química organometálica moderna es el uso de nuevas tecnologías y materiales. Para este propósito, se han sintetizado y modificado complejos nuevos para usos catalíticos. Uno de las temas más investigados son los complejos metalocénicos² y más recientemente los no-metalocénicos³ con metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr y Hf).

Los catalizadores metalocénicos y no metalocénicos son muy atractivos por su naturaleza homogénea, ya que presentan una actividad enorme debido a los sitios activos de cada molécula. Así se ha realizado, una extensa investigación en el área de química catalítica homogénea y heterogénea, con el fin de mejorar la selectividad, actividad y vida de estos materiales.⁴ Los catalizadores optimizan procesos; dado lo cual su uso se ha extendido ampliamente en la industria petroquímica, en su refinamiento y transformación. Las velocidades de reacción son incrementadas en condiciones menos energéticas (a menor presión y temperatura), lo que en un proceso industrial supone un importante ahorro energético y disminución de los costos de inversión de diseño y construcción de la planta. Se reducen las reacciones laterales o secundarias y se forman menos productos diferentes al mayoritario.⁵

El estudio de los mecanismos catalíticos constituye una amplia e interesante fuente de conocimiento, ya que la coordinación al metal de transición promueve la reacción facilitando ataques nucleofílicos, la aproximación estereoquímica o la activación de reacciones subsecuentes.

La investigación de la química se ha incrementado con el uso de nuevas y mejores técnicas espectroscópicas. Tal es el caso de la resonancia magnética multinuclear, cuyo empleo se ha

generalizado con el surgimiento de espectrómetros de alta resolución. Esto es el resultado de dos principales desarrollos: la capacidad de manejar la mayoría de los núcleos magnéticos de la tabla periódica y las técnicas que permiten a los sólidos ser estudiados con una alta resolución.⁷

En una reacción catalítica, la modificación del catalizador permite variar las barreras de activación que conducen a cada uno de los posibles productos de la reacción. Esto es así porque en los intermediarios de reacción sustrato-catalizador, las energías de formación y activación son sensibles a pequeños cambios en la estructura del catalizador. De esta forma, en teoría se puede dirigir la reacción hacia el producto deseado. Esta es la esencia de la catálisis: diseñar y modificar catalizadores para realizar reacciones de manera selectiva.⁸

Otra herramienta que ha apoyado el estudio de la química es la computación. Por lo que la simulación de estas moléculas permite entender el comportamiento de estos compuestos, como ha sucedido en estudios similares con metales de transición.⁹

Los compuestos organometálicos son precatalizadores, los cuales necesitan un activador adecuado para formar especies catalíticamente activas.¹⁰ Un exceso de metilaluminoxano (MAO) ha sido empleado como cocatalizador.

Algunos catalizadores muestran actividades iniciales muy altas seguidas por una desactivación rápida, mientras que para ciertos procesos de polimerización que son realizados en solución, son aceptables tiempos de vida cortos, tiempos de vida largos son requeridos para polimerización en fase gaseosa.

Cada catalizador requiere de condiciones específicas para optimizar su función. La estandarización de las pruebas catalíticas son por lo tanto problemáticas, y un juicio técnico debe ser aplicado para decidir el catalizador adecuado para un proceso particular o producto.¹¹

3.1 Perspectiva histórica

El campo de la catálisis para polimerizar olefinas ha experimentado una aceleración extraordinaria en la investigación en los últimos años, con muchos laboratorios de investigación industrial o académicos dedicados al diseño de precatalizadores de coordinación y/o organometálicos para el control de la síntesis de productos poliolefinicos.³

Las poliolefinas son los polímeros más usados en el mundo en la actualidad. Karl Ziegler descubrió en la década de los años 50 la polimerización de etileno en condiciones moderadas de presión y temperatura, usando tetracloruro de titanio activado con cloruro de alquilaluminio. Giulio Natta logró polimerizar propileno empleando este sistema. Impulsó la investigación y el desarrollo de la polimerización de olefinas ligeras utilizando metales de transición.¹² Sin embargo, con *los catalizadores Ziegler-Natta*, se obtienen polímeros con diferentes longitudes de cadena y distribuciones de pesos moleculares.

A pesar del conocimiento de estos compuestos, no fue hasta 1977 que ellos adquirieron una real importancia en la polimerización de olefinas, cuando Kaminsky y Sinn¹³ descubrieron que la hidrólisis controlada de trimetilaluminio produce un ácido de Lewis denominado metilaluminoxano, el cual en presencia del metaloceno genera un sistema catalítico 10 a 100 veces más activo que los sistemas tradicionales Ziegler-Natta.

En la búsqueda de solucionar los inconvenientes de los catalizadores Ziegler-Natta mencionados anteriormente, a mediados de los años 80 se descubrieron unos catalizadores nuevos llamados *metalocenos* (Fig. 1), que son complejos organometálicos tipo sandwich, análogos al ferroceno. Estos catalizadores están formados por metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) donde el átomo metálico central está normalmente ligado a dos anillos aromáticos (del tipo ciclopentadienilo (Cp) o derivados), a través de una interacción tipo π , y a ligantes como iones de cloruro.¹⁴

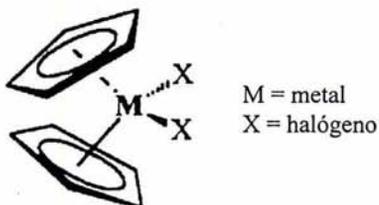


Figura 1. Esquema de un precatalizador metalocénico.

Con este tipo de catalizadores es posible obtener polímeros con limitada distribución de pesos moleculares, así como nuevos materiales gracias a la posibilidad de incorporar comonómeros uniformemente. En particular estos catalizadores tienen una alta estereoregularidad lo que permitió obtener polipropileno (PP) altamente sindiotáctico, atáctico o isotáctico con nuevas características.

Adicionalmente, se sintetizaron sistemas avanzados de catalizadores de metallocenos del grupo 4 y sus relacionados amiduros de titanio mitad sándwich (algunas veces referidos como "sistemas metalocénicos").³ Estos estudios, dieron información sobre la naturaleza de las especies activadas y la posibilidad de controlar los productos poliolefinicos.¹⁵

Otro desarrollo importante en los últimos años, ha sido la introducción de sistemas capaces de polimerización viviente, "living polymerization" de monómeros olefinicos. Es posible obtener polímeros de distribuciones de bajo peso molecular, bloques de copolímeros y polímeros con nuevas topologías.¹⁶

A pesar de las ventajas que presentan los catalizadores metalocénicos en comparación con los sistemas catalíticos Ziegler-Natta, hoy en día la gran mayoría de las industrias existentes ocupan catalizadores Ziegler-Natta para la producción de poliolefinas.

En los últimos años, creció el interés por desarrollar una nueva generación de catalizadores "no-metalocénicos" con metales del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) y otros metales de la serie de transición tardía (principalmente los del grupos 8 y 10).⁶

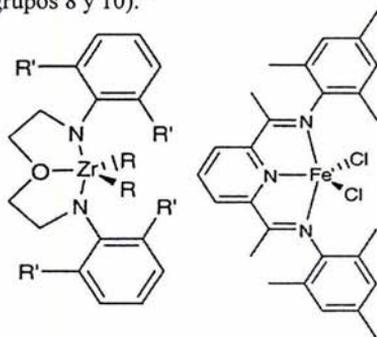


Figura 2. Ejemplos de precatizadores no metalocénicos.

3.2 Definiciones

3.2.1 Catalizador

La gran mayoría de las transformaciones catalíticas utilizan como catalizadores complejos de metales de transición. El potencial de este tipo de compuestos en catálisis reside en el hecho de que tales especies poseen capas electrónicas parcialmente llenas, lo cual se traduce en una serie de propiedades interesantes. Entre estas propiedades cabe destacar la significativa variabilidad de estados de oxidación y número de coordinación así como la versatilidad en la coordinación de moléculas (ligantes). Estas propiedades dependen en gran medida de la naturaleza del átomo metálico pero son sensibles a los efectos de los ligantes.¹⁷

El término *catálisis* se utiliza para designar el conjunto de procedimientos y conocimientos referidos a modificación de la rapidez con la que ocurre una reacción. En 1901, Oswald ideó aprovechar la variación de dicha propiedad como medida de la acción catalítica.¹⁸

Un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse en dicha reacción. El catalizador se combina con los reactivos para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico.¹⁹

El efecto de un catalizador es puramente cinético, acelerando una reacción que termodinámicamente es posible. Sin embargo, un catalizador puede afectar la distribución de productos catalizando reacciones competitivas a velocidades diferentes. Un catalizador incrementa la velocidad de los procesos al generar nuevas rutas de reacción con energías de activación menores. Al ser G una función de estado, el catalizador no afecta la energía libre de Gibbs de la reacción total ΔG° .

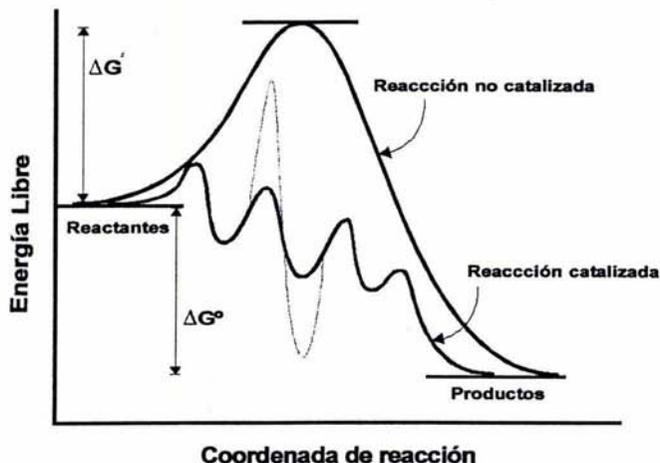


Figura 3. Diagrama de reacción de una reacción catalizada y no catalizada.

La variación de la energía libre total de una reacción y, por consiguiente, el estado de equilibrio sólo depende del estado inicial o de los reactivos y del estado final o de los productos, y puesto que, según la definición, el catalizador ideal permanece inalterado hasta que concluye la reacción, los catalizadores no producen efecto alguno en el equilibrio. En la práctica ocurren alteraciones de grado variable en la mayoría de los catalizadores a causa de la combinación química entre ellos y los reactivos o los productos. Una reacción de esta clase puede ir acompañada de un notable desplazamiento en el equilibrio si es grande la combinación. No hay ninguna relación en tales casos entre la cantidad de catalizador que se altera y la cantidad de reactivo convertido en un tiempo determinado. Se puede decir que un catalizador es un “multiplicador”, pues con una pequeña cantidad de él se forma gran cantidad de producto. Es también apropiado hacer notar, que como el catalizador no altera el equilibrio, se aceleran en igual proporción la reacción directa y la inversa.

En términos generales la función de un catalizador es disminuir la energía de activación necesaria para la formación de productos (conversión), lo cual se logra mediante una serie de pasos, cada uno de los cuales tiene poca energía de activación, en comparación con una reacción sin catalizar que requiere gran energía de activación. El catalizador entonces, participa en etapas intermedias del mecanismo de reacción, facilitando el curso total de esta.

La magnitud de la reducción de energía de activación varía según el catalizador, de tal forma que la rapidez de una reacción determinada puede ser pequeña o muy grande, según sea el catalizador escogido.

3.2.2 Coordinación y disociación de ligantes¹⁹

Para dar lugar a una especie catalíticamente activa, el complejo soluble debe ser capaz de generar *vacantes coordinativas* que hagan posible la coordinación y posterior activación de los reactivos. Una vacante en la esfera de coordinación de un metal implica por un lado la existencia de un orbital vacío, para la formación de un enlace con la molécula del reactivo, y por otro lado la disponibilidad de espacio suficiente para alojar a esta molécula. Un complejo que presenta una o varias vacantes coordinativas se dice que es *coordinativamente insaturado*.

Aunque es relativamente frecuente que especies coordinativamente insaturadas resulten suficientemente estables para ser utilizadas como precursores de catalizador, lo habitual es que estos precursores sean especies saturadas (de 18 electrones), de modo que la generación de la especie catalíticamente activa requiere la disociación de al menos uno de los ligantes presentes en el precursor. Por lo tanto, un precursor de catalizador debe contener algún ligante fácilmente dissociable o *lábil*.

Es necesario considerar otros factores como la naturaleza y estado de oxidación del metal, el *efecto trans* del resto de los ligantes coordinados y cuestiones de tipo estérico como *los ángulos cónicos* de los ligantes.

La disociación del ligante puede ser la etapa limitante de la velocidad de la transformación catalítica.

En general, la coordinación de los reactivos sobre la especie catalíticamente activa requiere que estos sean bases de Lewis, de modo que pueda establecerse un enlace con la densidad electrónica del reactivo y el orbital vacío del complejo. Sin embargo, muchos de los sustratos habituales en

transformaciones catalíticas homogéneas, como alquenos o hidrógeno, son bases de Lewis débiles, mientras que los correspondientes catalizadores pueden llegar a ser muy poco ácidos. En estos casos, la coordinación y activación depende de la formación de enlaces sinérgicos, donde la débil basicidad del sustrato se ve compensada por la formación de un componente de enlace π , mediante la cual el ligante acepta densidad electrónica del metal. Un ejemplo típico de este tipo de enlaces es el enlace metal-alqueno:

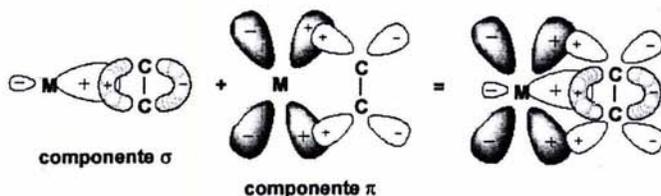


Figura 4. Componentes del enlace metal-alqueno.

3.2.3 Cocalizador

Los *cocatalizadores* conocidos son los organoaluminoxanos, en especial el metilaluminoxano, el cual da una actividad máxima. La reacción de activación comprende primero la metilación del metal central y después una abstracción del carbanión para producir un catión metalocénico monometílico como la especie catalítica nueva.²⁰

MAO es el producto de reacción de la hidrólisis parcial del trimetilaluminio (Fig. 5). Puede ser descrito como una mezcla de oligómeros lineales y cíclicos que coexisten en un equilibrio dinámico. Hasta ahora la propuesta más favorable para la especie activa MAO es asumir una jaula construida de seis anillos los cuales consisten en bloques de MeAlO. En cada jaula hay moléculas monoméricas AlMe₃ que hacen el siguiente trabajo: alquilación del complejo metalocénico dicloruro y la abstracción formal de un anión metílico del metal de transición para dar un catión metalocénico monometílico que es estabilizado por un anión voluminoso MAO.²¹

El par iónico es el catalizador. Cuando la interacción es menor, la actividad catalítica es mejor. Los ligandos voluminosos unidos al metal de transición pueden mantener al anión MAO a cierta

distancia y producir un catión más o menos “desnudo”. Como consecuencia, la actividad es incrementada por un factor de 5 ó 6.²

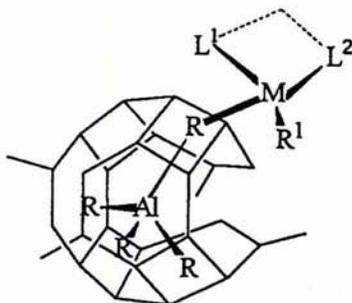


Figura 5. Modelo para la estructura del MAO activando un complejo metalocénico

Algunos catalizadores de metales del grupo 10, derivados catiónicos alquílicos, arílicos y alílicos no requieren de un cocatalizador y son nombrados como catalizadores de “componente único”. En años recientes, MAO modificado (MMAO), preparado por la hidrólisis controlada de una mezcla de trimetilaluminio (TMA) y triisobutilaluminio, surgió como un activador alternativo. El MMAO mejora el problema de solubilidad en disolventes alifáticos y aumenta la estabilidad de almacenamiento de la solución.²²

3.3 Tipos de catálisis

3.3.1 Heterogénea

En *catálisis heterogénea*, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.²³

Una reacción catalítica heterogénea consiste en varios pasos de naturaleza física o química. Para que la reacción química tenga lugar es preciso que los reactivos sean transportados hasta el sitio catalítico, y que los productos abandonen dicho sitio.

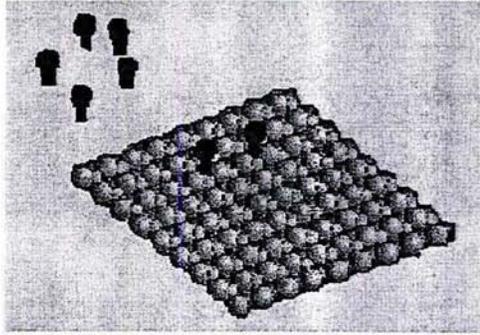


Figura 6. Catalizador heterogéneo.

Por ello, además de la reacción química en sí, los fenómenos de difusión, adsorción y desorción presentan una gran influencia en el desarrollo de la reacción.

Los diferentes tipos de adsorción son:

Adsorción física (fisisorción):

- Fuerzas del tipo van der Waals.
- Calor de adsorción similar al de evaporación del adsorbato

Adsorción química (quimisorción):

- Formación de enlaces químicos catalizador-reactivos.
- Estas moléculas son mucho más reactivas que las fisisorbidas.

Observamos entonces que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

El fenómeno catalítico heterogéneo requiere de la adsorción química en la superficie del catalizador de al menos uno de los reactivos. Dado que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador

Debemos recordar que el sistema catalítico heterogéneo está constituido por un fluido que es una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas y una superficie (catalizador). La concentración de reactivo adsorbido se relaciona por lo tanto con la concentración (presión) del reactivo en la fase gas (fluido).²⁴

3.3.2 Homogénea

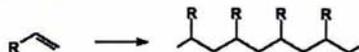
En el sentido más amplio del término, la *catálisis homogénea* tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente.²⁵

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligantes, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo nuevamente del conocimiento mecanístico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso conociendo los ciclos catalíticos completos.

La catálisis homogénea por complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza.

Tabla 1. Procesos industriales de mayor producción que emplean catalizadores basados en complejos de metales de transición (Producciones en miles de toneladas/año).²⁶

1. Polimerización de olefinas



catalizador = $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$, $\text{VCl}_3/\text{AlR}_3$ o **metallocenos de zirconio**

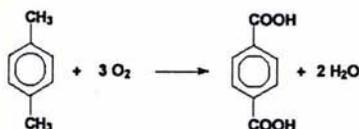
Uso principal: plásticos

Patente: Montecatini, Dow, Exxon

Producción 1990: 9000

Producción 1980: 4000

2. Oxidación de xileno



catalizador = $\text{Co}(\text{AcO})_2/\text{Mn}(\text{AcO})_2/\text{Br}^-$

Uso principal: fibras de poliéster

Patente: Amoco

Producción 1990: 3500

Producción 1980: 2700

3. Carbonilación de metanol



catalizador = $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2]/\text{CH}_3\text{I}$

Uso principal: disolventes y plásticos

Patente: Monsanto

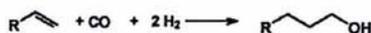
Producción 1990: 1200

Producción 1980: 800

4. Hidroformilación



catalizador = $\text{CoH}(\text{CO})_4$ o $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$



catalizador = $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)$

Uso principal: plastificantes, detergentes

Patente: Ruhrchemie, Shell, Union Carbide

Producción 1990: 1800

Producción 1980: 1300

5. SHOP



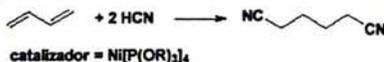
Uso principal: detergentes

Patente: Shell

Producción 1990: 550

Producción 1980: 100

6. Hidrociación



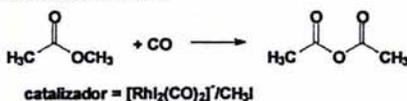
Uso principal: Nylon 66

Patente: DuPont

Producción 1990: 420

Producción 1980: 200

7. Carbonilación del acetato de metilo



Uso principal: acetato de celulosa

Patente: Tenesse Eastman

Producción 1990: 500

Producción 1980: 0

3.3.3 Diferencias entre catálisis homogénea y heterogénea

En catálisis homogénea, la selectividad, la alta actividad y las condiciones suaves de reacción son las ventajas más destacadas (tabla 2). Cuando se trabaja en medio homogéneo existe una fácil dispersión del calor en condiciones altamente exotérmicas. En procesos catalizados con complejos de metales de transición generalmente se trabaja a temperaturas inferiores a 200 °C, no existiendo problemas de difusión, lo cual conduce a reacciones controladas cinéticamente.

El mayor problema de la catálisis homogénea, en su aplicación industrial, es la separación del catalizador de los productos que se forman en la misma fase. A pesar del crecimiento de los procesos catalíticos en fase homogénea en la industria, la cantidad de productos así generados es muy inferior a la obtenida mediante procesos heterogéneos.

Tabla 2. Comparación entre algunas características de la catálisis homogénea y heterogénea.

	Homogénea	Heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos	Dificultad	Fácil
Recuperación del catalizador	Caro	No Requiere
Estabilidad térmica catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alta
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Menor
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Posible	Muy Dificil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy Dificil
Problemas de difusión	Bajo	Importantes

3.4 Tipos de catalizadores empleados en polimerización de olefinas

3.4.1 Ziegler-Natta.

Los catalizadores Ziegler-Natta están basados en una sal de un metal de transición (generalmente $TiCl_4$) en conjunto con un haluro de alquilo ($AlEt_3$) que actúa como un cocatalizador. Estos catalizadores se caracterizan por ser heterogéneos. Es así como los primeros catalizadores tenían un soporte a base de $TiCl_3$ lo que le daba ciertas características a su actividad y a su morfología (fig. 7).¹²

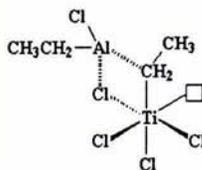


Figura 7. Catalizador Ziegler Natta

Las interacciones electrónicas del soporte sobre el catalizador, así como la presencia de compuestos orgánicos que interactúan con el catalizador en el soporte hace variar el desempeño del catalizador, por lo que se han ido descubriendo nuevas generaciones de catalizadores dependiendo del soporte y de los compuestos que se le agregan. Estas nuevas generaciones permitieron aumentar drásticamente la actividad de los catalizadores así como modificar la estereoespecificidad y la morfología.

Así se llegó a catalizadores de tercera generación donde se logran altas actividades por la elección de $MgCl_2$ como soporte para haluros de titanio. Dicho soporte, permitió un acceso más eficiente a los átomos del material de transición, promovió la coordinación de la molécula de monómero con el Ti debido a la menor electronegatividad de $MgCl_2$ con respecto al $TiCl_3$ y evitó su posterior eliminación del polímero debido a que el $MgCl_2$ es un material inerte que puede ser dejado en el polímero sin dañar sus propiedades. Sin embargo, esta alta actividad no estaba acompañada por una estereoregularidad para el caso del polipropileno; esto se logró solucionar

modificando los componentes del sistema catalítico $MgCl_2-TiCl_4$ con una base de Lewis y un cocatalizador en compañía del $AlEt_3$.

Los catalizadores de cuarta generación se diferencian de sus antecesores por la forma del soporte, que en este caso es esférico, sin variar mayormente su composición. Junto con esto se cambio de donador, en este caso, esteres de ácidos ftálicos como polialcoxilanos ($R_2Si(Ome_2)$).²⁷

3.4.2 Phillips

Los catalizadores heterogéneos Phillips basados en cromo, se obtienen por la impregnación de óxidos de cromo sobre sílica. Es usado junto con el sistema catalítico de la Unión del Caribe Unipol, derivado del cromoceno (Cp_2Cr) absorbido en sílica, en la producción a gran escala de poliolefinas.²⁸

Las especies activas contienen centros de cromo de baja valencia. La naturaleza bien definida de estos catalizadores, con respecto a su esfera de coordinación y estado de oxidación, ha promovido considerables esfuerzos para sintetizar catalizadores en fase homogénea. En este contexto, se reportaron complejos Cp-basados en Cr^{III} estabilizados con un adicional donador neutro.²⁹ En años recientes, se han desarrollado sistemas homogéneos sin ciclopentadienilos, Cp.³

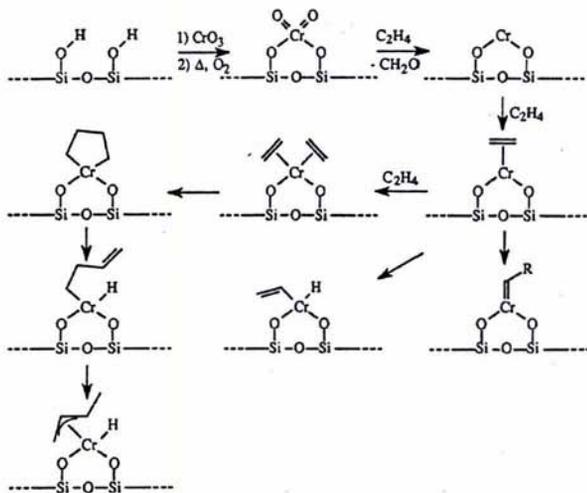


Figura 8. Catalizador Phillips.

3.4.3 Metallocenos.

Los catalizadores metallocénicos típicamente utilizados en la polimerización de olefinas, consisten en metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) unidos, generalmente, a anillos aromáticos del tipo ciclopentadienilos, indenilos o fluorenilos a través de enlaces π y a otros ligandos como cloruros o metilos mediante enlaces σ .³⁸

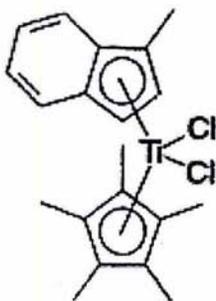


Figura 9. Complejo metallocénico de titanio.

La introducción de sustituyentes en ciertas posiciones de los anillos y/o puentes entre estos últimos modifica, las condiciones electrónicas, estéricas y de simetría de la molécula. La naturaleza homogénea de estos catalizadores provee sitios activos para cada molécula en solución y explica su enorme actividad. Pueden ser 100 veces más activos que los catalizadores convencionales Ziegler-Natta o Phillips. Su potencial para polimerizar olefinas proquirales, como el propileno, es enorme ya que producen polímeros estereoespecíficos (polipropilenos isotácticos, sindiotácticos, hemitácticos). La heterogenización de estos catalizadores provee diferentes sitios activos con respecto a los encontrados en solución, lo cual puede tener un efecto enorme sobre la actividad del catalizador y las propiedades de las olefinas producidas en términos de peso molecular, ramificación y estereoespecificidad.

3.4.4 No metallocenos.

Durante la primera mitad de los años noventas, creció el interés en desarrollar una nueva generación de catalizadores “no metallocénicos”, no solo para evitar encasillarse solo en el minicampo de los sistemas ciclopentadienilicos del grupo 4, también para evidenciar el potencial de otros metales para la polimerización de etileno y otros monómeros olefinicos.³ Así se encontró por ejemplo, que los catalizadores de níquel (α -diimínicos) son capaces de polimerizar etileno para dar polietileno lineal o altamente ramificado, dependiendo del esqueleto del ligante y de las condiciones de reacción, esto demostró la posibilidad de expandir los metales comercialmente útiles más allá de la primera mitad de la serie de transición.^{6a}

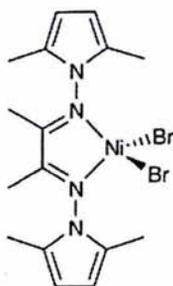
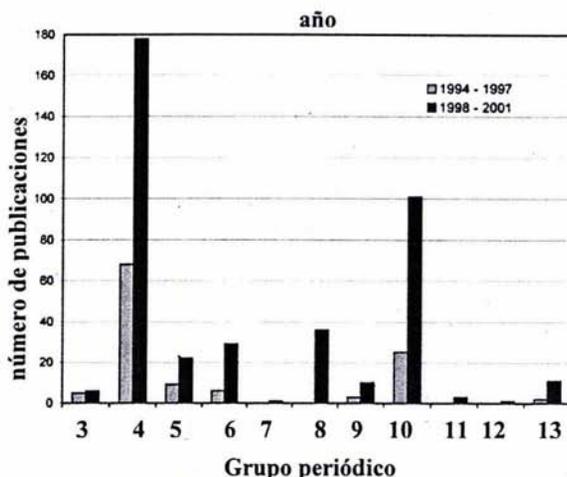


Figura 10. Complejo no metallocénico de níquel.

3.5 Metales usados en catálisis

La siguiente tabla ilustra el número de publicaciones por cada grupo de los metales de la tabla periódica. Claramente se puede observar que el grupo 4 es en el que más se realizan estudios para la polimerización de olefinas.²



La selección de la combinación metal-ligante disponible para estabilizar los centros activos son la razón principal de la investigación en catálisis en los últimos años. El número de reportes sobre catalizadores que usan níquel han extendido a los de titanio en el periodo 1998-2001. Mientras los catalizadores basados en hierro tienen características fuertes, los sistemas basados en cobre han empezado a surgir. Con el papel del zinc en la catálisis de crecimiento de cadenas, solamente el manganeso no se ha sobresalido dentro de la primera serie de transición.

Grupo 3.

Los metales de transición del grupo 3, forman parte de una rama inexplorada en el contexto de la polimerización de olefinas. Okuda y colaboradores han preparado complejos de itrio que presentan actividades muy bajas.³⁰

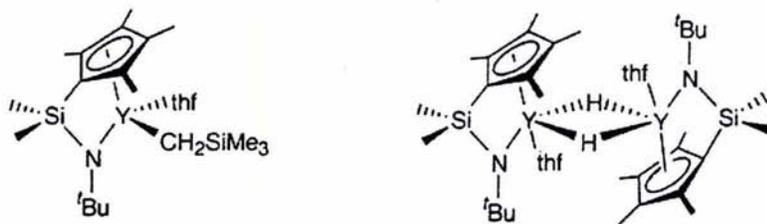


Figura 11. Ejemplos de pre-catalizadores con itrio.

Grupo 4.

Los metales de transición particularmente para la polimerización de olefinas, del grupo IV son Ti, Zr y Hf. El titanio generalmente es más activo pero produce polímeros de menor peso molecular en comparación del hafnio.

Se han obtenido complejos que involucran metallocenos: Cp, mono-Cp, fluorenilos e indenilos que han presentado una alta actividad catalítica. Así también se han sintetizado precatalizadores con estos metales que no son metallocénicos: ligantes diamina, β -dicetiminatos, iminopirroles, amidinatos, alcóxidos, arilóxidos, tiolatos.²

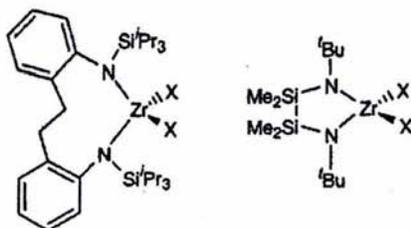


Figura 12. Ejemplos de pre-catalizadores con zirconio.

Grupo 5.

Los catalizadores con metales del grupo 5 para la polimerización de olefinas reportados antes de 1998 están basados en precursores con metales de alta valencia.²⁹ El estado de oxidación de las especies activas es un factor importante para la actividad de los complejos, en algunos casos la desactivación del catalizador está acompañada de un cambio en la valencia del metal.

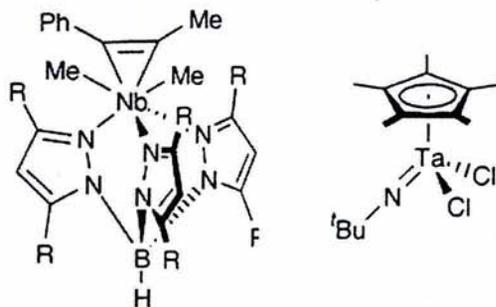


Figura 13. Ejemplos de pre-catalizadores con metales de transición del grupo 5.

Grupo 6.

El metal más usado del grupo 6 para la polimerización de olefinas es el cromo (catalizadores heterogéneos Phillips). Se han reportado con otros metales como el molibdeno, pero presentan actividades muy bajas.³¹

Uno de los avances más significativos en los sistemas Cp-Cr es usar un adicional donador neutro, puentado o no a la unidad Cp. Los cálculos demostraron que la presencia de este donador en la esfera de coordinación interna del metal es esencial para la actividad. Los complejos puentados generalmente presentan una actividad más alta que sus contrapartes no puentadas.³²

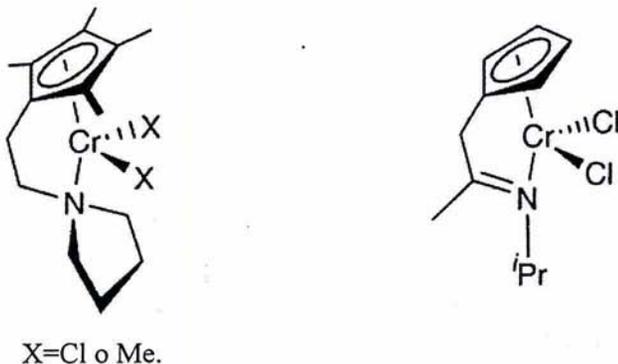


Figura 14. Ejemplos de pre-catalizadores con cromo.

Grupo 7.

A pesar de los esfuerzos enormes en laboratorios de investigación industriales y académicos de descubrir nuevos catalizadores de polimerización, ningún progreso ha sido muy importante usando metales del Grupo 7. Presentan muy baja actividad,³³ probablemente debido a procesos reductivos que involucran especies alquílicas.

Grupo 8.

Avances relacionados en la catálisis de polimerización de olefinas que usan metales del Group 8 están principalmente basados en desarrollos alrededor de sistemas de piridina (imino). Esta familia de catalizadores ha atraído gran interés.³⁴

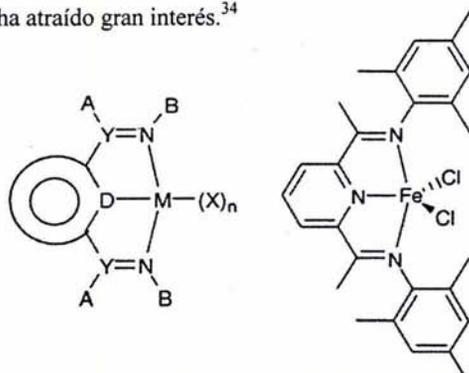
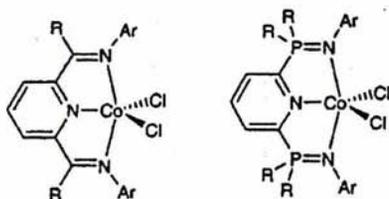


Figura 15. Ejemplos de pre-catalizadores con metales de transición del grupo 8.

Grupo 9.

En la catálisis de polimerización de olefinas que usan complejos de cobalto, se basan en el uso de ligantes bis(imino)piridina. Estos ligantes promocionan las actividades más altas, aunque en general son de un orden de magnitud más bajo que sus analogos de hierro.³



R=Me, Et, ⁿPr, ⁿBu, CH₂Ph, CH₂SiMe₃

Figura 16. Ejemplos de pre-catalizadores con cobalto.

Grupo 10.

En 1995, Brookhart y colaboradores reportaron que complejos de dibromometano de Ni y Pd conteniendo ligantes quelantes de di-imina con sustituyentes voluminosos (*e.g.* Ar = 2,6-Me₂-C₆H₃; 2,6-*i*Pr₂-C₆H₃) polimerizaban etileno, propileno y hexano, en presencia de MAO.^{6a}

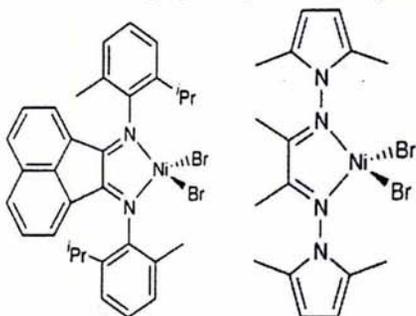


Figura 17. Ejemplos de pre-catalizadores con níquel.

Grupo 11.

Los informes sobre la polimerización de olefinas son escasos, con los catalizadores a base de cobre. Los complejos de benzaimidinato y bencimidazol muestran actividades de polimerización de etileno bajas.³⁵

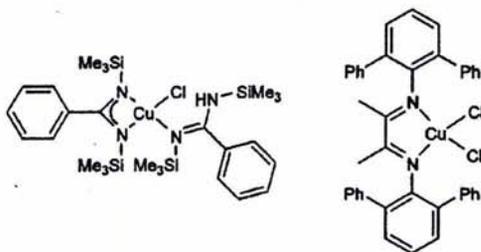


Figura 18. Ejemplos de pre-catalizadores con cobre.

Grupo 12.

Aunque no hay informes de catalizadores para la polimerización de olefinas basados en los metales del grupo 12, se conoce que los catalizadores de metales de transición (como el derivado de hierro mostrado a continuación) pueden catalizar el crecimiento de cadena del PE sobre centros del zinc dando alcanos lineales o α -olefinas con una distribución de Poisson.³⁶

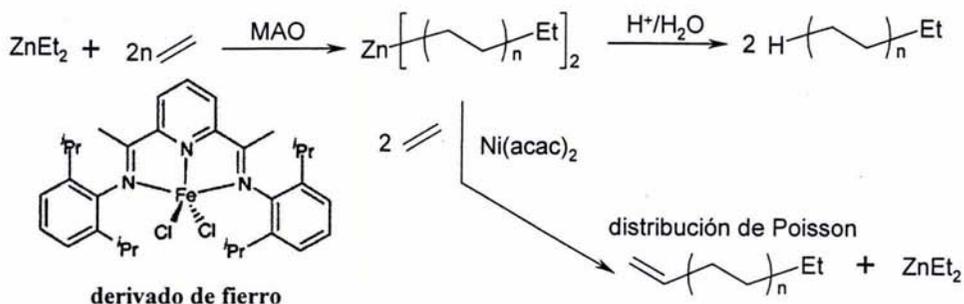


Figura 19. Esquema general para producir α -olefinas utilizando metales del grupo 12.

Grupo 13.

Se han desarrollado nuevos catalizadores en fase homogénea, sin metales de transición, para la polimerización de etileno. Se reportaron mono- y bis- (amidinatos) de aluminio que funcionan teniendo una baja actividad y forman polímeros de bajo peso molecular casi sin polidispersiones. La activación del complejo de aluminio es alcanzada con la conversión del precursor dialquílico en una especie catiónica alquílica usando un ácido de Lewis tal como el $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.³⁷

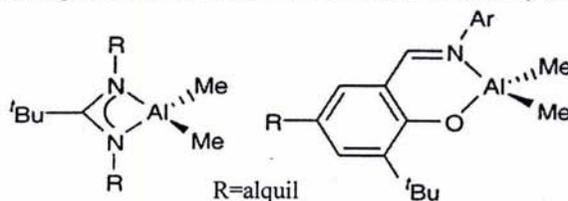
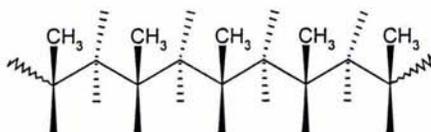


Figura 20. Ejemplos de pre-catalizadores con aluminio.

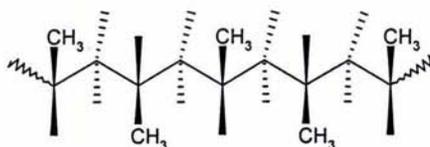
3.6 Tipos de polímeros (tacticidad)

La estereoselectividad de los catalizadores es de mucha importancia para las olefinas ya que la posición del grupo sustituyente lateral genera un centro quiral, lo que lleva a distintas configuraciones espaciales, que se traducen en diversas propiedades físicas del polímero. En el caso del polipropileno estas diferencias se deben a la presencia de un grupo metilo en el propileno y a la disposición del mismo de acuerdo al plano de simetría establecido por la cadena principal.

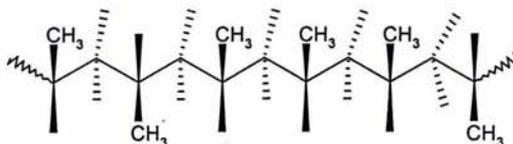
Si la configuración resultante de un polímero muestra a todos los grupos laterales por sobre (o por debajo) del plano de la cadena principal, la configuración se denomina *isotáctica*.



Si los grupos laterales quedan alternadamente por encima y por debajo del plano, la configuración es *sindiotáctica*.



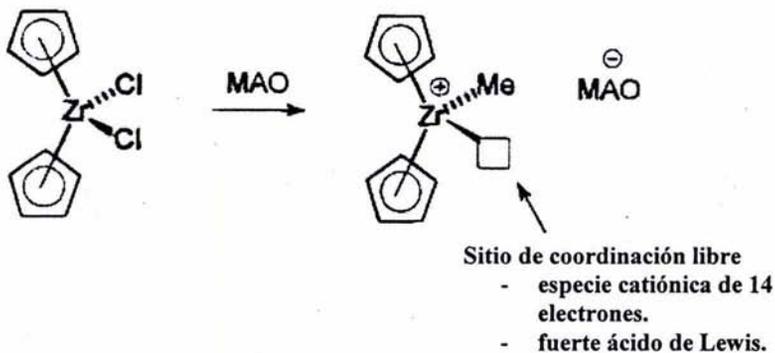
Mientras que si la secuencia de posiciones se da en forma aleatoria se dice que posee una configuración *atáctica*.



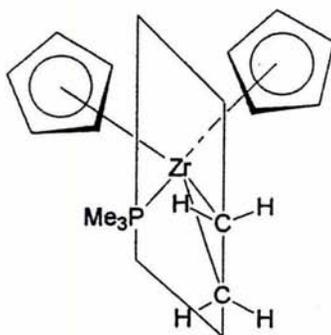
Esto determina las propiedades físicas del producto, Cuando los polímeros tienen un ordenamiento regular en sus átomos, tal como vemos en el poliestireno isotáctico y sindiotáctico, les resulta sumamente fácil empaquetarse en forma de cristales y fibras. Pero si no existe ordenamiento, como en el caso del poliestireno atáctico, el empaquetamiento no se produce. Esto es porque las moléculas se agrupan mejor con otras moléculas de la misma forma. ³⁸

3.7 Mecanismo de polimerización²

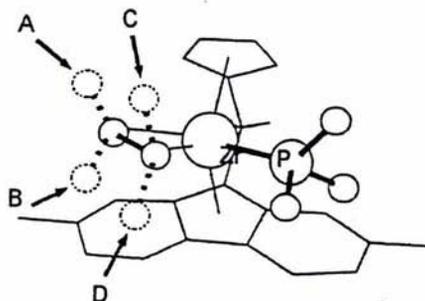
Para que el complejo metalocénico, catalice una polimerización, lo primero que debemos hacer es agregar el MAO (metil aluminoxano), que reemplaza los cloruros del metaloceno lábiles con algunos de sus grupo, y abstrae uno de ellos para formar una especie deficiente en electrones, un ácido de Lewis fuerte. El catalizador, que es el par iónico, presenta un sitio de coordinación libre.



La **primera etapa** en la catálisis de polimerización de olefinas es la *coordinación de la olefina al centro metálico ácido de Lewis*.

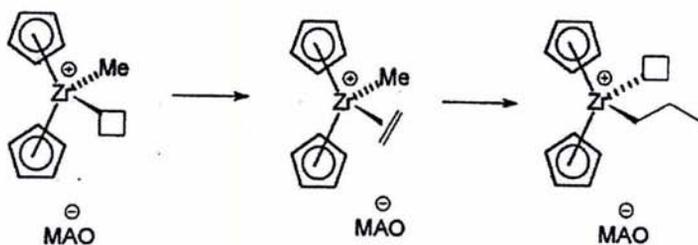


Cuando la olefina es proquiral, como el propileno, tiene distintas formas de coordinación (A-D):



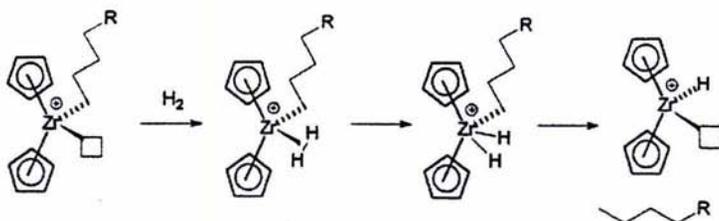
Las posibilidades A-D son todas diferentes en energía, la especie favorecida debe tener una energía mínima. Para alcanzar una estereoficidad alta, la diferencia de energía entre la especie favorecida y las otras tres debe ser suficientemente alta. En este caso la posición A es la favorecida.

La *segunda etapa* catalítica es la propagación de polimerización de etileno, donde ocurre la *migración alquímica al ligante olefinico*, la *formación del enlace metal-carbono* y la *coordinación de la próxima molécula olefinica*.



Tal como se podría predecir, el próximo monómero que aparezca se coordinará con el zirconio en el mismo lado que el primero. La dirección en que se aproximan, cambia con cada monómero agregado.

La tercera etapa catalítica es la terminación de la cadena por una transferencia del hidrógeno- β o la adición de hidrógeno.



3.8 Medición de la actividad catalítica

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

Un catalizador activo presentará valores altos tanto de frecuencia como de número de repetición.¹⁹

La poca actividad que pudiera presentar un catalizador puede deberse a efectos estéricos en el proceso de coordinación de la olefina al centro activo, a efectos difusionales del monómero en el medio de reacción ocasionados por la viscosidad o a las interacciones entre el par iónico metal-cocatalizador.

La concentración del catalizador no tiene un efecto significativo en la actividad. Con respecto a la concentración del monómero, un aumento de este produce una disminución en la actividad.

La temperatura es la variable que más afecta la actividad catalítica de todos los sistemas. Lo que es de esperarse ya que al incrementarse la temperatura de reacción, la constante cinética de propagación aumenta.

En relación al efecto del cocatalizador, los catalizadores aumentan su actividad al incrementarse la concentración de éste en el medio de reacción. Probablemente más centros metálicos son activados al existir una mayor concentración de aluminio.

Las actividades catalíticas tienen unidades de $\text{g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para los monómeros gaseosos, como el etileno, y $\text{g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para reacciones realizadas con α -olefinas líquidas, como el 1-hexeno. Se clasifican en: muy altas (>1000), altas (1000-100), moderadas (100-10), bajas (10-1), y muy bajas (<1).²⁹ Sin embargo, cuando se compara con las actividades reportadas, se debe recordar que pueden ser influenciadas por muchas variables y factores interdependientes, incluyendo tamaño del vaso, calidad del agitado, tipo de disolvente, naturaleza del cocatalizador, orden de adición de los reactantes, los parámetros de reacción: temperatura, presión y tiempo.

Adicionalmente, valores de actividades artificialmente altos pueden deberse a que tiempos de reacción cortos se extrapolaron a una hora. Algunos catalizadores con actividades iniciales muy altas van seguidos de una desactivación rápida.³

3.9 Síntesis y elucidación de los compuestos de coordinación

Algunos métodos instrumentales apoyan el estudio de los complejos de coordinación de metales de transición, entre ellos la espectroscopias en el infrarrojo, la espectrometría de masas y el análisis elemental. La resonancia magnética multinuclear es usada con núcleos diamagnéticos. Cuando se obtienen metales paramagnéticos se usa la resonancia paramagnética electrónica. Otro tipo de mediciones de utilidad en el conocimiento de la estructura es el punto de fusión, la determinación de peso molecular, etc. Finalmente, podemos decir que el estudio de la difracción de rayos X en monocristales o en polvos, es una herramienta muy útil en la determinación estructural de complejos de coordinación.

El curso de la reacción de formación de un complejo de coordinación puede seguir tomando muestras según sea el caso por técnicas espectroscópicas, colorimétricas o cromatográficas.

3.10 Oxamidas y bases de Schiff

El dianión oxamida puede adoptar diferentes modos de coordinación en los complejos metálicos, bidentado y *bis*-bidentado,⁴⁰⁻⁴⁴ para producir compuestos mono o polinucleares estables.

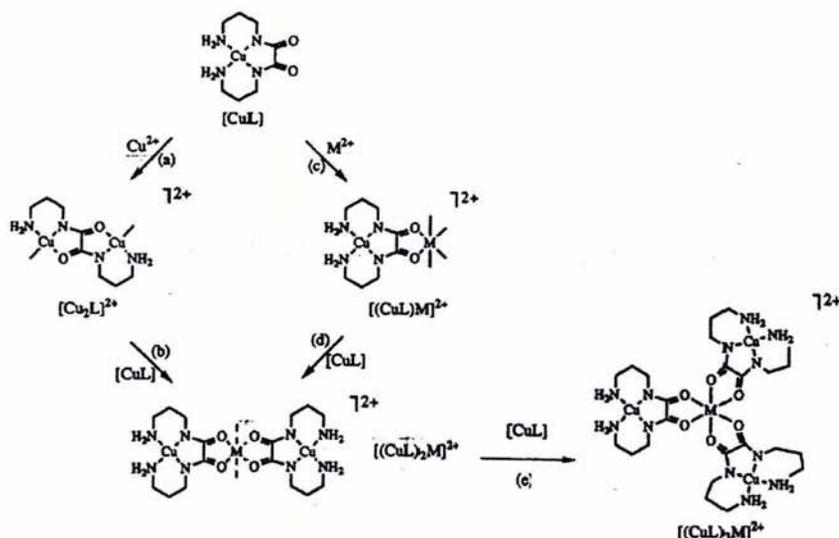


Figura 21. Complejos de coordinación con diferente nuclearidad y conformación de una oxamida con cobre.

Los átomos de nitrógeno diamínicos desprotonados tienen una gran capacidad electrodonadora que justifica la gran estabilidad de los complejos metálicos cuando se compara con los oxalatos. Esta gran basicidad es también responsable de la estabilización en altos estados de oxidación de los metales de transición. Sin embargo, la insolubilidad de la oxamida en disolventes comunes y la reacción hidrolítica que experimenta después de la desprotonación para producir oxalato, imposibilita una exploración exhaustiva de su química de coordinación.⁴¹⁻⁴³

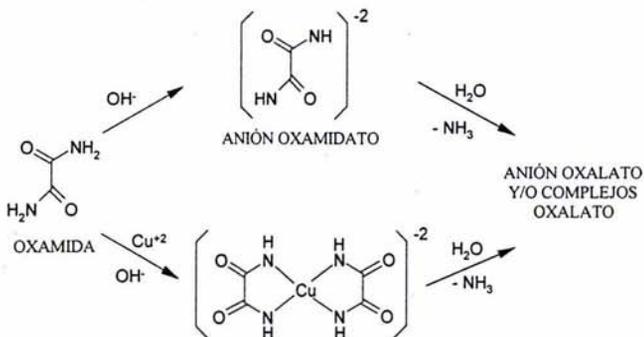


Figura 22. Esquema de reacciones típicas de la oxalamida.

Estas dificultades pueden ser superadas usando oxamidas *N,N'*-bis(grupos de coordinación sustituidos).

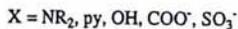
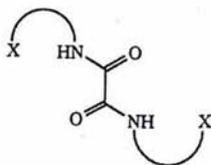


Figura 23. Oxamidas con diferentes sustituyentes.

De esta forma se evita la reacción hidrolítica y su solubilidad puede ser aumentada eligiendo el sustituyente apropiado. Este es el caso de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)oxamida, que presenta una solubilidad buena en disolventes orgánicos y tiene una naturaleza polifuncional que permite la formación de diversos complejos metálicos.⁴⁵

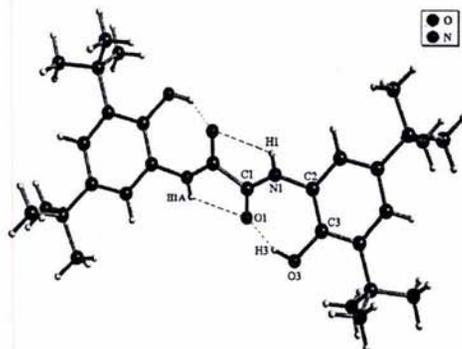


Figura 24. Estructura de rayos X de la bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)oxamida.

Las rutas generales de preparación de estos ligandos oxamida consisten en reaccionar ya sea el dietiloxalato o el cloruro de oxalilo con el apropiado derivado de amina,⁴⁶ como se muestra en los siguientes esquemas.

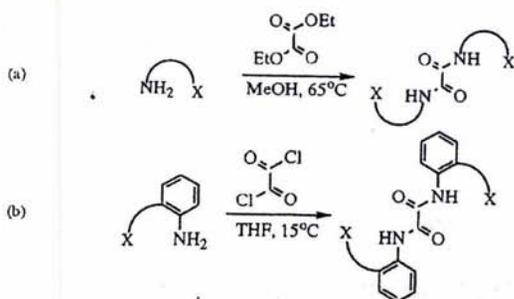


Figura 25. Rutas de preparación de oxamidas simétricas.

La gran variedad de oxamidas obtenidas a través de estas rutas sintéticas, que producen altos rendimientos y presentan gran estabilidad como ligandos, hacen de ellas una familia muy interesante para la química de coordinación. La naturaleza del grupo X determina la carga total, polaridad, capacidad de coordinación y solubilidad de las oxamidas.

Finalmente, el carácter asimétrico del cloruro de etiloxalato y la diferente basicidad de las aminas aromáticas y alifáticas hace fácil la designación y preparación de mono y polioxamidas sustituidas asimétricamente.

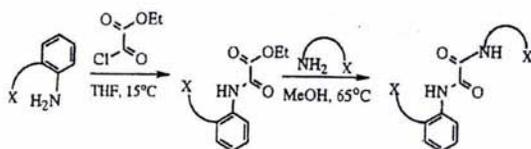


Figura 26. Rutas de preparación de oxamidas asimétricas.

Las *N,N'*-bis oxamidas sustituidas pueden adoptar ya sea la conformación *cis* o *trans* en sus complejos metálicos. El isómero *cis* se encuentra 2.25 Kcal arriba del *trans* en el nivel de teoría DZ SCF.⁴⁷

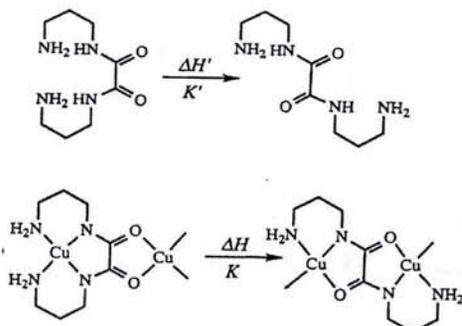


Figura 27. Conformaciones *cis*-y *trans*- de oxamidas.

Es posible encontrar oxamidas formando complejos con elementos de transición como el níquel (II)⁴⁶ que son estabilizados por la presencia de grupos exógenos imino o fenolatos.

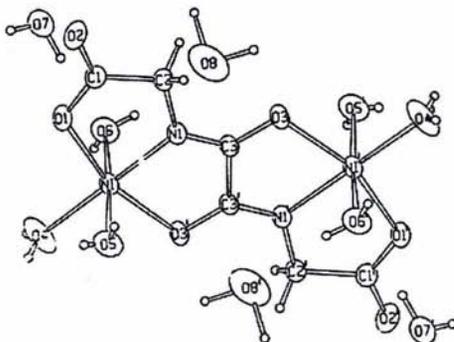
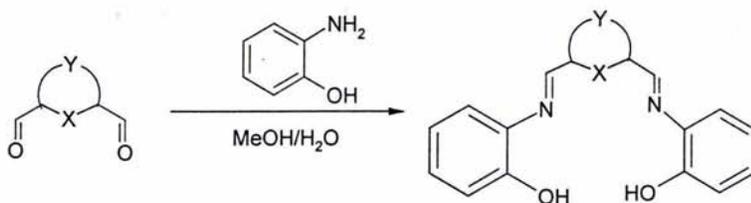


Figura 28. Complejo de una oxamida con níquel.

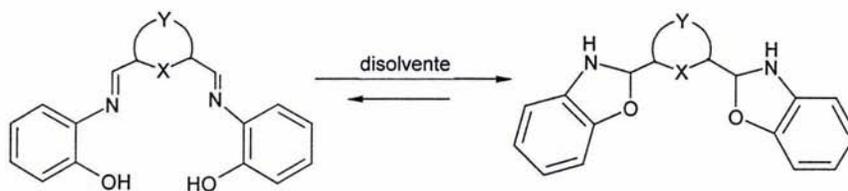
Las bases de Schiff son caracterizadas por el grupo $-N=CH-$ (imina), el cual es muy importante en la elucidación de los mecanismos de transaminación de sistemas biológicos.^{48,49}

Las bases de Schiff juegan también un rol muy importante en la Química de coordinación debido a sus propiedades; se obtienen fácilmente y generalmente son compuestos sólidos estables. Usualmente, contienen grupos donadores adicionales para aumentar su habilidad coordinadora.⁵⁰

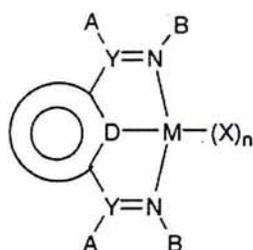
La síntesis de las bases de Schiff, se basa en la condensación en solución alcohólica (algunas veces en otros disolventes orgánicos o agua), de aldehídos o cetonas con aminas alifáticas primarias o aromáticas.



Los datos espectroscópicos dan evidencia de que el compuesto condensado tiene un equilibrio de este tipo.⁵⁰



Los avances recientes en la catálisis de polimerización de olefinas usando complejos con metales del grupo 8, están principalmente basados en el desarrollo de sistemas *bis(imino)piridina*,³ que tiene la siguiente estructura general.



Estos catalizadores muestran actividades excepcionalmente altas para polimerización de etileno, produciendo polímeros lineales de alto peso molecular.⁵² Por lo anterior, resulta de gran interés el estudio de los complejos de las bases de Schiff con los metales de transición usados comúnmente en catálisis.

3.11 Formación de complejos

3.11.1 Oxamidas

Existen ejemplos reportados de compuestos con ligantes oxamídicos, derivados de la *bis*-(3,5-di-*ter*-2-fenol)oxamida con estaño, formando complejos hexacoordinados y pentacoordinados.⁵³

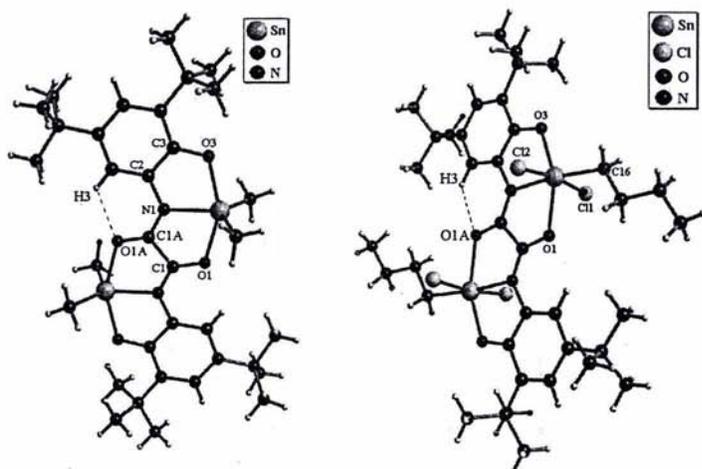


Figura 29. Ejemplos de derivados penta- y hexa-coordinados de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)oxamida con estaño.

Las reacciones que se reportan son de la de *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)oxamida con dicloro-dimetilestaño, dicloro-*n*-dibutilestaño, dicloro-difenilestaño, tricloro-*n*-butilestaño y tricloro-fenilestaño en etanol con cuatro equivalentes de trietilamina, estos dan un solo producto. Las reacciones de los reactivos organometálicos de estaño se desarrollaron bajo condiciones anhidras y una vez completada la reacción los compuestos son estables al aire y la humedad.

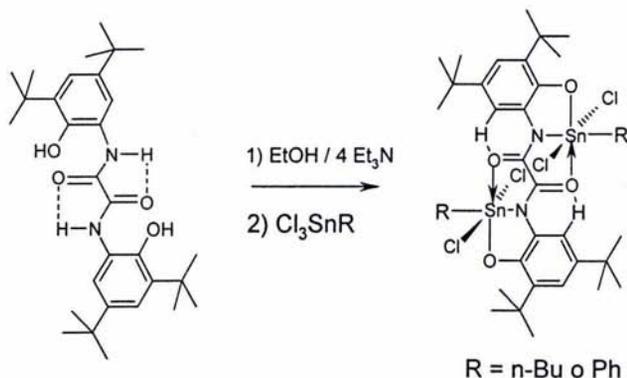


Figura 30. Reacciones de la oxamida (L1) con estaño para formar derivados hexacoordinados.

Por otro lado, también se reporta otra síntesis alternativa de el ligante dinuclear *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)oxamida. Donde se hace reaccionar con GaCl₃ o FeCl₃ en CH₃OH/NaOH, las sales de los complejos se aíslan como sólidos cristalinos, se realiza la adición de [N(*n*Bu)₄]Cl para estabilizar el complejo, pudiéndose caracterizar por difracción de rayos x del monocristal.⁵⁴

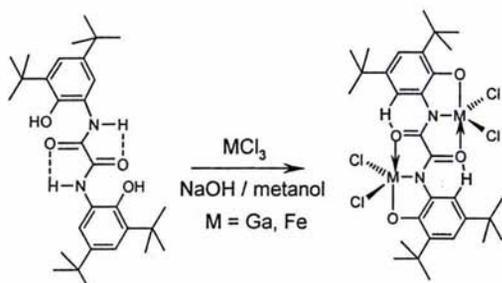


Figura 31. Reacciones de la oxamida (L1) con hierro y galio para formar derivados pentacoordinados.

También se ha descrito, la síntesis e investigación estructural de oxamidas simétricas y asimétricas. Así mismo, la dependencia de la temperatura de las interacciones intramoleculares

de los protones amídicos. Se ha demostrado que la interacción del hidrógeno con tres centros es un patrón común entre las oxamidas.⁵⁵

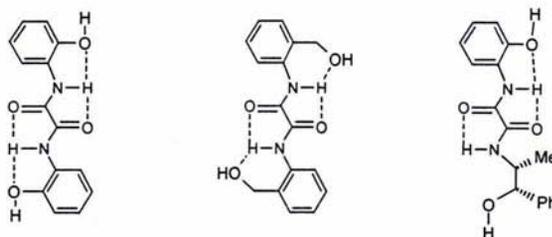


Figura 32. Oxamidas y sus puentes de hidrógeno intramoleculares bifurcados.

3.11.2 Bases de Schiff

El inicial descubrimiento de estos catalizadores está basado en ligantes *bis(imino)piridina* con metales, como el hierro y con sustituyentes voluminosos, dando polímeros con una alta selectividad estructural.⁵⁶

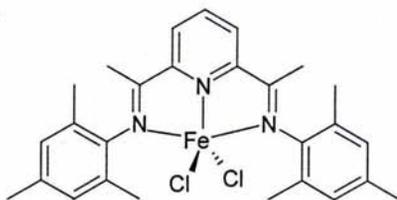


Figura 33. Derivado de hierro de la *bis(imino)piridina*.

Los nuevos avances en la catálisis de la polimerización de olefinas que usan complejos de cobalto, han usado principalmente el ligante *bis(imino)piridina*.³

Se han descrito varios complejos neutros y catiónicos de Ni y de Pd con los ligantes asimétricos de *bis(imino)piridina*,⁵⁶ donde las actividades generalmente se ven grandemente reducidas en la polimerización del etileno así como los pesos moleculares.

Hasta la fecha, son escasos los informes sobre los catalizadores de la polimerización de olefinas basados en cobre. Los siguientes complejos reportados demuestra una polimerización de etileno relativamente baja.⁵⁷⁻⁵⁹

También, se reportan macrociclos con bases de Schiff, obtenidos de la condensación de diaminas y 2,6-diformilpiridina con la coordinación de iones metálicos grandes. El complejo iónico macrocíclico con lantano (III) es bastante atractivo, por ejemplo en catálisis de rompimientos de enlaces fosfato-ésteres.⁶⁰

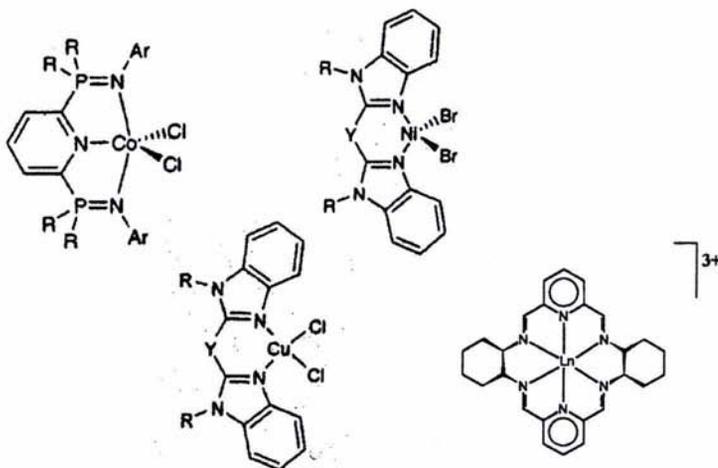


Figura 34. Ejemplos de derivados imino de cobalto, níquel, cobre y lantano.

3.12 Medidas de seguridad

En la práctica, la mayor parte de las sustancias químicas de uso en el laboratorio se encuentran dentro de una o más de las siguientes categorías: sustancias tóxicas, corrosivas, inflamables e incluso, ocasionalmente, explosivas, teniendo un grado de riesgo variable. Por tanto, deben manejarse con cuidado, y de ahí la insistencia de que se utilicen y adquieran buenas técnicas operatorias y medidas de precaución.

El criterio químico de lo que pueda pasar durante la reacción es en principio fundamental. Es necesario hacer una revisión bibliográfica previa de las sustancias que se van a utilizar. En particular, se tendrá mayor cuidado en el manejo de muestras que presentan auto-ignición, sean altamente tóxicas o corrosivas. Se debe considerar, el uso del equipo adecuado como bata, mascarilla, lentes de seguridad, guantes, campanas extractoras. Los disolventes volátiles deben mantenerse con extremo cuidado y ningún material debe obstaculizar el área de trabajo.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Condiciones generales de trabajo.

Una parte de las preparaciones descritas a continuación, se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno, con el empleo de técnicas de Schlenk y línea de vacío-nitrógeno. Las sustancias más estables se trabajaron al aire.

En cuanto a los disolventes orgánicos empleados, se purificaron y secaron por los métodos sugeridos en la bibliografía,⁶¹ siempre bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se citan los disolventes empleados con el agente desecante correspondiente.

DISOLVENTE	AGENTE DESECANTE
Tolueno	Na
n-Hexano	Na/K
THF	Na/Benzofenona
Éter etílico	Na/Benzofenona
Metanol	CaO
Etanol	Na ₂ SO ₄
Et ₃ N	NaOH
2-propanol	CaO

Por otra parte, los reactivos comerciales empleados en las síntesis descritas fueron los siguientes :

REACTIVO	REFERENCIA
3,5-di-ter-butylcatecol	Aldrich
3,5-di-ter-butyl-1,2-benzoquinona	Aldrich
(EtCO ₂) ₂	Aldrich
(CH ₂ NH ₂) ₂	Aldrich
SeO ₂	Aldrich
NH ₄ OH	J:T:BAKER
NaBH ₄	Aldrich
BrCOCOBBr	Aldrich
Dioxano	Aldrich
Na ₂ SO ₄	Aldrich
2-Propanol	Aldrich
2,6-piridindimetanol	Aldrich

4.2 Técnicas estructurales y de análisis.

A. ANÁLISIS ELEMENTAL .

El análisis elemental fue determinado en el equipo Eager 300.

B. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se registraron en los espectrómetros JEOL GSX-270, JEOL-400 y Bruker Avance DPX 300. Los desplazamientos se dan en ppm, usando TMS como referencia interna. Las constantes de acoplamiento están en Hz.

C. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX.

D. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

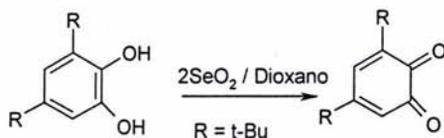
Los espectros se registraron en un espectrómetro GC/MS HP Mod. MS engine por el método de ionización electrónica a 20 eV. Para los complejos de coordinación se recomienda realizar FAB (fast-atom bombardment) el cual es útil para moléculas térmicamente frágiles o no volátiles.

C. PUNTOS DE FUSIÓN.

Los puntos de fusión se determinaron con el equipo Mel-Temp II y capilares y no se corrigieron.

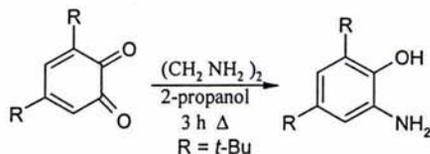
4.3 Preparación de los ligantes

4.3.1 3,5-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona.



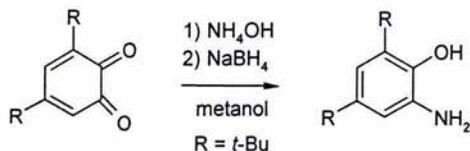
Se disuelve en dioxano (50 ml) el 3,5-di-*ter*-butilcatecol (5g, 22.52 mmol). La disolución se agita por unos minutos, al cabo del cual se adiciona SeO_2 (5g, 45 mmol). Una vez completada la adición se mantiene en agitación con un reflujo durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se filtra la mezcla formada para separar el selenio elemental formado y se evapora el disolvente. El residuo es viscoso y de color marrón muy oscuro, posteriormente se realizan extracciones orgánicas con adición de hexano (40 ml) y H_2O (20 ml) para eliminar el posible SeO_2 en un embudo de separación, donde se separa la fase acuosa y se continua el lavado de la fase orgánica hasta que la capa acuosa pierda la tonalidad rojiza, se eliminan los residuos de H_2O con Na_2SO_4 , se recristaliza en una mezcla de hexano/éter etílico, obteniendo unos cristales marrón oscuros de elevada pureza (3.47 g, 70%). p.f. 110 – 112 °C.

4.3.2 4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol.⁶²



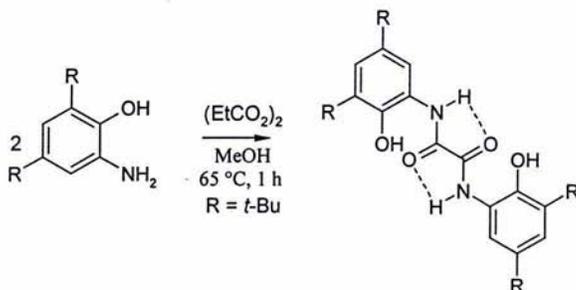
Se disuelve en 2-propanol (35 ml) la 3,5-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona (5.0 g, 22.7 mmol). Posteriormente, se adiciona una solución de 1,2-etilendiamina al 70% en H_2O (2.17 ml) y se pone a reflujo por 3 horas. El crudo se evapora a vacío y se lava con *n*-hexano, se obtiene un polvo cristalino amarillo (3 g, 75%). p.f. 165 – 167 °C. El producto se recristaliza en tolueno/etanol (8:2).

4.3.2' 4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol.



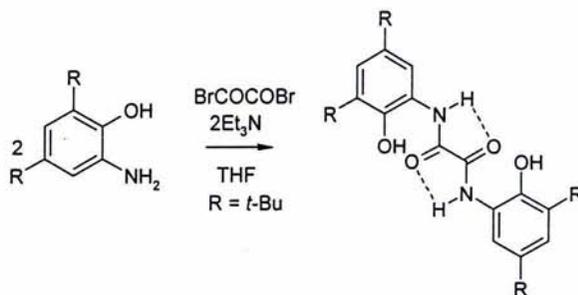
Se disuelve la 3,5-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona (3.04 g, 13.8 mmol) en metanol (82 ml). Inmediatamente, se adiciona NH_4OH (27.6 ml, 198.7 mmol). A esta disolución se le agrega poco a poco una cantidad pequeña de NaBH_4 hasta obtener una coloración translúcida con precipitado amarillo. A esta solución se le coloca atmósfera de N_2 y una vez completado el precipitado, se filtra y se lava con *n*-hexano, se obtiene un polvo cristalino amarillo (1.52 g, 50%). p.f. 165 – 167 °C.

4.3.3 Bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida.⁶²



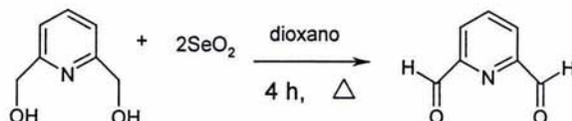
Se disuelve en metanol (10 ml) el 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol (0.5 g, 2.3 mmol). Posteriormente, se agrega dietil oxalato (0.15 ml, 1.13 mmol). La solución se pone a reflujo por 1 hora. Transcurrido este periodo, se filtra y se lava el producto con *n*-hexano, se obtiene un polvo amarillo (0.5 g, 80%). Se recristaliza en una mezcla de etanol/ CH_2Cl_2 (8:2). p.f. 180 – 200 °C.

4.3.3' Bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida.



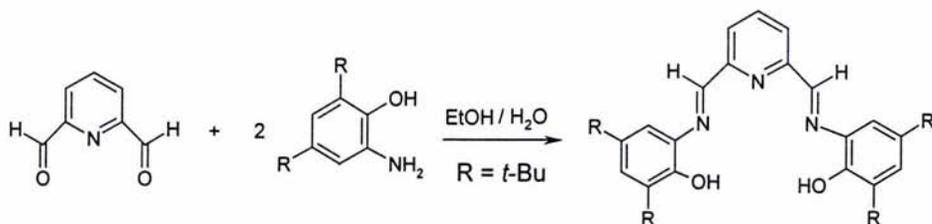
Se disuelven en THF (6 ml) bajo atmósfera de nitrógeno, el 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol (0.5 g, 2.26 mmol) y Et_3N (0.315 ml, 2.26 mmol). La disolución se agita por unos minutos, después se adiciona a 0 °C gota a gota bromuro de oxalilo (0.11 ml, 1.12 mmol), después de 30 minutos se continua agitando a 20 °C por 2 horas. Transcurrido este periodo se evapora el disolvente y se adiciona éter etílico (6 ml). Posteriormente se filtra la sal precipitada y se evapora el disolvente, el producto obtenido se lava con agua y *n*-hexano, obteniéndose un polvo amarillo (0.72 g, 60%). P.f. 180 – 200 °C.

4.3.4 2,6-diformilpiridina.



Se disuelven en dioxano (10 ml) el 2,6-piridindimetanol (0.5 g, 3.7 mmol) y el SeO_2 (0.411 g, 3.7 mmol) y se calienta a reflujo durante 4 horas. Después se filtra y se evapora el disolvente. El producto crudo es un polvo con una tonalidad rosada (0.39 g, 80%), este mismo se puede recristalizar una mezcla CHCl_3 /éter etílico (2:1). Se puede adicionar carbón activado directamente en la mezcla cloroformo/éter etílico para la purificación. p.f. 117 – 119 °C.

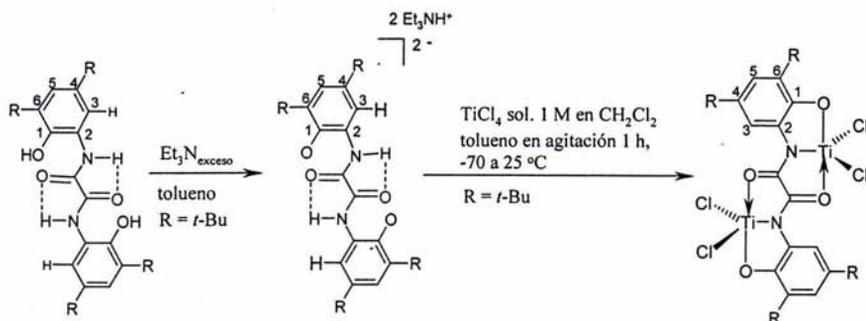
4.3.5 Bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.



Se disuelve la 2,6-diformilpiridina (0.1 g, 0.74 mmol) en H₂O (20 ml), enseguida se adiciona 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol (0.328 g, 1.45 mmol) en EtOH (5 ml) y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se filtra el producto, obteniéndose un polvo amarillo (0.166g, 70%). p.f 197 – 198 °C.

4.4 Preparación de los derivados

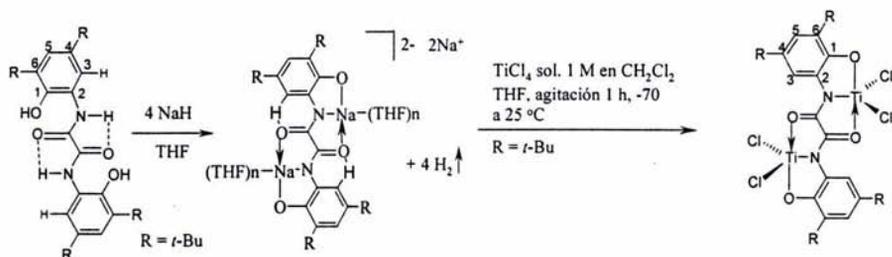
4.4.1 Bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamido-*bis*-(dicloruro de titanio) con Et₃N.



Bajo atmósfera de nitrógeno se disuelven en tolueno (20 ml), la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (0.15 g, 0.303 mmol) y la trietilamina (0.17 ml, 1.21 mmol), dejando en agitación por 1 hora.

Posteriormente, a -70 °C se le adiciona lentamente una solución de tetracloruro de titanio (0.606 ml, 0.606mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) tomando una coloración café oscura, se deja reaccionar 1 hora a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo se evapora el disolvente obteniéndose un polvo café oscuro como único producto. El sólido no funde.

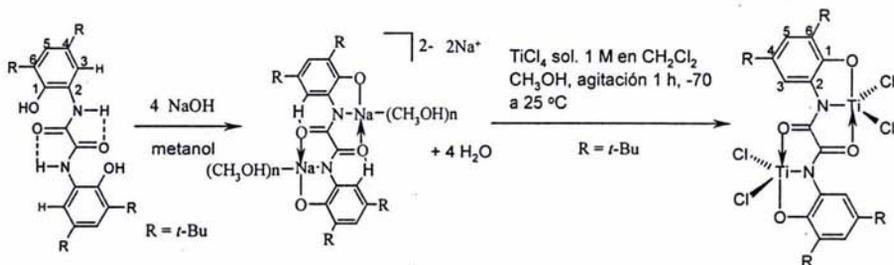
4.4.2 *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamido-*bis*-(dicloruro de titanio) con NaH.



Se prepara una disolución bajo atmósfera de nitrógeno que contiene la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (0.0861 g, 0.174 mmol) y el NaH (0.0175 g, 0.694 mmol) en THF (15 ml). Se deja en agitación por 1 h y se adiciona a -70°C lentamente una solución de tetracloruro de titanio (0.35 ml, 0.35 mmol) en CH_2Cl_2 . La solución formada fue agitada a temperatura ambiente por 1 hora.

Posteriormente, se filtró y se evaporó el disolvente de la solución hasta sequedad. El sólido café oscuro fue obtenido como producto único. El sólido no funde.

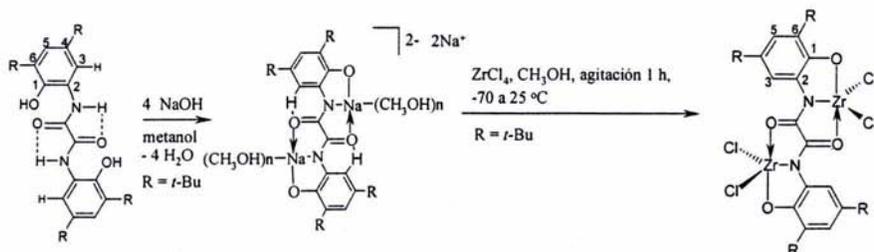
4.4.3 *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamido-*bis*-(dicloruro de titanio) con NaOH.



Se disuelven en metanol seco (10 ml) bajo atmósfera de nitrógeno la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (0.023 g, 0.0503 mmol) y el NaOH (0.2 ml, 0.201 mmol). La disolución se agita por aproximadamente 1 hora, al cabo de la cual se adiciona lentamente a -70°C una solución de tetracloruro de titanio (0.1 ml, 0.1 mmol) en metanol. Una vez completada la adición se mantiene

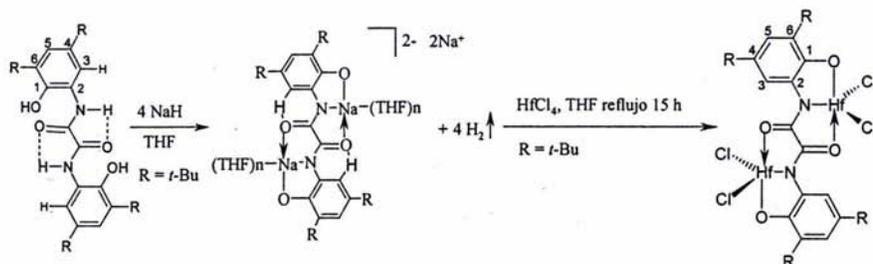
la agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se evapora el disolvente obteniéndose un polvo muy fino de color café oscuro como producto único. El sólido no funde.

4.4.4 *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamido-*bis*-(dicloruro de zirconio) con NaOH.



Se disuelven en metanol seco (10 ml) bajo atmósfera de nitrógeno la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (0.0305 g, 0.061 mmol) y el NaOH (0.06 ml, 0.244 mmol). La disolución se agita por aproximadamente 1 hora, al cabo de la cual se adiciona lentamente a -70 °C una solución de tetracloruro de zirconio (0.03 g, 0.122 mmol) en metanol. Una vez completada la adición se mantiene la agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente se evapora el disolvente obteniéndose un polvo muy fino de color amarillo-naranja como único producto. El sólido no funde.

4.4.5 *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamido-*bis*-(dicloruro de hafnio) con NaH.

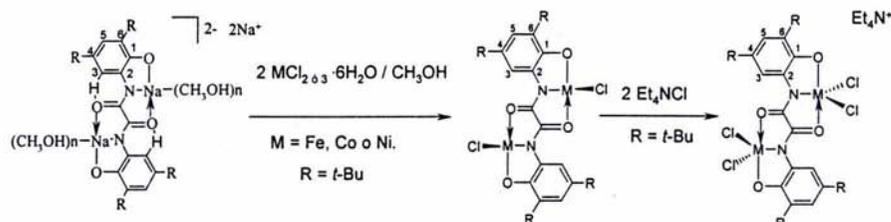


Se prepara una disolución bajo atmósfera de nitrógeno que contiene *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (0.7 g, 1.41 mmol) en THF (30 ml) e NaH (0.135 g, 5.64 mmol) en THF (10 ml). Esta disolución se deja en agitación por 1 hora y se adiciona lentamente una solución de

tetracloruro de hafnio (0.94 g, 2.82 mmol) en THF(10 ml). La suspensión formada fue agitada a reflujo por 15 horas.

Posteriormente, se filtró y se evaporó el disolvente de la solución hasta sequedad. El sólido amarillo verdoso se forma como producto único. El sólido no funde.

4.4.6 Procedimiento general para los derivados de la oxamida (L1) con Fe, Co y Ni.



4.4.6.1 Bis-(3,5-di-ter-butil-2-oxo-fenil)-oxamido-bis-(diclorofierro).

Se disuelven en metanol seco (10 ml) bis-(3,5-di-ter-butil-2-fenil)-oxamida (0.0305 g, 0.061 mmol) e NaOH (0.06 ml, 0.244 mmol) en metanol. La disolución se agita por aproximadamente 1 hora, al cabo de la cual se adiciona lentamente una solución de tricloruro de fierro (0.033 g, 0.122 mmol) en metanol. Una vez completada la adición se mantiene la agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente se adiciona una sal de cloruro de tetraetilamonio (0.02 g, 0.122 mmol) y se pone a reflujo por 2 horas, después se evapora el disolvente obteniéndose un polvo muy fino de tonalidad oscura como único producto. El sólido no funde.

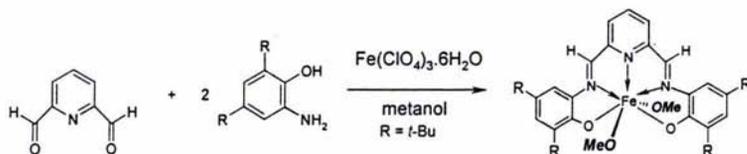
4.4.6.2 Bis-(3,5-di-tert-butil-2-oxo-fenil)-oxamido-bis-(diclorocobalto).

Se obtuvo un polvo muy fino de tonalidad oscura como único producto. El sólido no funde.

4.4.6.3 Bis-(3,5-di-ter-butil-2-oxo-fenil)-oxamido-bis-(dicloroniquel).

Se obtuvo un polvo muy fino de tonalidad oscura como único producto. El sólido no funde.

4.4.7 Procedimiento para la síntesis del complejo *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridinodimetoxido de Hierro.



Se disuelve 2,6-diformilpiridina (0.1 g, 0.74 mmol) en metanol(30 ml), posteriormente se adiciona 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol (0.328 g, 1.45 mmol) y el clorohidrato de fierro (0.34 g, 0.74 mmol), la mezcla se calienta a ebullición durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente obteniéndose un polvo negro como único producto. El sólido no funde.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de los precursores: 4,6-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona, 4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol.

Las quinonas se preparan fácilmente a través de la oxidación de fenoles, quinoles, aminas aromáticas o diaminas.⁶³ Se pueden usar diversos agentes oxidantes como la sal de Fremy (nitrosodiosulfonato de potasio), ácido crómico, anhídrido difenilselenínico, SeO_2 , iones de Fe^{+3} o Ag_2O .² El SeO_2 es un agente oxidante suave en un amplio intervalo de temperaturas. Se ha mostrado la amplia aplicación de esta reacción para formar hidrocarburos insaturados, aldehidos, cetonas, terpenos, aceites y productos naturales.⁶⁵

La síntesis de la 4,6-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona se puede sintetizar a partir del 3,5-di-*ter*-butilcatecol, como se muestra a continuación:

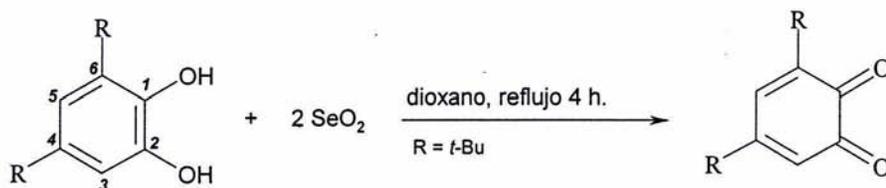


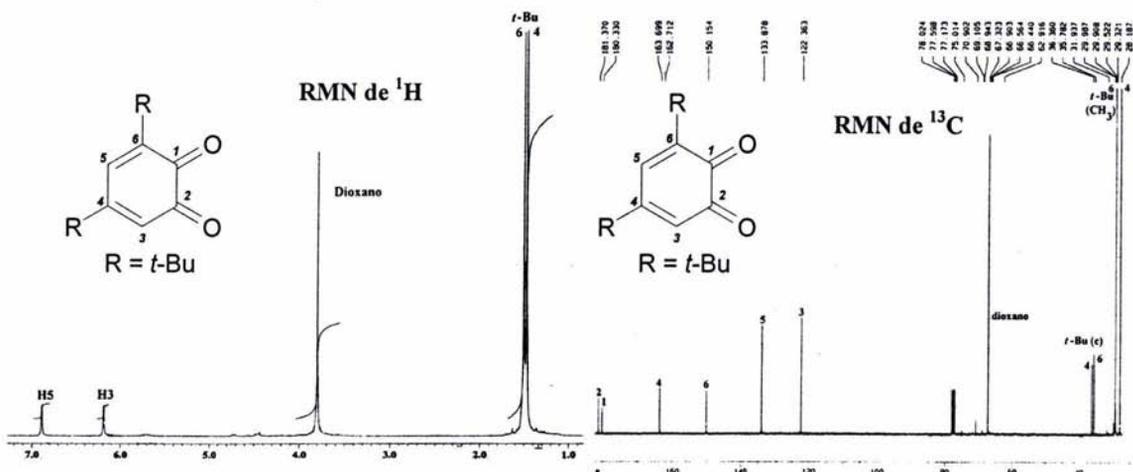
Figura 1. Síntesis de la 4,6-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona.

Después de que la reacción finaliza es necesario eliminar el SeO_2 remanente, ya que la reacción no es cuantitativa. Por lo que, se realizan lavados para eliminar los óxidos de selenio, se recristaliza el producto obtenido en una mezcla de *n*-hexano/éter etílico (10:1), obteniéndose cristales de color violeta-oscuros (fig. 2)



Figura 2. Cristales de la 4,6-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona.

El espectro de RMN de ^1H muestra la desaparición de una señal en 5.5 ppm que integra para los grupos OH, lo cual indica que se oxidaron los dos grupos OH.



Espectros 1 y 2. RMN de ^1H y ^{13}C de la 4,6-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona.

En la RMN de ^{13}C se observa un fuerte efecto de desprotección característico de carbonos base de grupos carbonilos, de 180.3 ppm para C_1 y 181.4 ppm para C_2 . Las señales de C_4 y C_6 se desplazan a frecuencias más altas en comparación con C_3 y C_5 debido a efectos de resonancia que muestran el carbocación más estable.

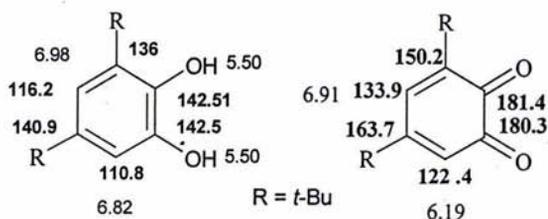
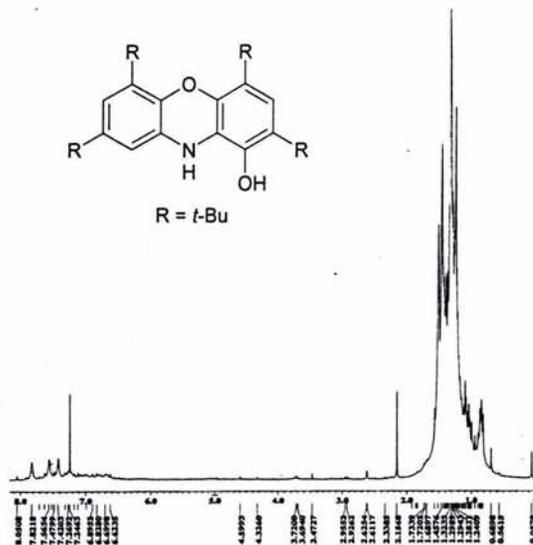


Figura 3. Desplazamientos químicos de 3,5-di-*ter*-butilcatecol y 4,6-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona.

La síntesis de 4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol se realiza con un buen rendimiento (75%) por medio de una reacción de desaminación oxidativa, como se ha reportado.⁵³ El inconveniente a esta ruta sintética es el tiempo que se debe esperar para cristalizar el producto y la formación de un dímero que se obtiene de su autocondensación (espectro 3).



El producto se caracterizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C . Los desplazamientos de ^1H y ^{13}C no varían mucho si se comparan con su precursor, se observa una señal simple ancha en 3.25 ppm que integra para dos protones que corresponde al NH_2 y otra en 6.04 ppm que integra para un protón que corresponde al OH.

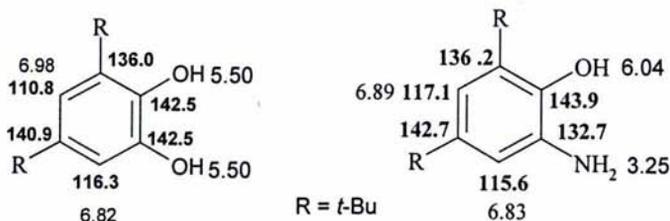
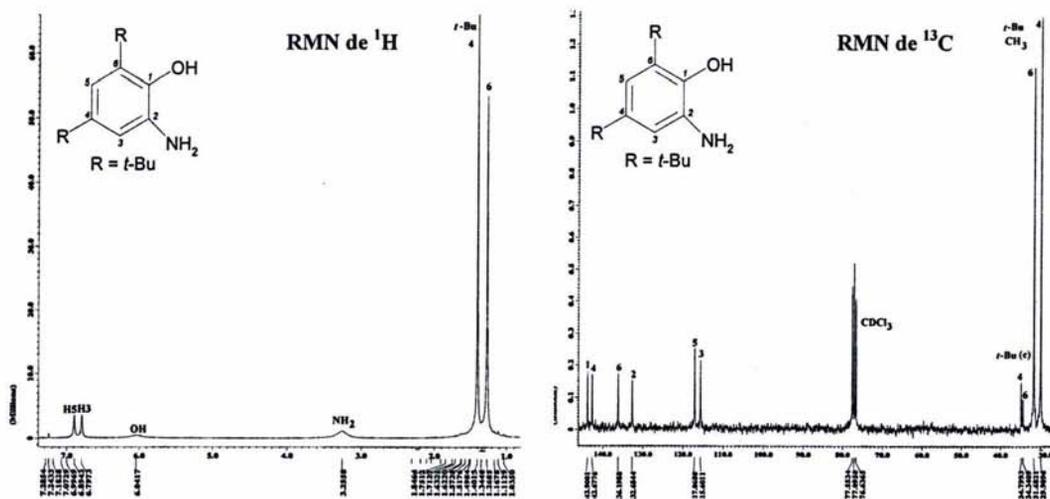


Figura 5. Desplazamientos químicos de 3,5-di-*tert*-butilcatecol y 4,6-di-*tert*-butil-2-aminofenol.

En cuanto a RMN de ^{13}C , la señal de carbono base de NH_2 se desplazó a frecuencias bajas, debido a el efecto de protección causado por la menor electronegatividad del NH_2 , en comparación con el OH.



Espectros 4 y 5. RMN de ^1H y ^{13}C de la 4,6-di-*tert*-butil-2-aminofenol.

5.2 Síntesis de la oxamida: *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (L1).

Obtenido el 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol, el siguiente paso es la síntesis del ligante *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida L1. La ruta sintética se encuentra reportada,⁵³ la cual presenta buenos rendimientos (80 %), sin embargo, cuando intentamos seguirla utilizando el 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol obtenido con el segundo procedimiento (NH₄OH/NaBH₄ en metanol) o recristalizado en agua, la reacción no procedió, debido a que se autocondensa el 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol formando un dímero de color azul marino (espectro 3). Este ligante recientemente, se ha sintetizado usando cloruro de oxalilo y trietilamina en éter etílico.⁶⁸

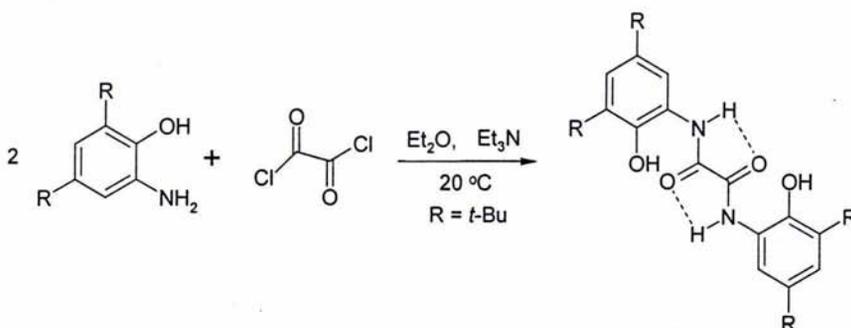


Figura 6. Síntesis de *Bis*-(3, 5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida con bromuro de oxalilo.

Teniendo estos antecedentes, se utilizó bromuro de oxalilo y trietilamina en THF para la obtención de la oxamida L1:

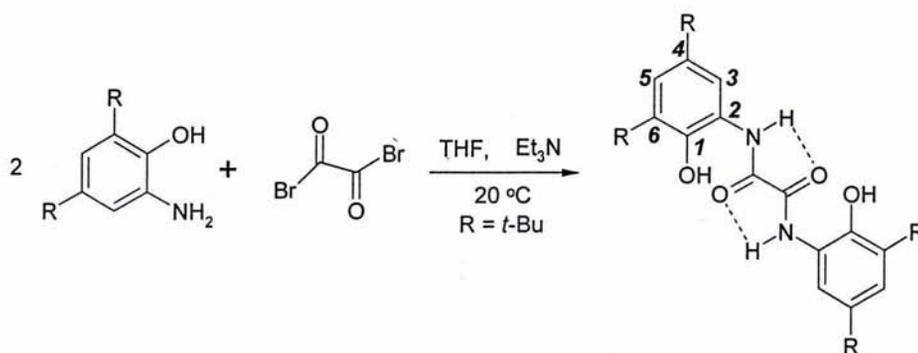
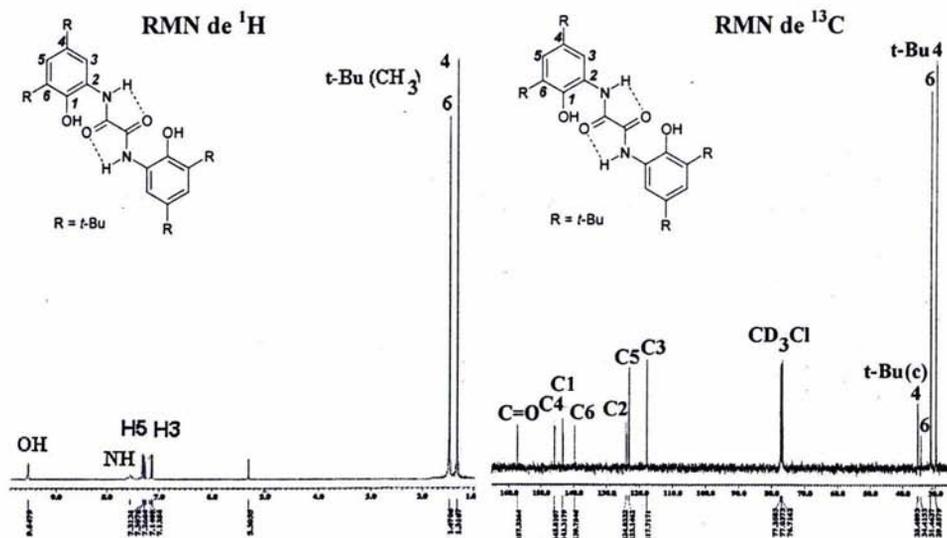


Figura 7. Síntesis de *Bis*-(3, 5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida con bromuro de oxalilo.

En la RMN de ^1H se observa un corrimiento a campos bajos de H_3 y H_5 debido a que se encuentran en posición meta al OH y el nitrógeno ejerce un menor efecto de protección, causado por el grupo carbonilo que le retira densidad electrónica. Por otro lado se presenta un mayor efecto de desprotección en los protones del NH y OH, por los puentes de hidrógeno intramoleculares que presentan con los carbonilos, creando un efecto de desprotección (de 3.25 ppm a 9.63 ppm para el NH y de 6.83 ppm a 11.91 ppm para el OH).



Espectros 6 y 7. RMN de ^1H y ^{13}C de bis-(3, 5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida.

En el caso de RMN de ^{13}C se observó una señal en 157.3 ppm característica de los grupos carbonílicos. Un efecto de protección, que desplazó la señal de C_2 (8.7 ppm), por la presencia del grupo electroatractor amídico.

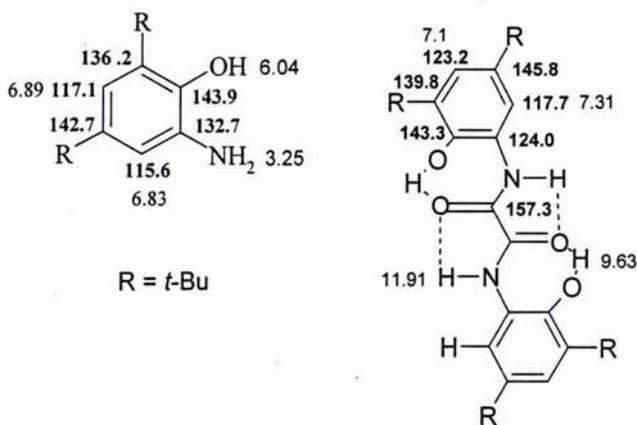


Figura 8. Desplazamientos químicos de 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol y de bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida.

En la estructura de rayos x (fig. 9),⁵³ se observa que existen interacciones intramoleculares entre el protón del nitrógeno con el carbonilo, formando así un puente de hidrógeno. El H₃ queda orientado del lado opuesto del grupo carbonilo debido posiblemente por el efecto estérico de los *ter*butilos.

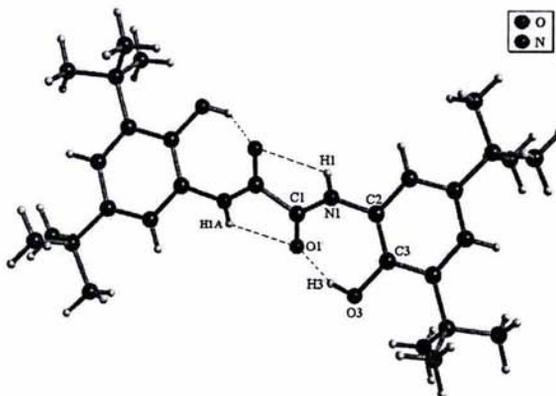


Figura 9. Estructura de rayos X de la oxamida L1.

5.3 Obtención de los aniones de la oxamida (L1): Et₃N/tolueno, NaH/THF e NaOH/metanol.

Revisando en la literatura,^{53,66,68} se propusieron 3 rutas sintéticas con diferentes bases para la obtención de cada complejo de coordinación. Se necesita una base que desprotona los heteroátomos de la oxamida para la sustitución con los metales de transición, como se ilustra en la figura 10.

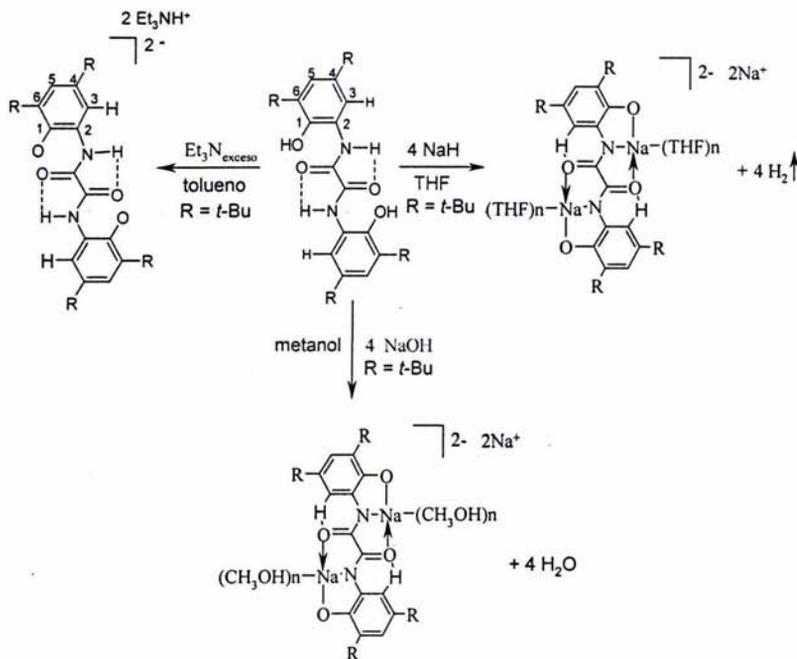


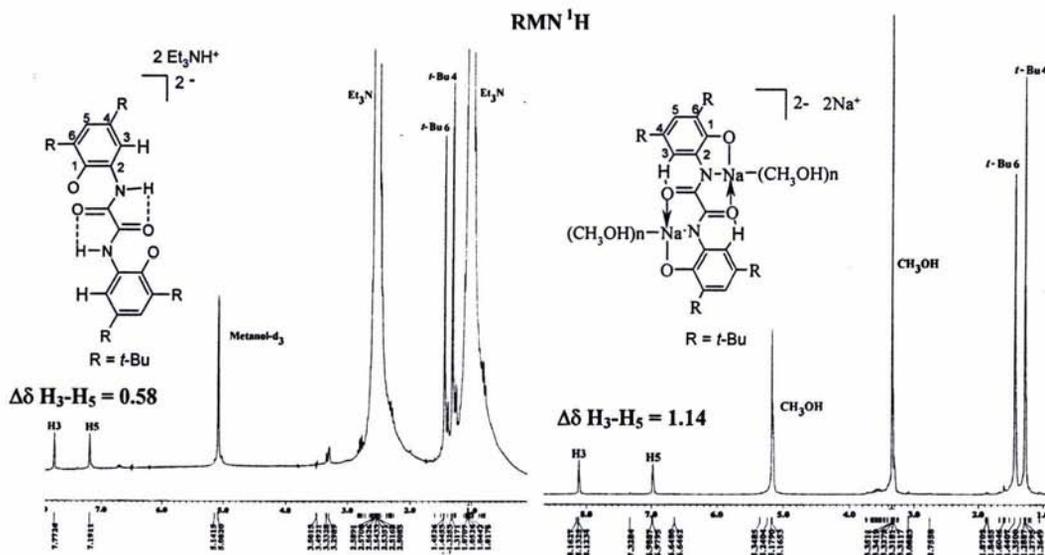
Figura 10. Síntesis de los aniones de la oxamida (L1): Et₃N/tolueno, NaH/THF e NaOH/metanol.

En primera instancia se sintetizaron los derivados aniónicos de la oxamida (con Et₃N, NaH e NaOH) para poder caracterizarlos, como se muestra a continuación.

Con la Et₃N solo los hidrógenos más ácidos fenólicos se eliminaron de la oxamida L1, por que el pKa del OH fenolico es de 10 y el del grupo amino es de 15 aproximadamente, aún cuando se agregó un exceso. Usando 4 equivalentes de NaH o NaOH se obtiene el anión totalmente desprotonado que forma un derivado de sodio, lo cual se verifica por los desplazamientos de RMN:

Tabla 1. Datos de RMN de ^1H (metanol- d_3)

Compuestos	H3	H5	$\Delta\delta$ H3-H5	4- <i>t</i> -Bu	6- <i>t</i> -Bu
L1	7.14	7.31	0.17	1.31	1.43
L1 (Et ₃ N)	7.19	7.77	0.58	1.32	1.44
L1 (NaH)	8.12	6.98	1.14	1.27	1.42
L1 (NaOH)	8.12	6.98	1.14	1.28	1.44



Espectros 8 y 9. RMN de ^1H de la Bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida con Et₃N/tolueno y NaOH/metanol.

Analizando el $\Delta\delta$ H₃-H₅, que en el caso de los aniones obtenidos con NaH o NaOH, existe una rotación del enlace C2-N para tener la conformación característica de los derivados ya conocidos con L1 (Fig. 11),⁶⁶ en donde existe una estructura plana y la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre H₃ y el oxígeno del carbonilo.

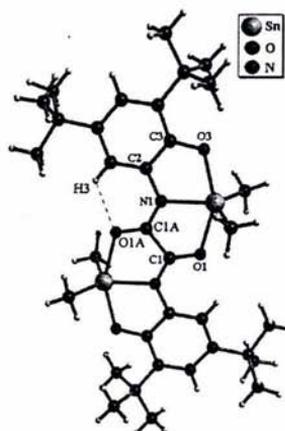
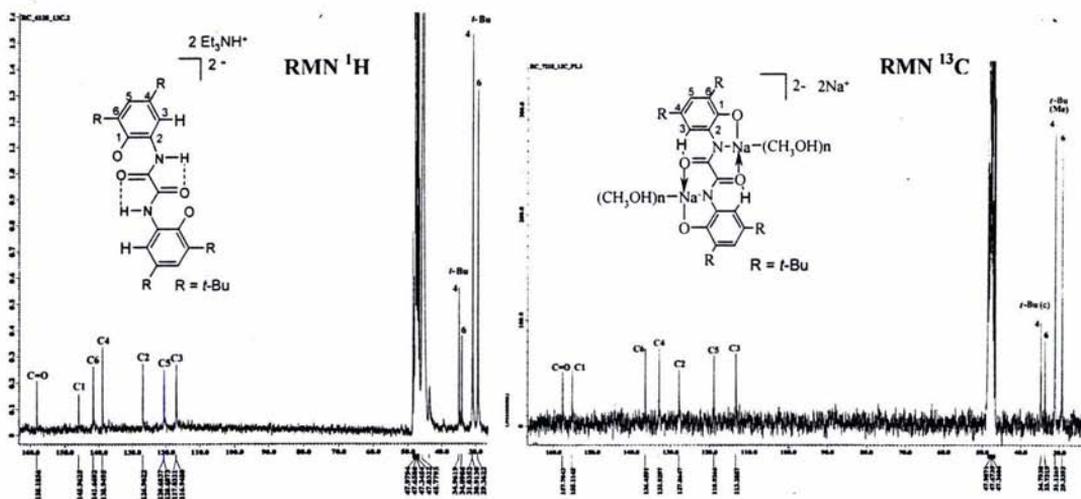


Figura 11. Estructura de rayos X de un derivado de estaño de L1, bis-(3,5-di-ter-butil-2-oxo-fenil)-oxamida-bis(-difenilestaño).⁴

Adicionalmente, podemos observar que aún secando las sales en la línea de alto vacío, encontramos en los espectros de RMN, Et₃N, THF o metanol coordinado al sodio de los derivados aniónicos.

Tabla 2. Datos de RMN de ¹³C (metanol-d₃ excepto L1 en CDCl₃).

Compuestos	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C=O	<i>t</i> -Bu (c)	<i>t</i> -Bu (CH ₃)
L1	143.3	124.0	117.7	145.8	123.2	139.8	157.3	34.4 (6) 35.4 (4)	29.9 (6) 31.5 (4)
L1 (Et ₃ N)	146.0	126.9	117.0	138.9	120.6	141.7	158.2	34.1 (6) 35.0 (4)	29.4 (6) 30.9 (4)
L1 (NaH)	154.8	128.0	113.4	133.1	118.8	136.5	157.7	33.7 (6) 34.8 (4)	29.4 (6) 31.1 (4)
L1 (NaOH)	155.1	127.9	113.3	132.9	118.9	136.5	157.7	33.7 (6) 34.8 (4)	29.3 (6) 31.1 (4)



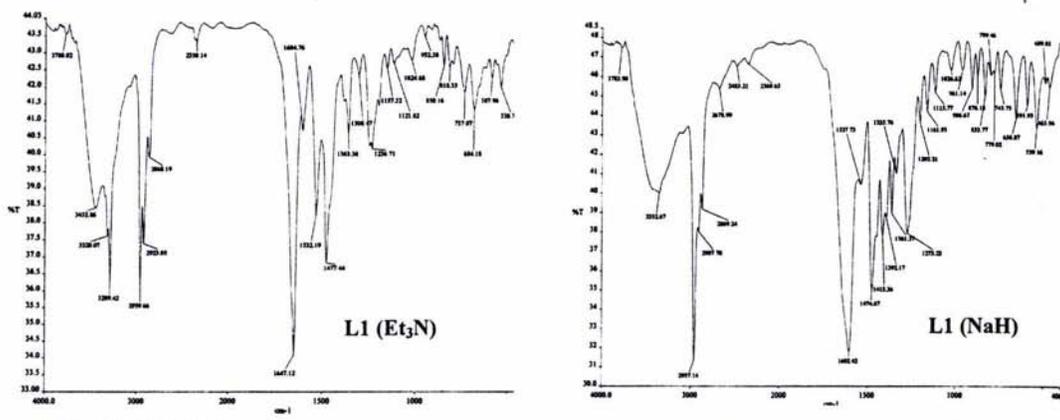
Espectros 10 y 11. RMN de ^{13}C de la bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida con Et_3N /tolueno y NaOH /metanol.

El análisis de RMN de ^{13}C muestra para C_1 y C_2 un efecto de desprotección en comparación con la oxamida L_1 , más marcado en el caso de los aniones obtenidos con NaH e NaOH . Los carbonos $\text{C}_3 - \text{C}_5$ se protegen.

En la espectrofotometría de infrarrojo se observa un ligero desplazamiento a frecuencias menores de la banda correspondiente al carbonilo del anión obtenido con Et_3N , pero aún más del derivado de sodio, lo cual nos indica el debilitamiento del enlace $\text{C}=\text{O}$, debido a coordinaciones intramoleculares. Por otro lado, en el mismo espectro de infrarrojo de la sal con Et_3N , se observa una banda en 3289.4 cm^{-1} característica de amidas, lo cual confirma los resultados obtenidos por RMN.

Tabla 3. Frecuencias de vibración del carbonilo (cm^{-1}).

Compuesto	$\text{C}=\text{O}$
L_1	1658.0
$\text{L}_1 (\text{Et}_3\text{N})$	1647.1
$\text{L}_1 (\text{NaH})$	1602.4



Espectros 12 y 13. IR de la de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida con Et₃N/tolueno e NaH/THF.

5.4 Derivados de la oxamida (L1) con los metales de transición

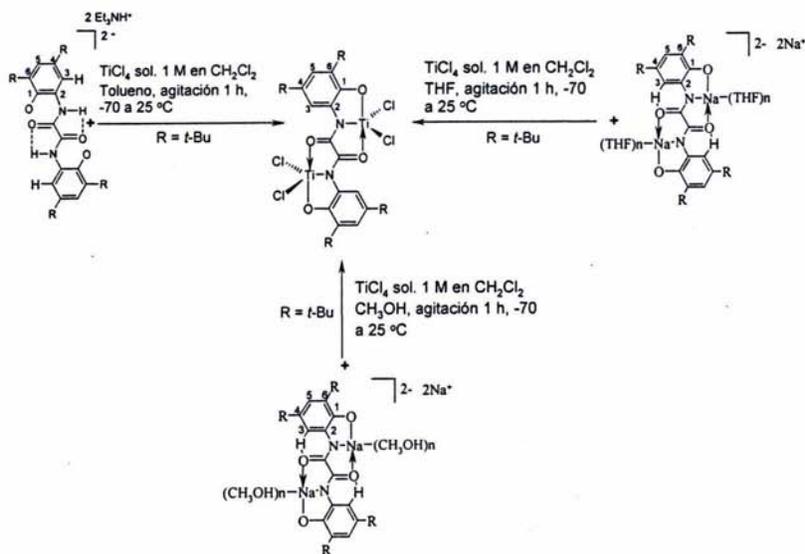


Figura 12. Síntesis de los derivados de la oxamida (L1) con TiCl₄.

El siguiente paso, una vez obtenido el anión del ligante es formar los complejos de coordinación con los metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf).

Se logró obtener el derivado de titanio, a través de las tres rutas sintéticas usadas (Et₃N/tolueno, NaOH/metanol, NaH/THF) para formar el anión de la oxamida. En el caso del zirconio solo se pudo obtener el derivado cuando se usó NaOH/metanol, porque el ZrCl₄ se disuelve muy bien en metanol. En el caso del derivado de hafnio el mejor resultado se obtuvo usando NaH/THF, y reflujo por 15 horas.

5.4.1 Derivado de la oxamida con TiCl₄.

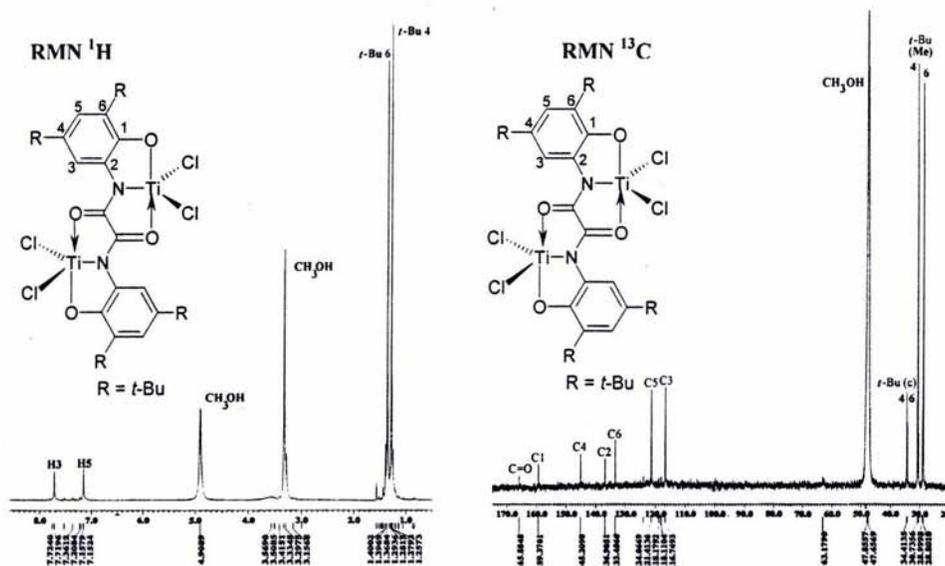
A continuación se presentan los datos de RMN de ¹H y ¹³C, del derivado de titanio obtenido por los tres métodos descritos con anterioridad:

Tabla 4. Datos de RMN de ¹H (en metanol-d₃).

Compuesto	H3	H5	Δδ H3-H5	4- <i>t</i> -Bu	6- <i>t</i> -Bu
L1 (Et ₃ N) + Ti	7.71	7.12	0.59	1.34	1.37
L1 (NaH) + Ti	7.70	7.11	0.59	1.26	1.32
L1 (NaOH) + Ti	7.72	7.15	0.57	1.29	1.37

Tabla 5. Datos de RMN de ¹³C (en metanol-d₃).

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C=O	<i>t</i> -Bu (c)	<i>t</i> -Bu (CH ₃)
L1 (Et ₃ N) + Ti	159.3	136.6	116.8	144.9	121.6	133.6	165.7	34.5 (6) 34.6 (4)	29.2 (6) 31.1 (4)
L1 (NaH) + Ti	159.3	136.9	116.7	145.0	121.3	133.4	165.7	34.3 (6) 34.4 (4)	28.9 (6) 30.9 (4)
L1 (NaOH) + Ti	159.4	136.9	116.7	145.2	121.4	133.5	165.9	34.3 (6) 34.4 (4)	28.8 (6) 30.7 (4)



Espectros 14 y 15. RMN de ^1H y ^{13}C de la oxamida (L1) (NaOH) + Ti.

Para sintetizar el derivado de Ti, se adicionó primero el TiCl_4 a -78°C , dejando en agitación posteriormente a temperatura ambiente por una hora. Una vez evaporado el disolvente se obtiene como producto un polvo café-rojizo, toda la reacción se realizó en condiciones anhidras.

En la siguientes tablas se hace un análisis comparativo con la oxamida L1, el anión de la oxamida y el derivado de titanio usando NaOH/metanol:

Tabla 6. Datos de RMN de ^1H (en CDCl_3).

Compounds	H3	H5	$\Delta\delta$ H3-H5	4- <i>t</i> -Bu	6- <i>t</i> -Bu
L1	7.54	7.24	0.30	1.31	1.43
L1 (NaOH)	8.12	6.98	1.14	1.28	1.44
L1 (NaOH) + Ti	7.72	7.15	0.57	1.29	1.37

Tabla 7. Datos de RMN de ^{13}C (metanol- d_3 excepto L1 en CDCl_3).

Compuestos	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C=O	<i>t</i> -Bu (c)	<i>t</i> -Bu (CH ₃)
L1	143.3	124.0	117.7	145.8	123.2	139.8	157.3	34.4 (6) 35.4 (4)	29.9 (6) 31.5 (4)
L1 (NaOH)	155.1	127.9	113.3	132.9	118.9	136.5	157.7	33.7 (6) 34.8 (4)	29.3 (6) 31.1 (4)
L1 (NaOH) + Ti	159.4	136.9	116.7	145.2	121.4	133.5	165.9	34.3 (6) 34.4 (4)	28.8 (6) 30.7 (4)

En el análisis por RMN de ^1H , se observa un desplazamiento de H_3 , con respecto a la materia prima a frecuencias mayores, debido a que H_3 forma un puente de hidrógeno intramolecular con el carbonilo.

Los desplazamientos de ^{13}C para los carbonos base de los heteroátomos C_1 y C_2 , que forman un enlace covalente con el metal, tienen un efecto de desprotección observándose un desplazamiento de estas dos señales a campos bajos. El carbono base del carbonilo, que forma un enlace de coordinación entre el oxígeno y el metal, presenta el mismo efecto de desprotección, respecto a la materia prima ($\Delta\delta_{\text{C=O(L1-derivado de Ti)}} = 8.6 \text{ ppm}$).

Por otro lado en el espectro de ^{13}C , se siguen observando dos señales características de Et_3N . Por lo que existe la posibilidad de que el derivado se encuentre de la siguiente manera:

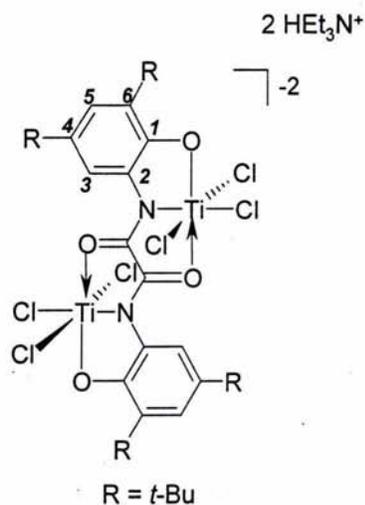


Figura 13. Oxamida (L1) (Et₃N) + Ti.

En el espectro de IR se observa un debilitamiento del enlace C=O porque su banda se desplaza a frecuencias mayores y ya no se observa la banda de la amina secundaria, por presentarse ahora una amina terciaria no visible en IR.

Tabla 8. Frecuencias de vibración del C=O (cm⁻¹).

Compuestos	C=O
L1	1658.0
L1 (Et ₃ N)	1647.1
L1 (Et ₃ N) + Ti	1611.2
L1 (NaH)	1602.4
L1 (NaH) + Ti	1632.8

5.4.2 Derivado de la oxamida con ZrCl₄.

El derivado de zirconio solo se obtuvo en metanol usando como base NaOH. La síntesis se llevo a cabo en condiciones anhidras y en atmósfera inerte, utilizando matraces tipo Schlenk conectados a la línea de alto vacío. El ZrCl₄ se pesó en la caja de guantes con N₂, dado que es un sólido, y el mezclado de soluciones se realizó, al igual que en todos los derivados, por medio de cánulas y jeringas hipodérmicas.

El cloruro de zirconio se adicionó a -78 °C, posteriormente la reacción llegó a temperatura ambiente y se agitó por una hora, cuando se evaporó el disolvente, el producto presentó una apariencia de polvo naranja, que no funde.

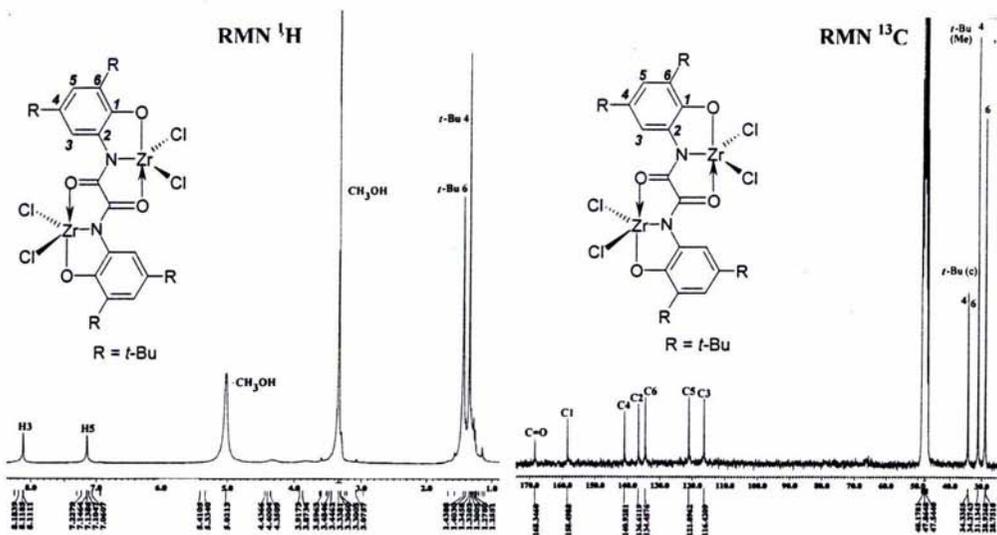
A continuación se muestran los datos de RMN de ¹H y ¹³C, el comportamiento es similar al derivado de Ti.

Tabla 9. Datos de RMN de ¹H.

Compuesto	H ₃	H ₅	Δδ H ₃ -H ₅	4- <i>t</i> -Bu	6- <i>t</i> -Bu
L1 (NaOH) + Zr	8.11	7.14	0.97	1.35	1.44

Tabla 10. Datos de RMN de ¹³C (metanol-d₃ excepto L1 en CDCl₃).

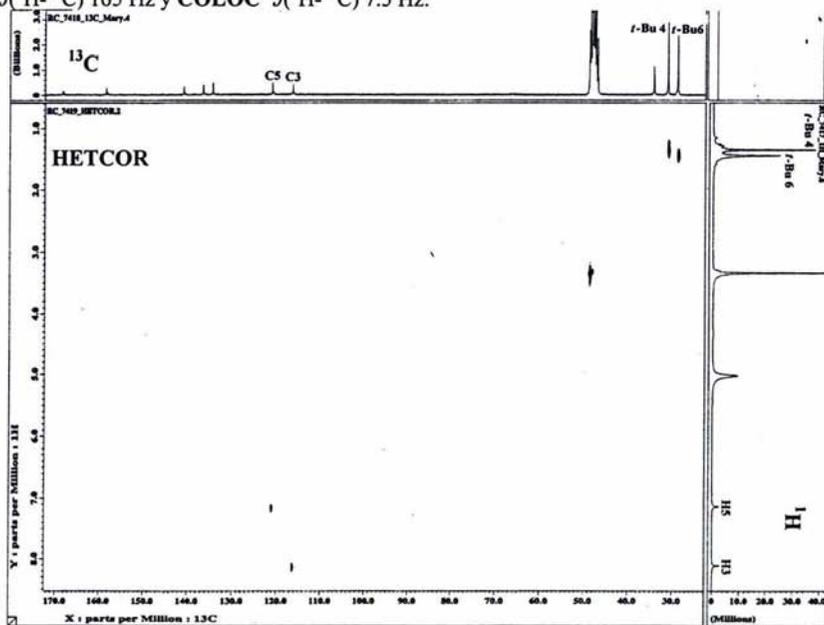
Compuesto	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C=O	<i>t</i> -Bu (c)	<i>t</i> -Bu (CH ₃)
L1 (NaOH) + Zr	158.5	136.6	116.4	140.9	121.1	134.5	168.3	34.3 (6) 34.3 (4)	28.9 (6) 31.1 (4)



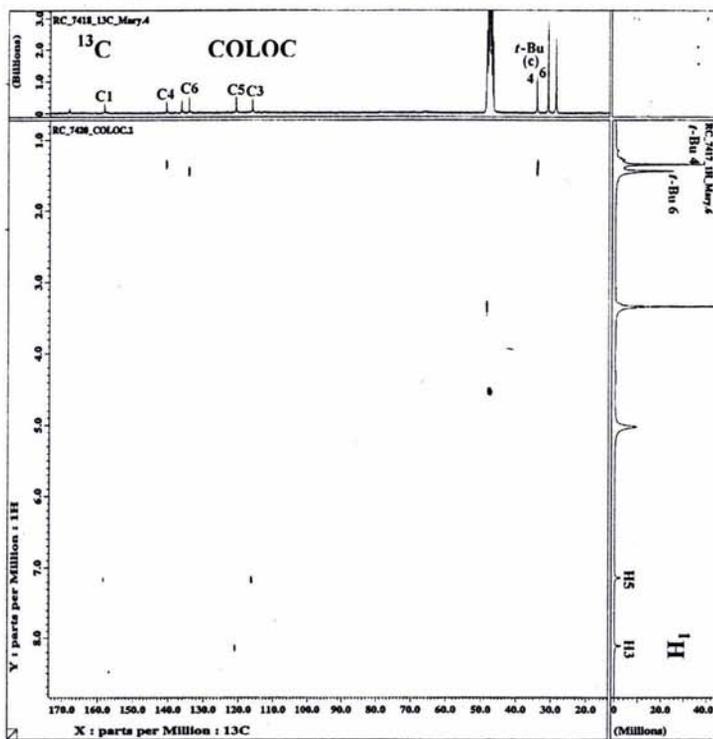
Espectros 16 y 17. RMN de ^1H y ^{13}C de la oxamida (L1) (NaOH) + Zr.

La asignación del ^{13}C se realizó con ayuda de los experimentos en dos dimensiones HETCOR

$^1\text{J}(\text{H}-^{13}\text{C})$ 165 Hz y COLOC $^3\text{J}(\text{H}-^{13}\text{C})$ 7.5 Hz:



Espectro 18. HETCOR $^1\text{J}(\text{H}-^{13}\text{C})$ 165 Hz de la oxamida (L1) (Et_3N) + Ti.



Espectro 19. COLOC $^3J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ 7.5 Hz de la oxamida (L1) (Et_3N) + Ti.

Con el HETCOR ($^{13}\text{C}-^1\text{H}$) se asignaron los carbonos C_3 , C_5 , *t*-Bu (Me) 4 y 6. Con el COLOC se asignaron los carbonos C_4 , C_6 , *t*-Bu (c) 4 y 6.

5.4.3 Derivado de la oxamida con HfCl₄.

Para el derivado de hafnio, las mejores condiciones encontradas hasta el momento son con NaH en reflujo de THF, por 15 horas. A continuación se muestran los datos de RMN de ¹H y ¹³C, el comportamiento es similar al de los derivados de titanio y zirconio.

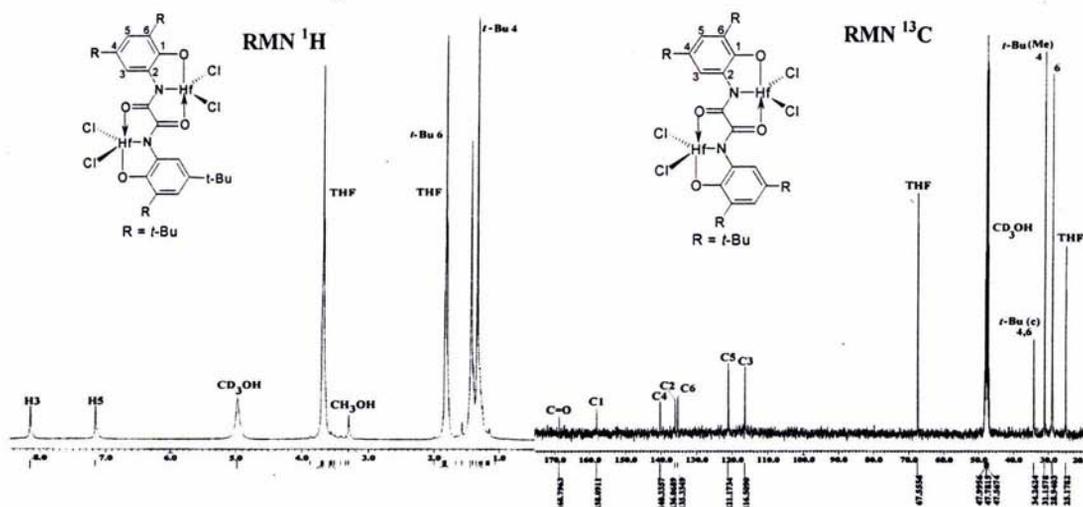
Tabla 11. Datos de RMN de ¹H (en metanol-d₃).

Compuestos	H ₃	H ₅	Δδ H ₃ -H ₅	4- <i>t</i> -Bu	6- <i>t</i> -Bu
L1 (NaOH) + Ti	7.72	7.15	0.57	1.29	1.37
L1 (NaOH) + Zr	8.11	7.14	0.97	1.35	1.44
L1 (NaH) + Hf	8.15	7.16	0.99	1.36	1.45

Tabla 12. Datos de RMN de ¹³C (en metanol-d₃).

Compuestos	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C=O	<i>t</i> -Bu (c)	<i>t</i> -Bu (CH ₃)
L1 (NaOH) + Ti	159.4	136.9	116.7	145.2	121.4	133.5	165.9	34.3 (6) 34.4 (4)	28.8 (6) 30.7 (4)
L1 (NaOH) + Zr	158.5	136.6	116.4	140.9	121.1	134.5	168.3	34.3 (6) 34.3 (4)	28.9 (6) 31.1 (4)
L1 (NaH) + Hf	158.1	136.1	116.5	140.3	121.2	135.3	168.8	34.3 (6) 34.3 (4)	28.9 (6) 31.2 (4)

Se puede observar, que el Δδ H₃-H₅, es mayor para el derivado de hafnio esto debido al mayor tamaño y la menor electronegatividad del metal, que marca un efecto compensativo entre el efecto inductivo del metal hacia el nitrógeno y la coordinación del oxígeno del carbonilo.

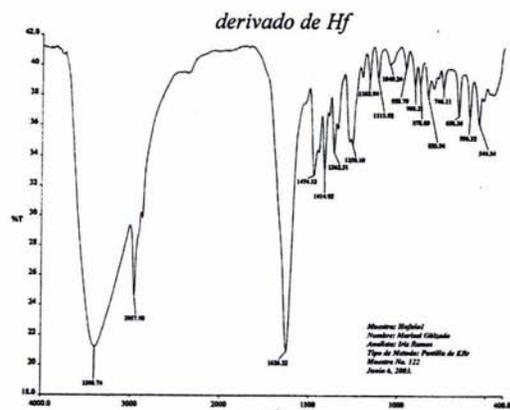
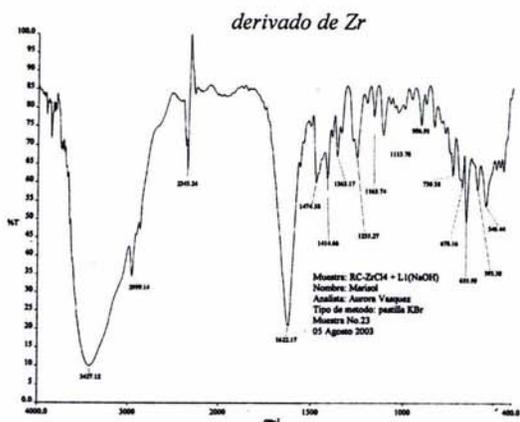
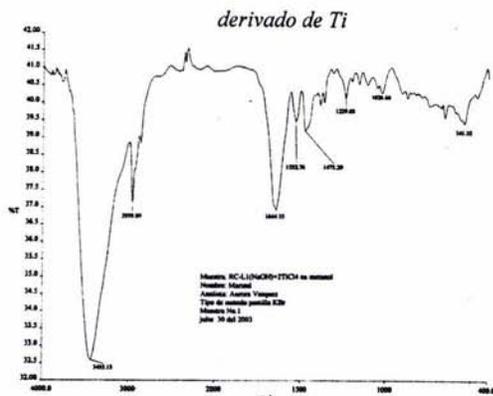
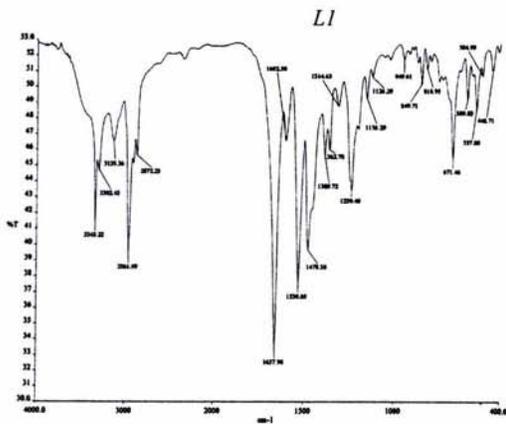


Espectros 20 y 21. RMN de ^1H y ^{13}C de la oxamida (NaOH) + Hf.

Tabla 13. Frecuencias de vibración del carbonilo (cm^{-1}).

Compuestos	C=O
L1	1658.0
L1(NaH)	1602.4
L1 (NaOH) + Ti	1644.5
L1 (NaOH) + Zr	1622.2
L1 (NaH) + Hf	1626.2

No existe ninguna tendencia en los espectros de IR de los derivados de la familia 4, solo las frecuencias de estos son menores que la de la oxamida L1 y mayores que el del complejo de sodio. Los espectros de IR para los derivado obtenidos se muestran a continuación:



Spectros 22- 25. IR de los derivados de la oxamida (L1), $TiCl_4 + Li(NaOH)$, $ZrCl_4 + Li(NaOH)$ y $HfCl_4 + Li(NaH)$.

5.5 Derivados de la oxamida con Fe, Co y Ni.

Los derivados de Fe, Co y Ni se prepararon a través de la siguiente ruta, similar a la reportada por Beckmann *et al.*⁶⁸:

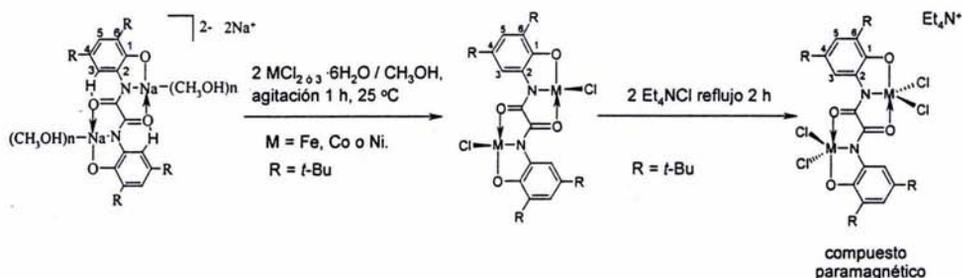
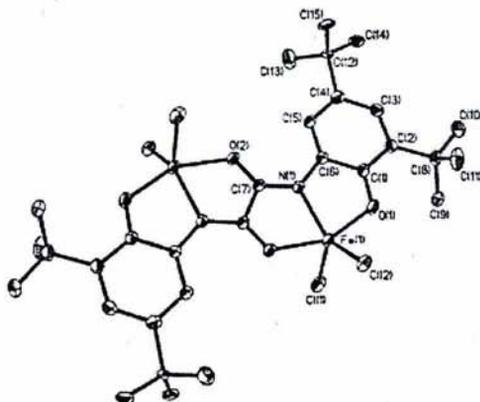


Figura 14. Síntesis de los derivados de la oxamida (L1): Fe, Co y Ni.

Recientemente, se reportó⁶⁸ la estructura de rayos X (fig. 6) del derivado de hierro, pero no se probó como catalizador. La síntesis involucra el uso de una sal de amonio cuaternaria para estabilizar el complejo.



Los datos de I.R. se muestran a continuación:

Tabla 14. Frecuencias de vibración del carbonilo (cm^{-1}).

derivados	$\nu(\text{C}=\text{O})$
L1 (Fe)	1610.8
L1(Co)	1626.9
L1 (Ni)	1612.7

La frecuencia de la banda encontrada para el derivado de Fe sintetizado coincidió con la ya reportada (1611 cm^{-1}).⁶⁸

5.6 Actividad catalítica de los derivados con metales de transición de la oxamida L1.

El Dr. Raúl Quijada,⁶² analizó la actividad catalítica de los derivados obtenidos. Los resultados se muestran a continuación:

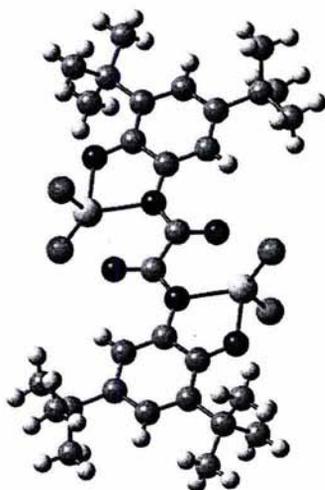


Figura 16. Estructura de la oxamida (L1) con los metales de transición Ti, Zr, Hf, Fe, Co, Ni.

Catalizador	Masa de polímero, g	Actividad = kg pol/mol de cat x hx bar
A-Ti	0,38	25,6
B-Ti	0,41	27,6
C-Ti	0,37	24,8
A-Zr	1,30	87,3
B-Hf	0,35	22,6
A-Fe	0,26	16,9
A-Co	0,56	36,8
A-Ni	0,43	28,3

Tabla 15. Datos de masa del polímero y actividad (1).

Condiciones de polimerización: P = 4 bar, tiempo = 60 min, T = 60°C, 10 mL de MAO al 10%, Al/Metal = 4000, moles de cat = $3,5 \times 10^{-6}$. En todas las reacciones se realizó un pre-contacto con MAO.

- A-Ti** L_1 (NaOH) + $TiCl_4$
disolvente: metanol.
- B-Ti** L_1 (NaH) + $TiCl_4$
diolvente: THF.
- C-Ti** L_1 (Et_3N) + $TiCl_4$
disolvente: tolueno.
- A-Zr** L_1 (NaOH) + $ZrCl_4$
disolvente: metanol.
- B-Hf** L_1 (NaH) + $HfCl_4$
disolvente: THF.
- A-Fe** L_1 (NaOH) + $FeCl_3 \cdot 6H_2O/Et_4NCl$.
disolvente: metanol.
- A-Co** L_1 (NaOH) + $CoCl_2/Et_4NCl$
disolvente: metanol.
- A-Ni** L_1 (NaOH) + $NiCl_2/Et_4NCl$
disolvente: metanol.

Se hicieron estudios posteriores, para mejorar las condiciones de la polimerización de olefinas, de tal manera para probar si la actividad catalítica aumentaba. Los resultados se presentan enseguida:

Catalizador	Masa de polímero, g	Actividad = g pol/mmol de cat x hx bar
A-Ti	0,38	26
B-Ti	0,41	28
C-Ti	0,37	25
A-Zr	1,75	118
A-Zr(*)	2,75	201
B-Hf	0,35	23
A-Fe	0,26	17
A-Co	2,17	146
A-Co(*)	1,54	101
A-Ni	0,43	28

Tabla 16. Datos de la masa del polímero y actividad (2).

Condiciones de polimerización: Reactor Parr: 600 ml, P = 4 bar, tiempo = 60 min, T = 60°C, 10 mL de MAO al 10%, Al/Metal = 4000, moles de cat = $3,5 \times 10^{-6}$, disolvente = 120 ml tolueno. En todas las reacciones se realizó un pre-contacto con MAO.

(*) catalizador fue disuelto en heptano.

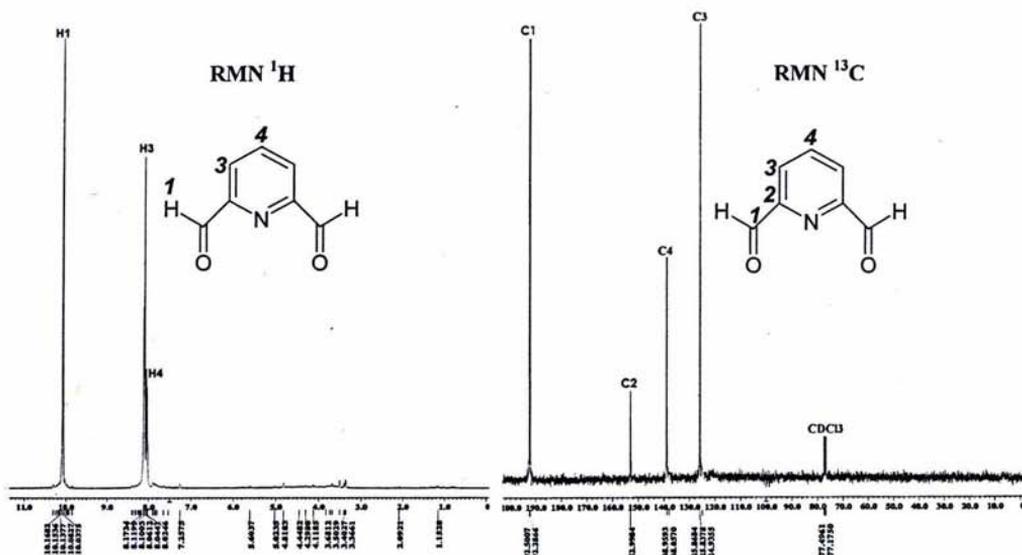
Al analizar las pruebas de polimerización, los mejores resultados fueron obtenidos con los catalizadores A-Zr y A-Co, presentando actividades sobre 100. En el rango de 100-1000, son consideradas altas para este tipo de catalizadores. Con respecto a los otros catalizadores, las actividades se encuentran en el intervalo de actividades bajas (10-100). Se realizarán estudios de GPC (Gel Permeable Chromatography) y DSC (Diferencial Scanning Calorimetry) para los polietilenos obtenidos con los catalizadores A-Zr y A-Co.

5.7. Síntesis del precursor: 2,6-diformilpiridina.

Para obtener la diformilpiridina, se realizó la oxidación del 2,6-piridindimetanol con SeO_2 , este último es un agente oxidante usado comúnmente en la oxidación de alcoholes por ser relativamente suave, se obtiene el aldehído o cetona correspondiente, en comparación con oxidantes fuertes como el KMnO_4 que llegan oxidar hasta el ácido carboxílico correspondiente.⁶⁵ Las condiciones de reacción no son tan severas y se obtienen buenos rendimientos. El producto crudo es un polvo de una tonalidad rosada y es estable al ambiente, aunque con el tiempo toma una coloración rojiza (fig. 17 izquierda), por lo que se recomienda almacenarlo en atmósfera inerte después de sublimarlo (fig. 17 derecha).



Figura 17. 2,6-diformilpiridina



Espectros 26 y 27. RMN de ^1H y ^{13}C de la 2,6-diformilpiridina.

En la RMN de ^1H se observa una señal en 9.85 ppm, que entra en el rango de desplazamiento químico de aldehídos. También se observan dos señales, un doblete y un triplete, que corresponden a los protones H_3 y H_4 respectivamente.

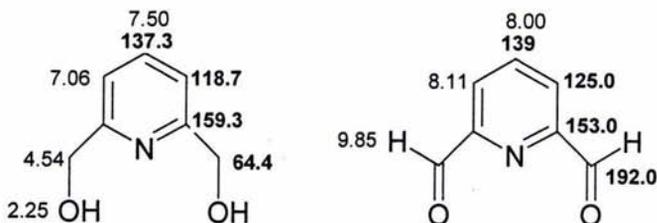


Figura 18. Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C en la 2,6-diformilpiridina.

En el espectro de RMN de ^{13}C se observa la señal del carbonilo en 192 ppm, que se encuentra dentro del rango característico de aldehídos α,β -insaturados. El C_2 se protege y los carbonos C_3 y C_4 se desprotegen, si se comparan con los desplazamientos del 2,6-piridindimetanol.

5.8 Síntesis de la base de Schiff: *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimina)-piridina (L2)

La obtención del ligante *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimina)-piridina (L2), es rápida y fácil siempre y cuando se tenga un buen cuidado en las condiciones de reacción como son la temperatura, disolvente y el tiempo de reacción, ya que existe la posibilidad del equilibrio de condensación de la imina.⁵¹ La imina es un polvo fino amarillo, el cual se puede lavar con agua y recrystalizar en una mezcla de hexano/etanol.

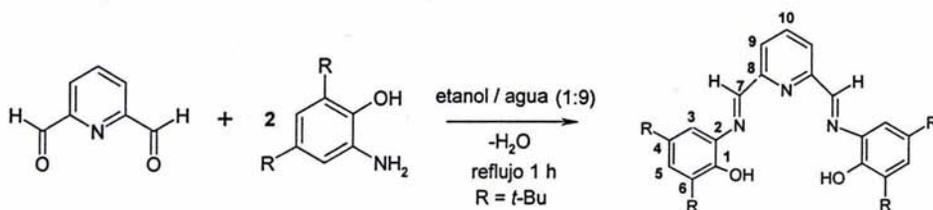


Figura 19. Síntesis de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimina)-piridina.

5.8.1 Espectrometría de masas de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butyl-2-fenolimino)-piridina (L2).

El espectro de masas se obtiene a 20 eV, donde se observa al ión molecular con un $[M]^+$ m/z de 541 y el pico base de m/z 322, que indica la pérdida de una molécula que pesa 219 g/mol, del derivado de 4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol, el rompimiento se genera entre el carbono C₇ y el nitrógeno

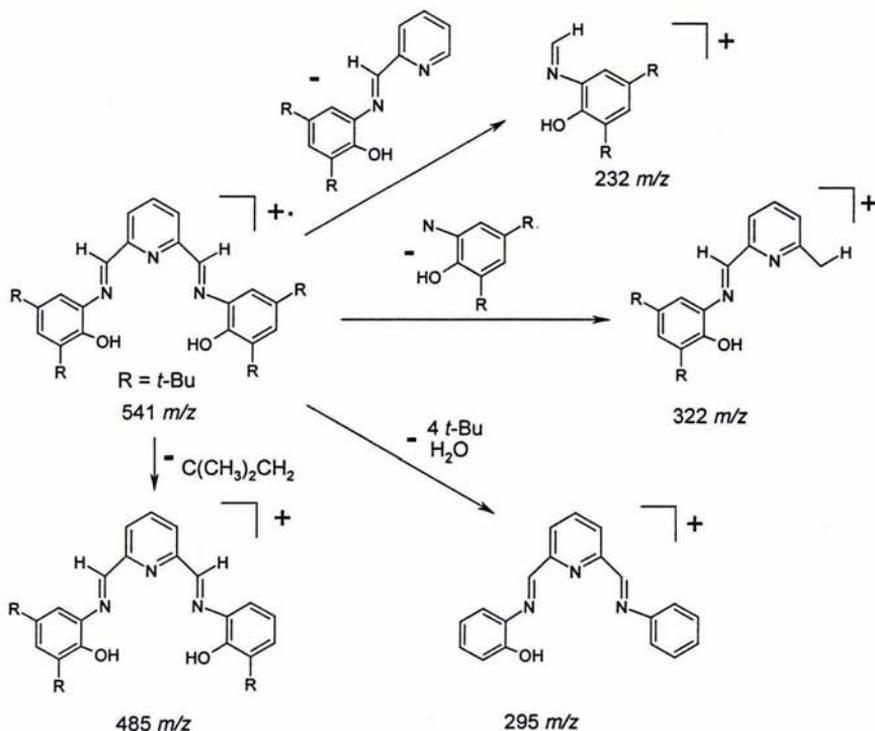


Figura 20. Espectrometría de masas de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.

5.8.2 Análisis elemental de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butyl-2-fenolimino)-piridina (L2).

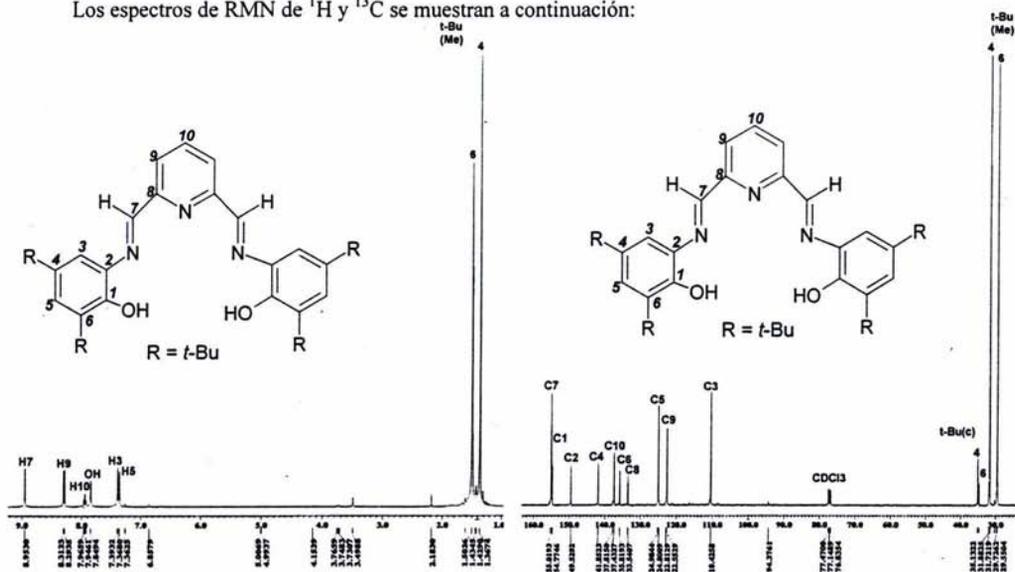
Los resultados del análisis elemental se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 17. Análisis elemental de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.

Compuesto	Formula química	%C	%C	%H	%H	%N	%N
		Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
L2	C ₃₅ H ₄₇ N ₃ O ₂	77.59	78.12	8.74	9.09	7.76	7.78

5.8.3 Análisis de RMN de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina L2.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se muestran a continuación:



Espectros 28 y 29. RMN de ¹H y ¹³C de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.

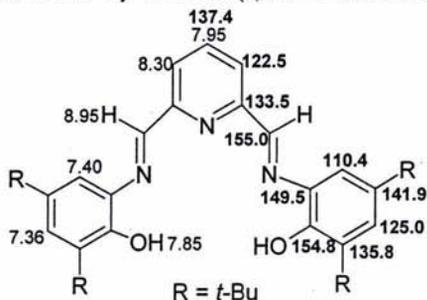


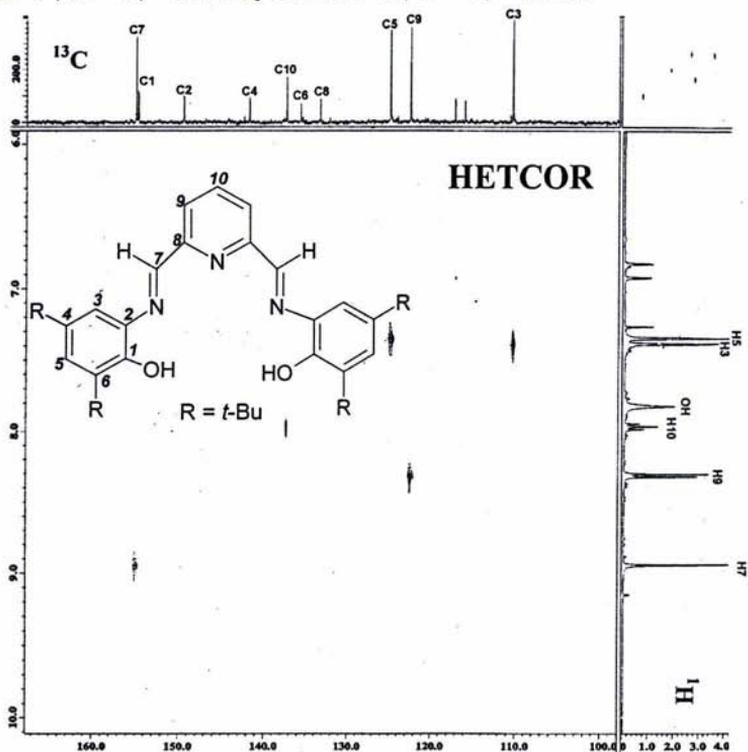
Figura 21. Desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C de la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.

La RMN de ^1H muestra un desplazamiento en 7.85 ppm que corresponde al grupo OH y en 8.95 ppm se observa otra señal simple indicativa del H₇ unido al doble enlace C=N. Dentro de los desplazamientos del anillo pirimidico se observan dos señales, un doblete que integra para dos protones en 8.30 ppm para H₉ y un triplete que integra para uno en 7.95 ppm para H₁₀.

Respecto a la RMN de ^{13}C se observa un desplazamiento de 155 ppm del carbono del grupo imino C₇, y para el carbono C₂ también se observa un efecto de desprotección de 132.7 a 150 ppm en comparación con el 4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol, esto creado por la mayor electronegatividad que presenta el grupo imino, desprotegiendo ese carbono en particular. También se observa un desplazamiento a campos bajos del carbono base del OH.

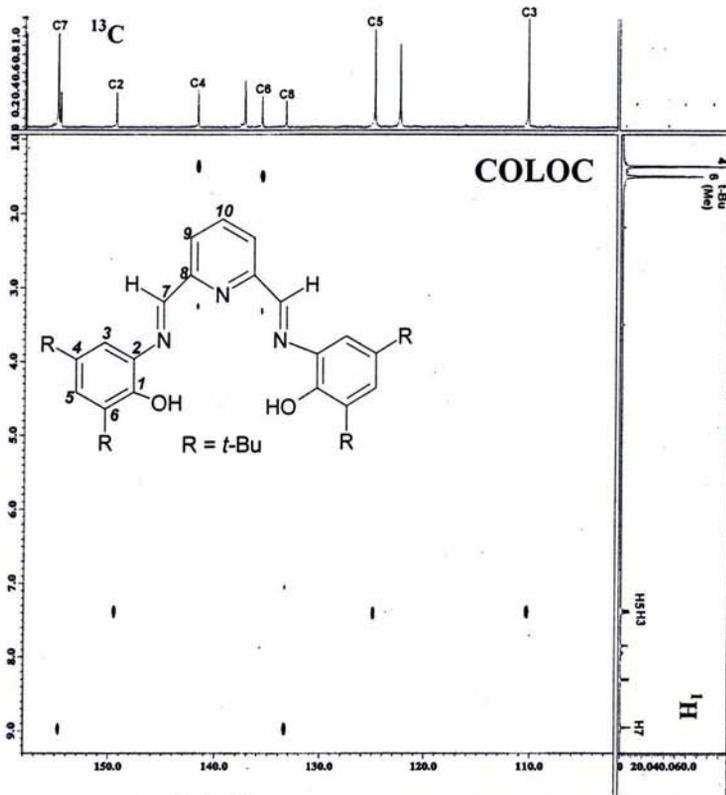
Mientras el carbono C₃ se desproteje, el C₅ se protege debido a efectos inductivos y de resonancia.

Para la asignación inequívoca también se realizaron experimentos en dos dimensiones, **HETCOR** $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 165 \text{ Hz}$ y **COLOC** $^3J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 7.5 \text{ Hz}$.



Espectro 30. HETCOR $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 165 \text{ Hz}$ de la bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina

Con el-HETCOR (^1H - ^{13}C) se asignaron los carbonos C₃, C₅, C₇, C₉ y C₁₀.



Espectro 31. COLOC $^3J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 7.5$ Hz de la bis-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina.

Con el COLOC (^1H - ^{13}C) se terminaron de asignar los C₂, C₄, C₆ y C₈.

5.8.4 Reacciones de acoplamiento con hierro.

Debido a las dificultades que teníamos al purificar el ligante L2, decidimos hacer unas reacciones de hormado,³⁹ ya que se ha visto que funcionan con complejos similares.

Los derivados se hicieron agregando al mismo tiempo el 4,6-di-*ter*-butil-2-amino-1-fenol y la sal $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, al 2,6-piridindimetanol con agitación en metanol, con posterior calentamiento a ebullición. La espectrometría de masas a 20 e.V., dió un ión molecular de 655 que corresponde al siguiente complejo:

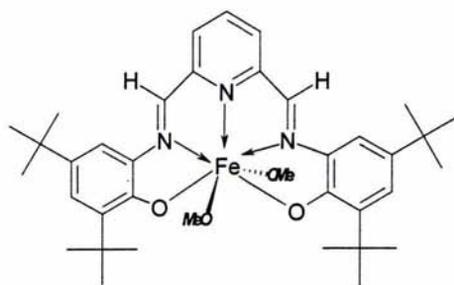


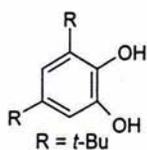
Figura 22. Derivado de la la *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina con fierro.

6. CONCLUSIONES

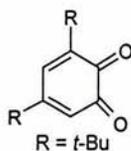
- ◆ Se sintetizaron, aislaron y caracterizaron por los métodos convencionales, el ligante *Bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida (**L1**) y *bis*-(3,5-di-*ter*-butil-2-iminofenol)-piridina (**L2**) para preparar los derivados con los metales de transición.
- ◆ Se obtuvieron las sales de la oxamida L1 usando tres bases diferentes (Et₃N/tolueno, NaH/THF y NaOH/metanol).
- ◆ Se corroboró la capacidad coordinadora de estos ligantes, debido a la obtención de los derivados de la oxamida **L1** con elementos del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) y de la serie de transición tardía (Fe, Co y Ni). El mejor método encontrado para Ti y Zr, involucran el uso del NaOH como base y de metanol como disolvente. El derivado de Hf, se obtuvo usando NaH y THF, con un tiempo de reacción largo.
- ◆ Se realizaron pruebas preliminares, con el ligante **L2**, a través de reacciones de hormado con el metales de transición de la serie tardía (Fe), observándose la formación de un complejos por espectrometría de masas.
- ◆ Al analizar las pruebas de polimerización de etileno, los mejores resultados fueron obtenidos con los catalizadores L₁(NaOH) + ZrCl₄ y L₁(NaOH) + CoCl₂/Et₄NCl, en cuanto a la actividad (masa del polimero respecto a los moles de catalizador por un tiempo y una presión establecidos).

7. ANEXOS

7.1 Compuestos comprados* y sintetizados



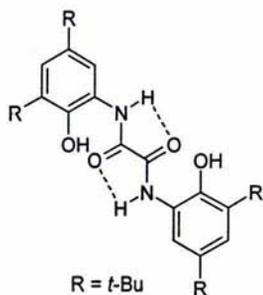
3,5-di-*ter*-butilcatecol*



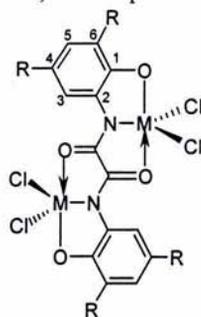
3,5-di-*ter*-butil-1,2-benzoquinona



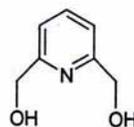
4,6-di-*ter*-butil-2-aminofenol



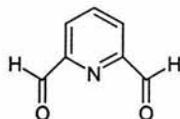
bis(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida



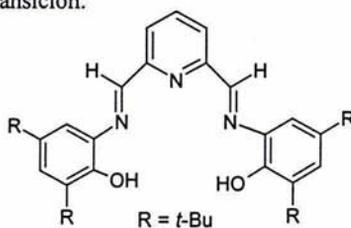
bis(3,5-di-*ter*-butil-2-fenol)-oxamida con los metales de transición.



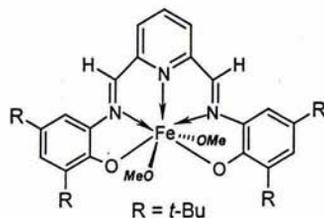
2,6-piridindimetanol*



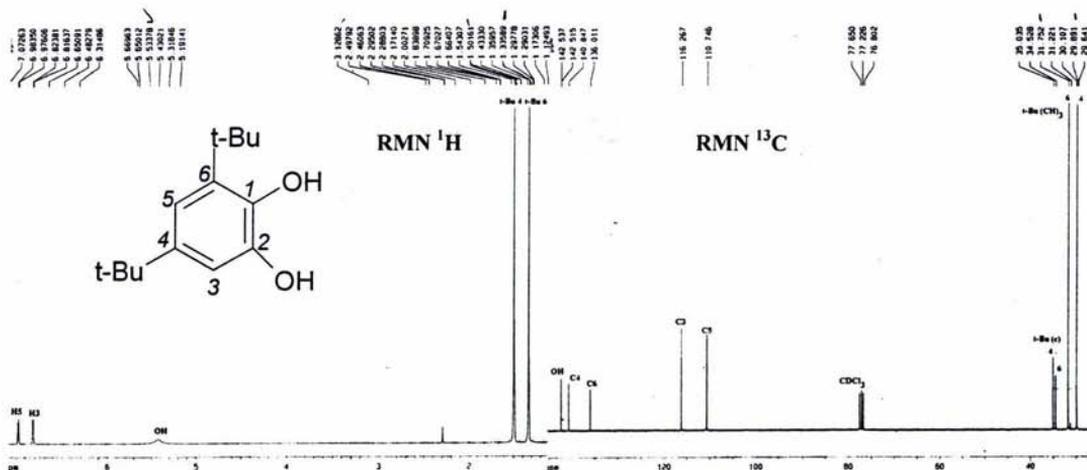
2,6-diformilpiridina.



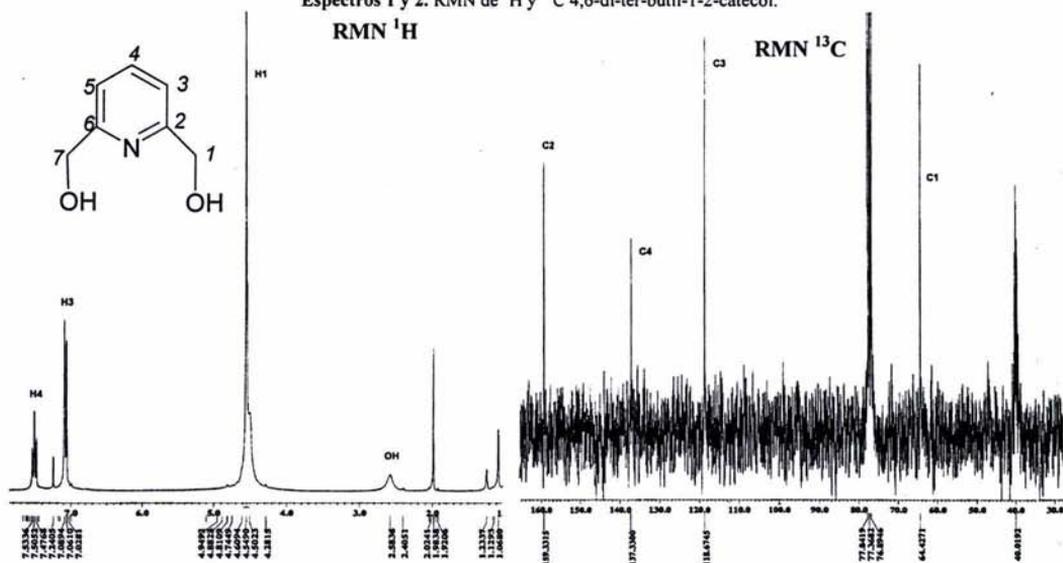
bis (3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridina



bis(3,5-di-*ter*-butil-2-fenolimino)-piridinodimetoxido de fierro.

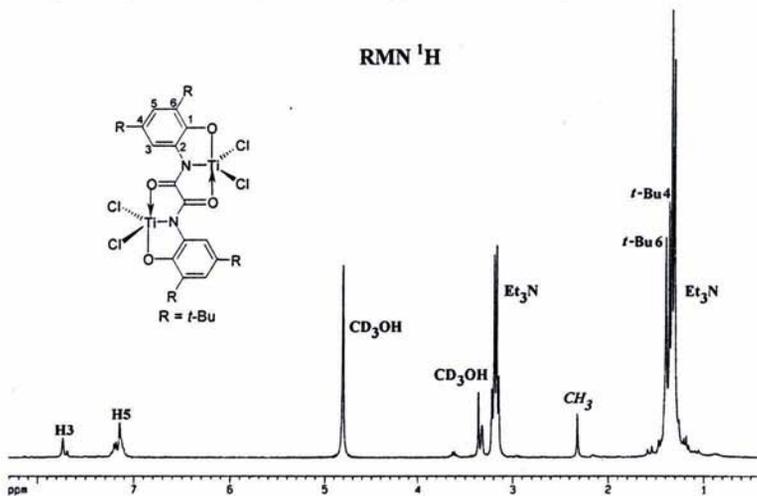
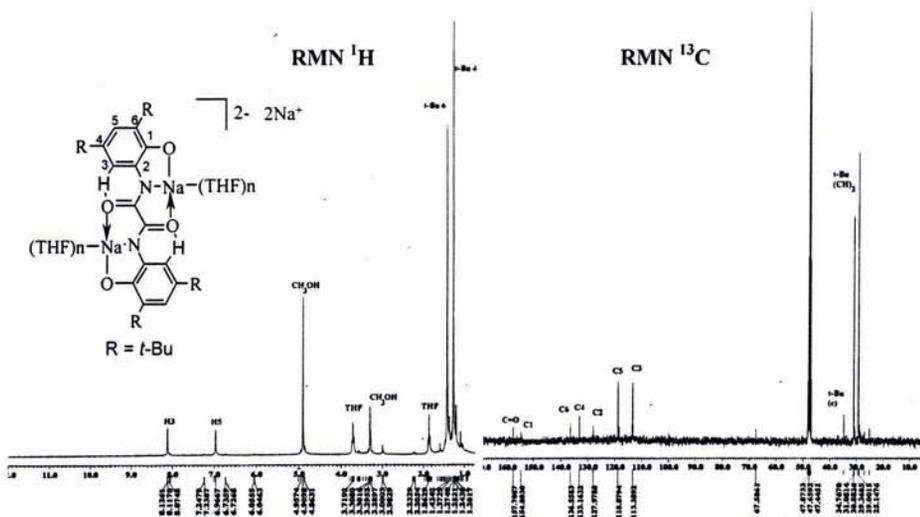


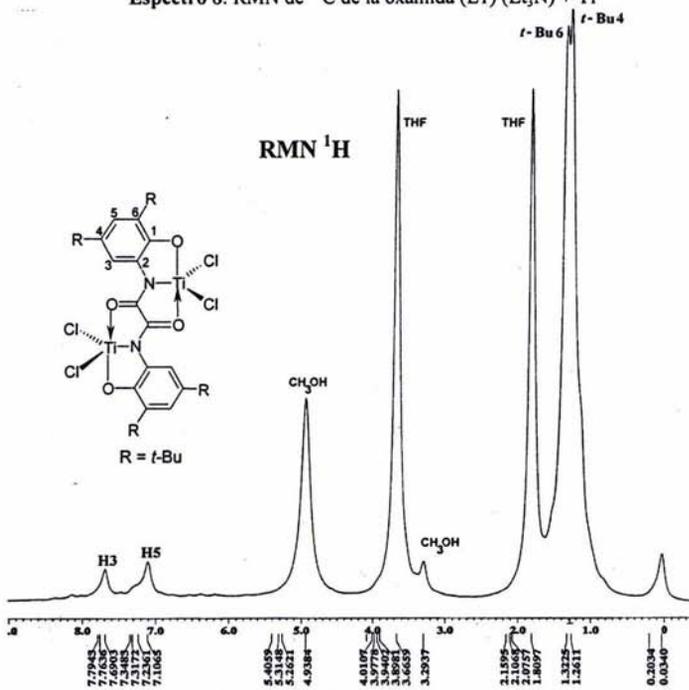
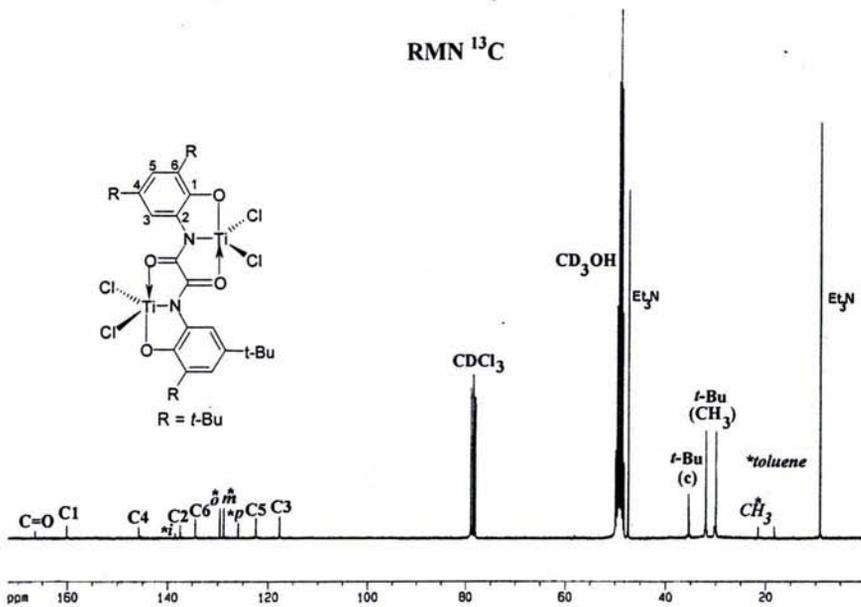
Espectros 1 y 2. RMN de ¹H y ¹³C 4,6-di-ter-butil-1-2-catecol.

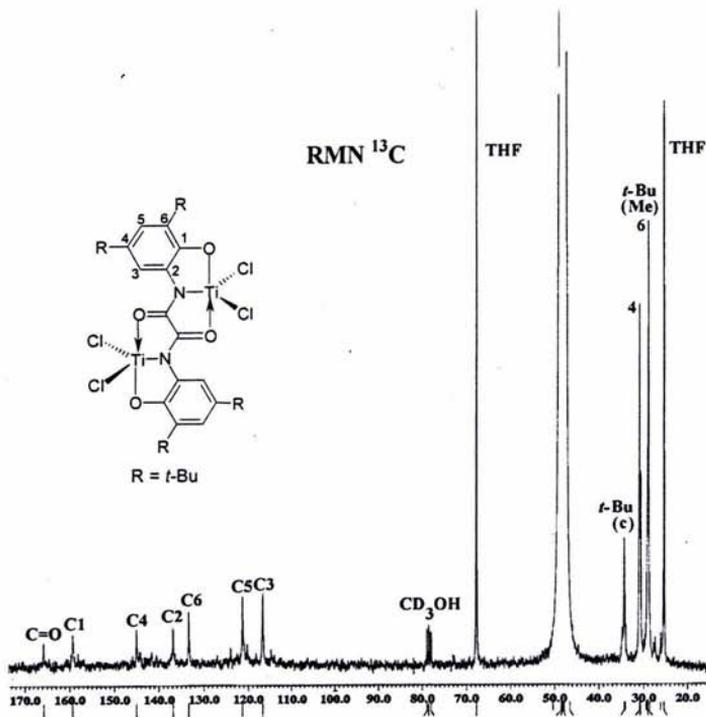


Espectros 3 y 4. RMN de ¹H y ¹³C de la 2,6-piridindimetanol.

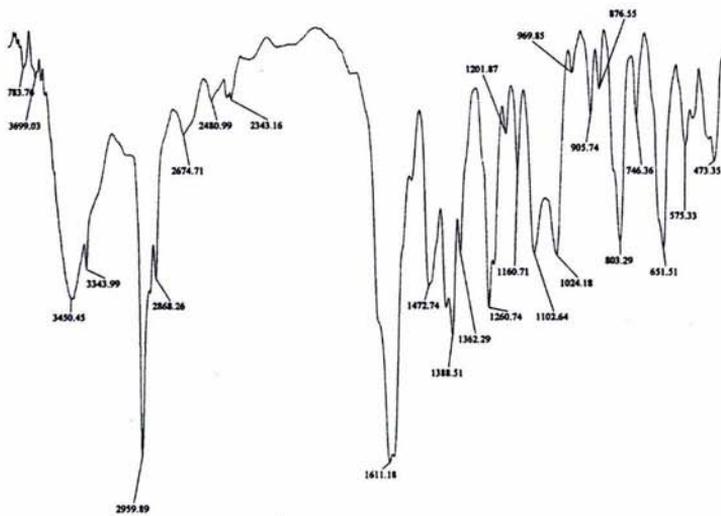
Nota: para realizar un análisis comparativo la numeración de los compuestos análogos al 4,6-di-ter-butil-2-amino-1-fenol, se hizo en el mismo sentido. Sin embargo, el nombre es el asignado por la IUPAQ.



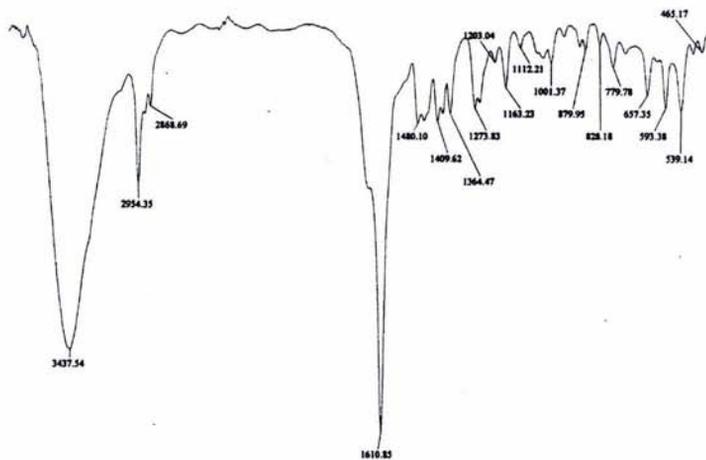




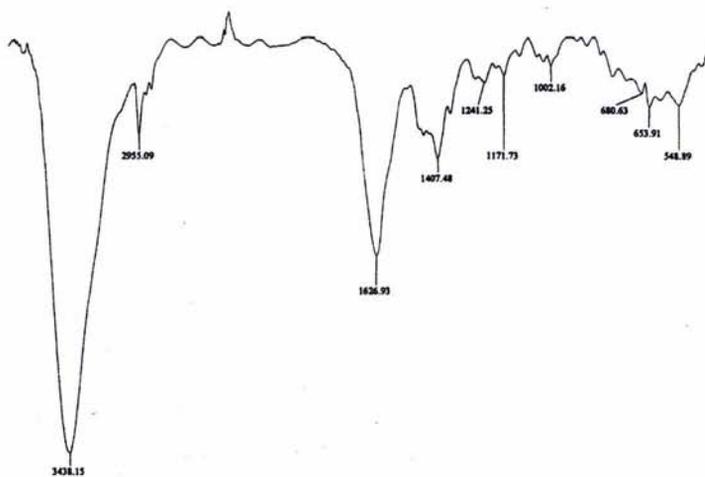
Espectro 10. RMN de ^{13}C de la oxamida (L1) (NaH) + Ti



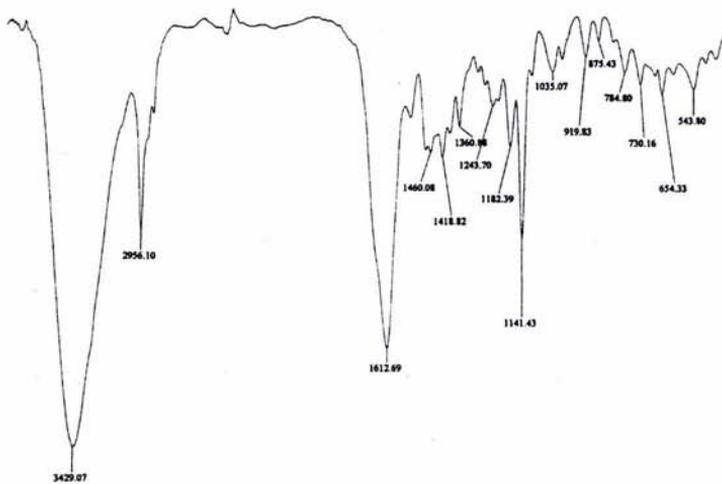
Espectro 11. IR de la oxamida (L1) (Et₃N) + TiCl₄ en tolueno.



Espectro 12. IR del derivado de la oxamida (L1), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{L1}(\text{NaOH}) + \text{Et}_4\text{NCl}$.



Espectro 13. IR del derivado de la oxamida (L1), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{L1}(\text{NaOH}) + \text{Et}_4\text{NCl}$.



Espectro 14. IR del derivado de la oxamida (L1), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{L1}(\text{NaOH}) + \text{Et}_4\text{NCl}$

8. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2da. Ed. Chapman and Hall, **1992**. b) Elschenbroich, C. y Salzer, A. *Organometallics*, VCH, **1992**.
2. Alt, H. y Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
3. Gibson, V. C. y Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
4. Cole-Hamilton, J. D. *Science*, **2003**, *299*, 1702.
5. Oro A. L. y Sola E. *Fundamentos y aplicaciones de catálisis homogénea*, CYTED, **2000**.
6. a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414. b) Galland, G.B.; Quijada, R.; Rojas, R.; Bazán, G. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 339.
7. Mason, Joan. *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York and London, **1987**.
8. Trost, B. M. *Science*, **1991**, *254*, 1471; Id. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 259.
9. Barba-Beherens, N.; Vázquez-Olmos, A.; Castillo-Blum, S. E.; Höjer, G.; Meza-Höjer, S.; Hernández, R. M.; Rosales-Hoz, M. J.; Vicente, R.; Escuer, A. *Transition Met. Chem.* **1996**, *21*, 31.
10. Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
11. Quijada, R.; Rojas, R.; Narvaez, A.; Alzamora, L.; Retuert, J. y Rabagliati, F. M. *Applied Catálisis A: General*, **1998**, *166*, 207.
12. a) Ziegler, K. *et al.*, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426, 541. b) Natta, G. *ibid*, **1956**, *68*, 393.; K. Ziegler, *ibid.* **1959**, *71*, 623; **1960**, *72*, 829.
13. a) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99. b) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H. Woldt, R. *Makromol. Chem., Rapid Commun* **1983**, *4*, 417.
14. a) Möhring, P.C.; Coville, N. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1. b) Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255. c) Kaminsky, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413. d) Alt, H. G.; Samuel, E. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323. e) Alt, H. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1703. f) Janiak, C. *Metallocenes*; Togni, A.; Haltermann, R. L. Eds. Wiley-VCH: New York, **1998**: Vol. II, 547-623. g) Kaminsky, W.; Arndt, M. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W. A. Eds.; VCH: Weinheim, New York, Basel Cambridge, Tokyo, **1996**; Vol. I, 220; Vol. II, 664, 1187.
15. McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1988**, *98*, 2587.
16. Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2237.

17. Costamagna, J.; *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, *47*, 77-77. ISSN 0366-1644.
18. Geoffrey W. Coates. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
19. a) Moya, A. S. *Fundamentos y aplicaciones de catálisis homogénea*, CYTED, **2000**. b) Crabtree, R. H.; Peris, E. *Química Organometálica de los metales de transición*, Publicaciones de la Universidad de Jaume I, **1997**.
20. a) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. (BASF AG) U. S. *Patent*, **1983**, *4*, 404, 344. b) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390. c) Graefe, J.; Gurtzgen, S.; Müller, K. H.; Schneider, J.; Schrader, R. (Witco GmbH) U. S. *Patent*, **1993**, *5*, 248, 801. d) Sangokoya, S. (Ethyl Co.) U. S. *Patent*, **1993**, *5*, 248, 801.
21. Sinn, H. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
22. Tullo, A. H. *Chem. Eng. News*, **2001**, *43*, 38.
23. Pecchi, G.; Reyes, P.; López, T.; Gómez, R.; Moreno, A.; Fierro, G. *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, *47*, 191-197.
24. Annick Goursot, Bernard Coq, and François Fajula. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 324.
25. http://biblioteca.redescolar.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_6.htm
26. Bayón, J. C.; *Fundamentos y aplicaciones de catálisis homogénea*, CYTED, **2000**.
27. Freund, H.-J.; Bäumer, M.; Libuda, J.; Risse, T.; Rupprechter, G.; Shaikhutdinov. S. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 223.
28. Theopold, K. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
29. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 429.
30. Hultsch, K. C.; Voth, P.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 228.
31. a) Coles, M. P.; Dalby, C. I.; Gibson, V. C.; Little, I. R.; Marshall, E. L.; da Costa, M. H. R.; Mastroianni, S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 78. b) Le Grogneq, E.; Poli, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4572.
32. a) Jensen, V. R.; Angermund, K.; Jolly, P. W.; Borge, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 403. b) Jensen, V. R.; Thiel, W. *Organometallics* **2001**, *20*, 4852.
33. Ban, H. T.; Kase, T.; Murata, M. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3733.

34. a) Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Chem. Br.* **1999**, 7, 20. b) Bennett, A. M. A. *Chemtech* **1999**, 29, 24.
35. a) Shibayama, K.; Ogasa, M. (Sekisui Chemical Co., Ltd., Japón). PCT Int. Appl. WO9835996, 1998.; *Chem. Abstr.* **1998**, 129, 203390. b) Stibrany, R. T.; Patil, A. O.; Zushma, S. PMSE-Preprints, 223rd ACS National Meeting, Orlando, FL, Abril 7-11, 2002; American Chemical Society: Washington, DC, **2002**, 86, 323.
36. Britovsek, G. J. P.; Cohen, S. A.; Gibson, V. C.; Maddox, P. J.; van Meurs, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 489.
37. a) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. *Organometallics* **1997**, 16, 5183. b) Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8125. c) Duchateau, R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **1996**, 223.
38. Guevara, J. L.; Quijada, R.; Saavedra, P.; Palza, H.; Galland, G. B. *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2002**, 47, 081.
39. Branscombe, N. D. J.; Blake, A. J.; Marin-Becerra, A. Li, W.-S.; Parsons, S.; Ruiz-Ramírez, L.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **1996**, 2573.
40. Kuroda, Y.; Kato, M.; Sone, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34, 877.
41. Armendarez, P. X.; Nakamoto, K. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 796.
42. Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A.; *Nouv. J. Chim.* **1985**, 9, 325
43. Soto, L.; García, J.; Escrivá, E.; Legros, J. P.; Tuchagues, J. P.; Dahan, F.; Fuertes, A, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3378.
44. Okawa, H.; Matsumoto, N.; Koikawa, M.; Takeda, K.; Kida, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1383.
45. Contreras, R.; Jiménez-Pérez, V. M.; Camacho, C.; Güizado, M.; Wrackmeyer, B. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 229.
46. Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 1069, 193-195.
47. Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Ruiz, R.; Castro, I.; Mollar, M.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 784.
48. Lau, K. Y.; Mayr, A.; Cheung, K. K. "Synthesis of transition metal isocyanide complexes containig hydrogen bonding sites in peripheral locations", *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 285, 223-232.

49. Shawali, A. S.; Harb, N.M.S.; Badahdah, K. O. "A study of tautomerism in diazonium coupling products of 4- hydroxycoumarin", *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, *22*, 1397-1403.
50. Desimoni, Giovanni; Faita, Giuseppe; Quadrelli, Paolo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119-3154
51. Guerreiro, P.; Bullita, E.; Vigato, A.; Pelli, B.; Traldi, P. *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, *25*, 145.
52. Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stromberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-8740.
53. Jiménez, P. V.; Camacho, C. C.; Güizado, R. M.; Heinrich, N.; Contreras, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *614-615*, 283-293
- 54.15. Beckman U.; Eckhard, B.; Weyhermüller; Wieghardt K.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1768-1777.
55. Martínez-Martínez, F. J.; Padilla-Martínez, I. I.; Brito M. A.; Geniz, R. E. D.; Rojas, C.; Saavedra, J. B. R.; Hofpl, H.; Tlahuexlt, M.; Contreras R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *2*.
56. Gade, L. H. *Chem. Commun.* **2000**, 173-181.
57. Shibayama, K.; Ogasa, M.; (Sekisui Chemical Co., Ltd., Japan).PCT Int. Appl. WO9835996, 1998; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*,203390.
58. Stibrany, R. T.; Patil, A. O.; Zushma, S. *PMSE-Preprints*, 223rdACS National Meeting, Orlando, FL, April 7-11, 2002; *AmericanChemical Society*: Washington, DC, **2002**, *86*, 323-324.
59. Stibrany, R. T.; Schulz, D. N.; Kacker, S.; Patil, A. O. (ExxonResearch and Engineering Co., USA). PCT Int. Appl. WO9930822,1999; *Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 45236.*Trans.* **2001**, 1472-1476.
60. Lizowski Jenzy. Departament of chemistry, University of Wroclaw, 14F. Joliot-Curie, 50-383 Wroclaw, Poland
61. Perrin, D. D.; Armarego, W. L.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2^a Ed.; Pergamon Press : Oxford, **1980**.
62. Quijada, R. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile.
63. Thomson, R. H. en *Chemistry of Quinonoid Compounds*, ed. S. Patai, Interscience, New York, 1974, cap. 3.

64. Laird, T. *Comprehensive Organic Chemistry*, Chaiman y D. Caimán editores, Ed. Pergamon Press, Vol. 1, **1979**.
65. Waitkins, G. R. y Clark, C. W. *Chem. Rev.* **1945**, 36(3), 235.
66. Corden, P. J.; Errington, W.; Moore, P.; Wallbridge, G. H. *Chem. Commun.* **1999**, 323.
67. Vol'eva, V. B.; Prokof'ev, T. I.; Belostotskaya, I. S.; Komissarova, N. L.; Ershov, V. V. *Russ. Chem. Bull.*, **1995**, 44, 1720.
68. Beckmann, U.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1768.
69. <http://members.tripod.com/fotografia/textos/polimeros1.htm>
70. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/mcene.htm>