

### DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS POLIETILENO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO UTILIZANDO COMPLEJOS DE NI (II) SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO MODIFICADO QUÍMICAMENTE CON ÁCIDOS DE LEWIS

#### SEBASTIÁN ALEJANDRO CORREA ALFARO

Tesis para optar al Grado Académico de Doctor en Química

Director de Tesis : Dr. René Segundo Rojas Guerrero

Santiago de Chile, Marzo 2019

### PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE FACULTAD DE QUÍMICA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

"SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS POLIETILENO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO UTILIZANDO COMPLEJOS DE NI (II) SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO MODIFICADO QUÍMICAMENTE CON ÁCIDOS DE LEWIS"

	Tesis present	ada nor			
	_	_	EJANDRO	CORRE	A
	Para optar a Química.	al Grado	Académico	de Doctor e	en
APROBADA POR:					
Dr. Gina Pecchi Prof. Examinador					
Dr. Juan Guerrero Prof. Examinador					
Dra. Claudio Terraza Prof. Examinador					
Dr. René Rojas Prof. Director de Tesis					

**MARZO - 2019** 

#### **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, especialmente a mi madre por su apoyo y comprensión durante toda esta etapa. Así como también a mi mejor amigo Carlos Núñez.

También debo agradecer a mis compañeros de laboratorio, especialmente a Danay Osorio en quién encontré una gran amiga. Junto con ella quiero destacar a Manuel Escobar por su guía durante el desarrollo de mi doctorado, especialmente por sus consejos de vida y su mirada sobre la química.

Finalmente, agradezco el apoyo de CONICYT al otorgarme la Beca de Doctorado Nacional 2014 N° 21140118 y proyecto FONDECYT N° 1161091 por el apoyo financiero para la realización de este proyecto de tesis doctoral.

#### LISTA DE ABREVIACIONES

HDPE Polietileno de alta densidad

LDPE Polietileno de baja densidad

LLDPE Polietileno lineal de baja densidad

iPP Polipropileno isotáctico

MAO Metilaluminoxano

PE Polietileno

TEM Microscopía electrónica de transmisión

rGO Óxido de grafeno reducido

p-XRD Difracción de rayos X en polvo

THF Tetrahidrofurano

RMN Resonancia magnética nuclear

MAS RMN Resonancia magnética nuclear en estado sólido

FT-IR Espectroscopía de infrarrojo

XPS Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

DSC Calorimetría diferencial de barrido

TGA Análisis termogravimétrico

Py Piridina

Me Metilo

CH<sub>2</sub>Ph Bencilo

Ph Fenilo

*n*-BuLi *n*-Butil litio

KH Hidruro de potasio

PMe<sub>3</sub> Trimetilfosfina

Mn Peso molecular promedio en número

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	13
ABSTRACT	16
CAPÍTULO I:	19
1. Introducción	19
CAPÍTULO II	40
2. Hipótesis y objetivos	40
2.1 Hipótesis de trabajo	41
2.2 Objetivo General	42
2.3 Objetivos Específicos	42
CAPÍTULO III	43
3. Sección experimental	43
3.1 Materiales y métodos	44
3.2 Caracterización de los compuestos	45
3.3 Síntesis de ligandos	48
3.3.1 Síntesis de 4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pentan-2	
	48
3.3.2 Síntesis de 2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]k	
(L <sub>2</sub> )	49
3.3.3 Síntesis de 3-ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]	
2-olato de potasio (L <sub>3</sub> )	51
3.4 Síntesis de compleios de Ni	52

3.4.1 Síntesis de [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-
diisopropilfenilimino)propanamidato-K²N,O] (η¹-
bencil)(trimetilfosfina)niquel (II) (1)52
3.4.2 Síntesis de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]-
butironitrilo-K² N,O] (η¹-bencil)(trimetilfosfina)niquel (II) (2) 52
3.5 Síntesis de aducto de Ni54
3.5.1 Síntesis de [3-ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pent-2-en-
2-olato] tris(pentafluorofenil)borato-K² N,O] (n³-CH₂Ph)Ni (3)54
3.6 Modificación de óxido de grafeno reducido con ácido de Lewis (rGO-
O-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )
3.7 Heterogenización de complejos de Ni 56
3.8 Polimerización de etileno en fase homogénea57
3.9 Síntesis de nanocompositos mediante polimerización <i>in situ.</i> 57
CAPÍTULO IV58
4. Resultados y discusiones58
4.1 Síntesis de ligandos59
4.2 Síntesis de complejos y aducto de Ni63
4.2.1 Síntesis de [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino)
propanamidato-K²N,O] (η¹-bencil)(trimetilfosfina)níquel (II) (1)63
4.2.2 Síntesis de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]-
butironitrilo-K² N,O] (η¹-bencil)(trimetilfosfina)níquel (II) (2) 65
4.2.3 Síntesis de [3-ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pent-2-en-
2-olato] tris(pentafluorofenil)borato-K² N,O] (η³-bencil)níquel (II) (3) 69
4.3. Polimerización de etileno en fase homogénea73

4.4. Síntesis de óxido de grafeno reducido modificado con
tris(pentafluorofenil)borano, [rGO-O-B( $C_6F_5$ ) <sub>2</sub> ]80
4.5. Heterogenización de complejos de níquel 89
4.5.1 Heterogenización de complejo α-iminocarboxadimidinato de níquel. 89
4.5.2 Heterogenización de complejo α-ciano-β-cetoiminato de níquel 94
4.6 Síntesis y caracterización de nanocompositos PE/ rGO96
4.6.1 Síntesis y caracterización de nanocompositos mediante el
catalizador soportado rGO-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -Ni96
4.6.2 Síntesis y caracterización de nanocompositos mediante el
catalizador soportado rGO-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -Ni <sub>CN</sub> 101
CAPÍTULO V105
5. Conclusiones 105
Bibliografía108
Anexos114

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlaces relevantes de la estructura 2.	68
Tabla 2. Reacciones de polimerización de etileno en fase homogénea.	73
Tabla 3. Cuantificación de grupos funcionales por XPS.	82
Tabla 4. Resultados de polimerización de etileno in situ.	97
Tabla 5. Resultados polimerización in situ catalizador rGO-B(C6F5)2-NiCN y	
caracterización microestructural	101

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquematización de polietilenos comerciales.	21
Figura 2. a) Catalizador de Phillips y b) Catalizador Ziegler-Natta.	22
Figura 3. a) Ejemplo de precatalizadores metalocénicos y b) cocatalizador.	23
Figura 4. Mecanismo de activación de metalocenos con MAO.	24
Figura 5. Mecanismo de β-hidruro eliminación.	25
Figura 6. Ejemplos de catalizadores de níquel a) catalizador de Keim, b)	
Brookhart y c) Grubbs.	26
Figura 7. Mecanismo de polimerización "chaing walking".	27
Figura 8. Mecanismo de polimerización "single component".	28
Figura 9. Activación remota con ácidos de Lewis.	30
Figura 10. Activación remota catalizador de Bazan.	30
Figura 11. Complejo α-ciano-β-cetoiminato de níquel y su activación remota.	30
Figura 12. Efecto de sustituyentes R en 2,6-terfenil anilinas sobre la	
microestructura del polietileno.	31
Figura 13. Soportes inorgánicos, a) sílica, b) alúmina y c) cloruro de magnesio	
Figura 14. Sitio ≡SiOB(C6F5)2 efectivo como activador para polimerización de	<del>,</del>
etileno.	34
Figura 15. Síntesis de nanocompositos polietileno/arcilla e imagen TEM	
mostrando la dispersión de la arcilla sobre la matriz polimérica.	34
Figura 16. Alótropos de carbono.	35
Figura 17. Modelo Lerf y Klinowski para óxido de grafeno reducido rGO.	36
Figura 18. Espectros de RMN a) 1H y b) 13C de 4-[2,6-(3,5-di-	
trifluorometilfenilimino)]pentan-2-ona (L1) en C6D6.	60
Figura 19. Estructura molecular a) L1 y b) L2.	62
Figura 20. Síntesis de L3.	63
Figura 21. Síntesis de 1	64
Figura 22. Espectros de RMN a) 1H y b) 31P de 1 en C6D6.	64
Figura 23. Síntesis de 2.	65
Figura 24. Espectro RMN 1H de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)	]-
butironitrilo-K2 N,O] (η1-bencil)(trimetilfosfina)níquel (II) (2) en C6D6.	66
Figura 25. Espectros de RMN de a) 31P y b) 19F de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-	
trifluorometilfenilimino)]-butironitrilo-k2 N,O] (η1-bencil)(trimetilfosfina)níqu	
(2) en C6D6.	67
Figura 26. Estructura molecular de complejo 2.	68
Figura 27. Síntesis de 3.	69
Figura 28. Comparación de los espectros de RMN 1H a) complejo 2 y b) aduc	
en C6D6.	70
Figura 29. a) comparación espectros de RMN 19F, b) FT-IR y c) espectro RMI	
11B.	71
Figura 30. Espectro de RMN 13C representativo de polietileno ramificado en	
C6D6.	75

Figura 31. a) Complejo de Marks y b) complejo de Mecking.	76
Figura 32. Mecanismo de polimerización para catalizadores de Ni basados er	n N-
terfenilanilina.	77
Figura 33. Comparación de distancias de enlace Ni—areno en catalizadores	de
níquel.	78
Figura 34. Espectro XPS de óxido de grafeno reducido (rGO).	81
Figura 35. Espectro XPS de alta resolución de rGO a) C1s y, b) O1s.	81
Figura 36. Espectro FT-IR de óxido de grafeno reducido (rGO).	82
Figura 37. Espectro XPS rGO-O-B(C6F5)2.	86
Figura 38. Espectro XPS de alta resolución de rGO-O-B(C6F5)2. a) C1s y, b)	)
O1s.	86
Figura 39. Espectro de FT-IR para rGO-O-B(C6F5)2.	87
Figura 40. Espectro de 19F MAS RMN de rGO-O-B(C6F5)2.	88
Figura 41. Espectro MAS RMN 11B en estado sólido de rGO-O-B(C6F5)2.	89
Figura 42. Espectro de FT-IR de rGO- B(C6F5)2-Ni.	90
Figura 43. Espectro de 19F MAS RMN de rGO-B(C6F5)2-Ni.	91
Figura 44. Espectro de 13C MAS RMN de a) rGO-O-B(C6F5)2 y b) rGO-	
B(C6F5)2-Ni.	93
Figura 45. Espectro XPS de rGO- B(C6F5)2-Ni.	94
Figura 46. Espectros de FT-IR a) complejo 2 y b) rGO-B(C6F5)2-NiCN.	95
Figura 47. Difractogramas de PE, rGO y nanocompositos.	99
Figura 48. Micrografías TEM del nanocomposito 4,9 % rGO a diferente	
magnificación.	100
Figura 49. Comparación de los espectros de RMN 13C entre a) PE obtenido	
fase homogénea y b) heterogénea.	102
Figura 50. Micrografías TEM a), b) nanocomposito 0,39 % rGO y c), d)	404
nanocomposito 2,74 % rGO.	104

# ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Catalizadores homogéneos soportados en sílica.	33
Esquema 2. Polimerización in situ para la obtención de nanocompositos.	37
Esquema 3. Ilustración de los diferentes estados de dispersión de reforzantes	
inorgánicos en polímeros.	38
Esquema 4. Síntesis de L1.	48
Esquema 5. Síntesis de L2.	49
Esquema 6. Síntesis de L3.	51
Esquema 7. Síntesis de 1.	52
Esquema 8. Síntesis de 2.	53
Esquema 9. Síntesis de 3.	54
Esquema 10. Ruta sintética para el ligando 2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-	
trifluorometilfenilimino)]butironitrilo (L2).	59
Esquema 11. Terminología utilizada en polimerización de olefinas.	65
Esquema 12. Cambio de coordinación del átomo de boro.	91
Esquema 13. Síntesis de nanocompositos utilizando rGO-B(C6F5)2-Ni.	97

RESUMEN

En complejos métalicos de transición tardía, el pre-catalizador puede ser activado usando reactivos en cantidades estequiométricas. El potente ácido de Lewis B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> se puede adicionar a aquellos pre-catalizadores que contengan funcionalidades básicas de Lewis en la estructura del ligando capaces de interactuar con ácidos de Lewis.

Probablemente los sistemas más importantes activados con  $B(C_6F_5)_3$  son los catalizadores  $\alpha$ -iminocarboxamida y  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminato de níquel. Estos catalizadores son similares a otras familias de catalizadores basados en metales de transición, sin embargo presentan una diferencia crucial. La presencia de los grupos funcionales carboxamida y nitrilo, respectivamente en la estructura del ligando permite, a través de estos grupos la interacción con ácidos de Lewis presentes en el medio de reacción, resultando en un incremento de la actividad catalítica. Pero más importante, esta interacción permitió desarrollar una metodología sencilla para la heterogenización de catalizadores sobre ácidos de Lewis sólidos o superficies modificadas con ácidos de Lewis.

Una de las ventajas de la utilización de catalizadores soportados, es que permite el desarrollo de nuevos materiales con propiedades únicas, como son los nanocompositos. Dentro de todos los materiales inorgánicos conocidos, el grafeno destaca debido a que presenta excelentes popiedades que lo hacen interesante ya sea como soporte o como nanoreforzante.

Tradicionalmente, los nanocompositos grafeno/polietileno se han sintetizado utilizando MAO como co-catalizador, junto con un catalizador metaloceno o postmetaloceno. Sin embargo, el anclaje de un ácido de Lewis como  $B(C_6F_5)_3$  en la superficie de grafeno y la subsecuente generación de un sitio ácido de Lewis heterogéneo capaz de activar remotamente catalizadores post-metalocénicos basados en níquel, no ha sido explorada hasta ahora.

En este trabajo de investigación, se desarrolló un nuevo sitio ácido de Lewis heterogéneo, denominado rGO-O-B( $C_6F_5$ )2. Proveniente de la reacción entre los grupos hidroxi presentes en la superficie de grafeno con B( $C_6F_5$ )3, asumiendo la posibilidad de una interacción remota entre la unidad -O-B( $C_6F_5$ )2 con grupos básicos de Lewis presentes en la estructura de compuestos organometálicos. De esta manera, los complejos  $\alpha$ -iminocarboxamida y  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminato de níquel fueron heterogenizados sobre rGO-O-B( $C_6F_5$ )2, los sistemas catalíticos resultantes fueron altamente activos hacia la polimerización de etileno *in situ* permitiendo la obtención de nuevos materiales nanocompuestos grafeno/polietileno con propiedades únicas.

**ABSTRACT** 

In late transition metals, precatalysts can be activated by using reagents in stoichiometric concentration. For instance, borane molecular Lewis acids, such as  $B(C_6F_5)_3$  can be added to those precatalyst which contain in the ligand backbone Lewis bases functional groups such as nitrile or carbonyl which bear a lone pair of electron which can interact with the borane Lewis acid.

Probably, the most important systems activated with  $B(C_6F_5)_3$  are the nickel  $\alpha$ -iminocarboxamide catalyst and nickel  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -ketoiminate. These catalysts appear similar to many others families of late transition metal polymerization catalysts, but there is a significant difference. The structure and presence of the carboxamide and nitrile groups in the ligand backbone allows for the ligand to interact, through the carbonyl and nitrile, with the Lewis acids present in the reaction. This also provides an approach for the catalyst to be supported on solid or solid-modified Lewis acid.

The choice of activator is a critical issue because affects the polymerization activities as well as the polymer properties. Supported catalyst can also be used to create nanocomposites materials. Among the all well-known inorganic supports, graphene or reduced graphene oxide has interesting properties which made highly valuable as both support and nanofiller.

Graphene/polyethylene nanocomposites are typically made it by impregnation of graphene with MAO, optionally together with a metallocene or post-metallocene. However, the effective anchoring of borane Lewis acid co-catalyst onto graphene via its reaction with the surface organic groups and the subsequent, remote activation of a post-metallocene system based on Ni has not been explored so far.

In this work a new solid Lewis acid co-catalyst as a rGO-O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub> was developed based on reduced graphene oxide and its reaction with B( $C_6F_5$ )<sub>3</sub>, assuming the possibility of remote interaction of the -O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub> unit with a basic Lewis

functionality embedded in an organometallic complex. Furthermore, the  $\alpha$ -iminocarboxamide and  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -ketoiminate nickel complexes were heterogenized with rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> and activated to polymerize ethylene *in situ* in order to produce PE/ rGO nanocomposites.

CAPÍTULO I: 1. Introducción Los polímeros sintéticos son vitales para la sociedad, ya que se encuentran incluidos prácticamente en todo aspecto de la vida moderna [1–3]. En un mundo en rápido crecimiento, es imperativo el desarrollo de nuevos materiales con propiedades versátiles, esto en términos de procesamiento, aplicaciones y reciclaje. Hoy en día, las poliolefinas son una parte integral de la vida diaria. Éstas cumplen con los requisitos necesarios, como son; costo, bajo peso, versatilidad en términos de propiedades, aplicaciones y reciclaje [4].

El amplio rango de aplicaciones va desde empaques para comida y productos médicos hasta plásticos livianos para automóviles. También se pueden aplicar en productos textiles, gomas, aislantes térmicos y eléctricos, así como en tuberías a prueba de terremotos para el transporte de agua y gas [5].

El término poliolefinas, es el nombre genérico para los polímeros sintéticos basados en etileno, propileno y α-olefinas. En el año 2015, la producción anual de poliolefinas alcanzó los 150 millones de toneladas, donde el 60 % corresponde a polietileno y 40 % a polipropileno. Es este éxito económico el que ha motivado la investigación y desarrollo de nuevos catalizadores, así como el procesamiento de poliolefinas, mejorando de esta manera la manufactura, desempeño y la economía de los productos poliolefínicos.

El polietileno es convencionalmente clasificado como; i) HDPE, polietileno de alta densidad (0,941 g/cm³), ii) LDPE, polietileno de baja densidad (0,92 g/cm³), iii) LLDPE, polietileno lineal de baja densidad (0,925 g/cm³). (**Figura 1**) HDPE tiene una pequeña cantidad de ramificaciones (< 1 %) mientras que LDPE contiene una mezcla de ramificaciones largas (> C<sub>6</sub>) y LLDPE tiene un alto contenido de ramificaciones de cadena corta (< C<sub>6</sub>).

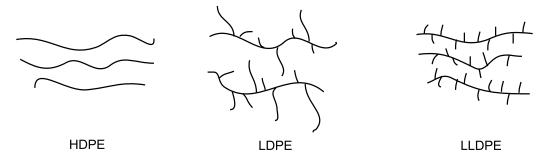
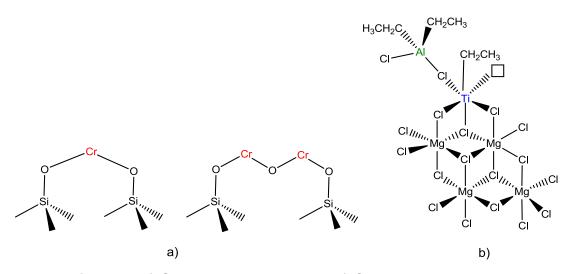


Figura 1. Esquematización de polietilenos comerciales.

Históricamente las poliolefinas comenzaron a ser producidas a nivel industrial en 1930, gracias al descubrimiento realizado por Imperial Chemical Industries (ICI) [6]. Mediante la polimerización por radicales libres, en condiciones de alta presión de etileno (1000 a 3000 bar) y temperatura (150 a 350 °C) se obtiene polietileno altamente ramificado, llamado de baja densidad.

En la búsqueda por mejorar el control sobre la estructura del polímero obtenido y además aumentar la actividad de la polimerización Phillips Petroleum en 1950 desarrolló catalizadores heterogéneos constituídos esencialmente por Cr/sílica o Cr/sílica-alúmina (**Figura 2a**) [7], Este sistema catalítico ha sido modificado y optimizado, siendo actualmente utilizado por muchas compañías. Se estima que alrededor del 40 a 50 % de la producción global de HDPE se obtienen mediante este tipo de síntesis.

En 1963, Karl Ziegler y Giulio Natta recibieron el premio nobel de Química "for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers". El catalizador heterogéneo (**Figura 2b**) es una combinación de TiCl<sub>4</sub> soportado sobre MgCl<sub>2</sub> y AlR<sub>3</sub> (R= alquilo, arilo, hidruro) el cuál continúa siendo ampliamente utilizado en la actualidad, para producir polipropileno isotáctico (iPP) y HDPE [8,9].



**Figura 2**. a) Catalizador de Phillips y b) Catalizador Ziegler-Natta.

Así, el desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta y Phillips, marcó el inicio de una investigación exhaustiva hacia nuevos sistemas con actividades catalíticas superiores, que permitieran por una parte, un control sobre la estructura polimérica y al mismo tiempo una reducción de los costos del sistema de polimerización.

A mediados de 1950, se desarrollaron compuestos Ziegler-Natta homogéneos basados en titanocenos y alquilaluminios. Su aplicación fue limitada sólo al estudio académico debido a su baja actividad y nula capacidad para polimerizar propileno [10]. En 1980, Kaminsky y Sinn descubrieron que la actividad de los catalizadores metalocénicos del grupo 4 (**Figura 3a**) podía ser incrementada dramáticamente usando metilaluminoxano (MAO) [11–13]. El avance vino desde la observación que mientras los trialquilaluminios (AIR<sub>3</sub>) eran cocatalizadores inactivos para metalocenos, al adicionar trazas de agua producía un oligómero de composición indefinida. La estructura del MAO aun no ha sido resuelta; pero han sido propuestas dos estructuras: tipo jaula y lineal (**Figura 3b**) [14,15].

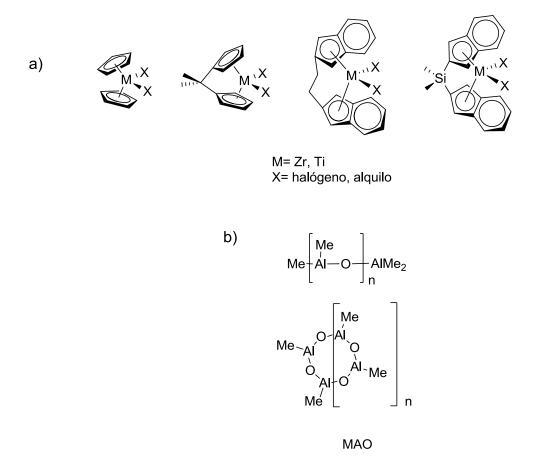


Figura 3. a) Ejemplo de precatalizadores metalocénicos y b) cocatalizador.

El papel que juega el MAO es mono o dimetilar el metal, después de remover (mediante el átomo de aluminio ácido de Lewis) el anión X<sup>-</sup> para generar la especie reactiva, que corresponde a una especie de Zr catiónico de "14 electrones", siendo el anión (XMAO)<sup>-</sup> prácticamente no coordinante (**Figura 4**).

Figura 4. Mecanismo de activación de metalocenos con MAO.

La característica más importantes de los catalizadores metalocénicos es la uniformidad de la especie activa, relacionada con la fase del sistema catalítico, lo que genera un polímero uniforme respecto a la distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ~ 2), composición de comonómero, estereorregularidad, etc [16]. Esta uniformidad no puede ser obtenida mediante catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos, dado que la especie activa no tiene un entorno uniforme. Las palabras "homogéneo" y "heterogéneo" son comúnmente usadas para describir la fase del catalizador, pero un catalizador homogéneo no necesariamente genera una especie activa homogénea "uniforme". De manera de clarificar la homogeneidad o no-homogeneidad de la especie activa, se recomienda utilizar los términos "sitio único" o "multi sitio", respectivamente.

En términos de aplicaciones industriales los catalizadores metalocénicos tuvieron dos grandes problemas; primero, los metales de transición del grupo 4 (titanio, zirconio y hafnio) son altamente oxofílicos [17], por lo cual, tienen una alta afinidad por moléculas de agua y moléculas con grupos funcionales polares, como ésteres, amidas, etc [18–22]. De esta manera, la polimerización se debe realizar en solventes no polares bajo extrictas condiciones anhidras, y segundo; pese a que el cocatalizador (MAO) fue el gran impulsor de estos tipo de sistemas, muchos de

ellos requieren el uso de éste en una relación muy elevada, por ejemplo: Al/Zr 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>:1, lo que conlleva un alto costo económico. Además, el alquilaluminio no hidrolizado tiene un efecto envenenador sobre el catalizador.

Estas desventajas promovieron la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos menos oxofílicos. Gracias a la relativa baja sensibilidad hacia agua, oxígeno y una menor dependencia al uso de cocatalizador, los metales de transición de los grupos 8-10, como son; níquel, paladio y hierro resultaron de gran interés en el desarrollo de una nueva generación de catalizadores de metales de transición [4,16].

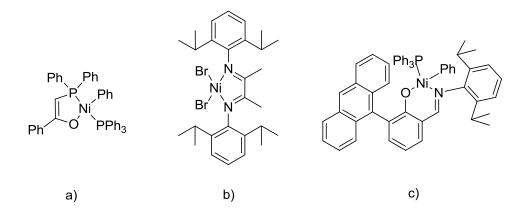
Los primeros catalizadores basados en níquel, para la polimerización de olefinas, sólo lograban producir oligómeros de cadena corta ( $C_6$  -  $C_{26}$ ). Esto se debe a que los metales de transición temprana presentan una baja actividad para la inserción de olefinas comparados con los metales del grupo 4. Por otro lado, estos sistemas tienen la tendencia a sufrir reacciones de  $\beta$ -hidruro eliminación durante el proceso de polimerización, lo que compite con el crecimiento de cadena (**Figura 5**) [23]. Los trabajos iniciales fueron llevados a cabo por Keim en la década de 1970 (**Figura 6a**) cuyos sistemas son la base del proceso industrial SHOP (*shell higher olefins process*), que oligomerizan etileno para obtener surfactantes y lubricantes [24].

$$[M] \xrightarrow{H} P \longrightarrow \left[ [M] \xrightarrow{H} P \right]^{\ddagger} \longrightarrow [M] \xrightarrow{H} P$$

**Figura 5.** Mecanismo de β-hidruro eliminación.

La variación subsecuente de la estructura del ligando, incrementando el impedimento estérico permitió obtener polietileno de alto peso molecular. Probablemente, el ejemplo más exitoso y reconocido sean los catalizadores basados en α-diimina desarrollados por Brookhart (**Figura 6b**) [25], así como los sistemas salicilaldimínicos de Grubbs (**Figura 6c**) [26,27]. Estos sistemas

permitieron copolimerizar etileno con monómeros funcionalizados tales como norbornenos, acrilatos, metil vinil cetonas, etc.



**Figura 6.** Ejemplos de catalizadores de níquel a) catalizador de Keim, b) Brookhart y c) Grubbs.

Esto marcó el inicio de los catalizadores post-metalocénicos. La particularidad de estos sistemas fue que permitieron la obtención de polietileno ramificado de alto peso molecular (Mn > 10<sup>6</sup> g mol<sup>-1</sup>) con alta actividad catalítica: 10<sup>8</sup> g PE (mol Ni h)<sup>-1</sup> y 10<sup>5</sup> g PE (mol Pd h)<sup>-1</sup> [28]. La característica clave para la obtención de PE de alto peso molecular, es la incorporación de sustituyentes voluminosos en las posiciones *o*-alquil de los anillos aromáticos. Al variar los grupos R, desde H, Me, Et, hasta *i*-Pr se va aumentando el peso molecular del polietileno resultante. Estos grupos R están localizados en las posiciones axiales, arriba y abajo del plano de coordinación respecto al centro metálico, lo cual impide la inserción del monómero y hace que sólo se produzca a través de las posiciones ecuatoriales, favoreciendo el proceso de crecimiento de cadena [29]. Además, otro proceso afectado es el de terminación por transferencia de cadena (**Figura 7**).

Figura 7. Mecanismo de polimerización "chaing walking".

El impedimento estérico también tiene un efecto sobre la actividad. Helmut Alt y colaboradores [30], reportaron el efecto de los sustituyentes halógenos (especialmente R=I) en la polimerización de etileno utilizando complejos con ligandos  $\alpha$ -diimina, describiendo resultados similares a los reportados por Brookhart.

La característica que hace único a los catalizadores de metales de transición tardía es que permiten obtener polietileno altamente ramificado. Esto se debe a la fácil β-hidruro eliminación que ocurre con este tipo de catalizadores. Una vez formado el complejo hidruro, la olefina coordinada al centro metálico puede rotar al formarse el complejo hidruro, que seguida de la reinserción del grupo hidruro (isomerización) permite la ramificación metílica. Este proceso es conocido como "chain walking" (Figura 7). La competencia entre este proceso de isomerización y propagación de la cadena depende de la estructura del ligando pero también de las condiciones en las cuales se realiza la polimerización, como son; presión y temperatura [31,32].

Del mismo modo que los catalizadores Ziegler-Natta y metalocénicos, la polimerización de olefinas con catalizadores post-metalocénicos ocurre debido a la presencia de un centro metálico alquil catiónico (especie catalíticamente activa). Para esto, se utiliza el cocatalizador MAO, siguiendo el mecanismo general expuesto en la **Figura 4**.

Como se mencionó anteriormente, el complejo reportado por Robert H. Grubbs en 1998, también ocupa un lugar destacado en la historia del desarrollo de los catalizadores post-metalocénicos. Si bien es altamente activo, su principal característica es que puede polimerizar etileno sin la necesidad de agregar cocatalizador "single component".

El mecanismo propuesto en los estudios de Jenkins y Brookhart para este tipo de sistemas se muestra en la **Figura 8**, donde inicialmente existe un pre equilibrio que favorece el complejo fosfina por sobre la coordinación de etileno. Este equilibrio puede ser alterado con el aumento de la presión de etileno favoreciendo la formación del complejo con etileno. Luego, se produce la inserción del monómero a la cadena en crecimiento y finalmente una rápida coordinación del ligando fosfina para la regeneración del complejo-fosfina [33].

Figura 8. Mecanismo de polimerización "single component".

Los complejos de níquel como los mencionados anteriormente que no logran ser activados sólo con el aumento de la presión de etileno, pueden ser activados con el uso de cocatalizadores que actúan como "scavenger", removiendo la fosfina de la disolución. Ejemplos de estos cocatalizadores son (bis(ciclooctadienil)níquel(0)); Ni(COD)<sub>2</sub> y (trispentafluorofenil)borano; B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. La principal ventaja de este tipo

de cocatalizadores, con respecto a MAO, es que son utilizados en cantidades equimolares a los complejos de níquel. Se utiliza desde 1 equivalente hasta 5 de cocatalizador por mol de complejo, lo que implica una gran ventaja económica. Además, no son pirofóricos, lo que elimina riesgos en su manipulación. Por lo tanto, es imperativo el desarrollo de nuevos sistemas que no requieran cocatalizador "single component" o que sean capaces de utilizar otro tipo de ácido de Lewis como activador [34].

Desde el año 2000 también fueron estudiados otros sistemas que presentan un gran potencial. Estos corresponden a sistemas zwitteriónicos de centros de metales de transición tardía, los cuales, dentro de su estructura plantean una idea novedosa y hasta ese momento revolucionaria. Esta corresponde a la activación remota del centro metálico debido a la interacción ácido-base de Lewis en un lugar alejado del centro activo. Debido a la conjugación del ligando, la densidad electrónica del metal se ve disminuida, generando un centro metálico más electrofílico, con una carga parcial positiva y capaz de coordinar una olefina (Figura 9) [35–45].

Los mejores ejemplos de este tipo de complejos son aquellos reportados por Bazan y colaboradores, basados en el ligando  $\alpha$ -iminocarboxamida coordinado a níquel, los cuales no son activos hacia la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, sin embargo, en presencia de un equivalente de  $B(C_6F_5)_3$  generan el aducto PMe<sub>3</sub>- $B(C_6F_5)_3$ , provocando que el ligando bencilo pase de una configuración de coordinación  $\sigma$  a una configuración  $\eta^3$ . Luego, un segundo equivalente del ácido de Lewis interacciona con el sitio básico del ligando, generando una carga positiva sobre el centro metálico, dando lugar a un complejo zwitteriónico activo para la catálisis de polietileno ramificado a partir de etileno [35,39].

Figura 9. Activación remota con ácidos de Lewis.

$$\begin{array}{c} 2 \text{ eq. B}(C_6F_5)_3 \\ -\text{PMe}_3\text{-B}(C_6F_5)_3 \\ \end{array} \\ (C_6F_5)_3B \\ \end{array}$$

Figura 10. Activación remota catalizador de Bazan.

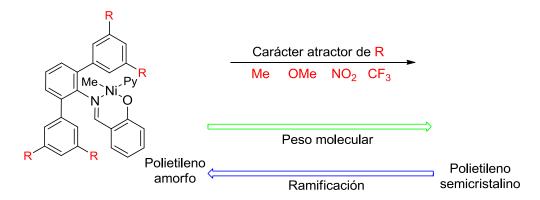
Otro ejemplo más reciente corresponde al sistema desarrollado por Rojas y colaboradores. Donde un complejo α-ciano-β-cetoiminato de níquel forma un ciclo de seis miembros en coordinación al centro metálico. El grupo nitrilo permite la coordinación de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y la subsecuente activación remota del centro metálico [38]. El polímero que se obtiene es mayoritariamente de alto peso molecular y por lo tanto con propiedades únicas.

**Figura 11.** Complejo α-ciano-β-cetoiminato de níquel y su activación remota.

El éxito logrado en la síntesis, caracterización y activación de los complejos postmetalocénicos con metales de transición tardía (níquel y paladio) han incentivado la investigación para obtener catalizadores bien definidos y de sitio único.

En esta línea, Mecking y colaboradores en el año 2004 reportaron una serie de catalizadores neutros tipo N,O sustituidos con 2,6-terfenil anilinas (**Figura 12**) [46], los cuales indicaron que este tipo de sustituyentes tiene una influencia positiva en la actividad comparada con la de complejos con sustituyentes diisopropilfenilo. Al cambiar la naturaleza de los sustituyentes R con grupos atractores o dadores de densidad electrónica, se demostró que la ramificación y el peso molecular pueden ser controlados por el efecto electrónico que éstos inducen, pese a no estar cerca del centro metálico, evidenciando la capacidad de estos ligandos de modular el entorno estérico y electrónico del centro metálico.

Ligandos terfenil anilinas con sustituyentes  $R = CF_3$  en su estructura representan una nueva manera de acceder a polímeros de ultra alto peso molecular ( $M_n \sim 10^7$  g mol<sup>-1</sup>). Debido a la dificultad para acceder a este tipo de materiales, parte de la comunidad científica comienza a ver este tipo de ligandos con un potencial para obtener nuevos tipos de polietileno que puedan tener un impacto en futuras aplicaciones industriales [46–48].



**Figura 12.** Efecto de sustituyentes R en 2,6-terfenil anilinas sobre la microestructura del polietileno.

La presencia de grupos funcionales exocíclicos como los mencionados anteriormente no sólo permiten la activación remota del centro metálico, sino que también tienen el potencial de interactuar con soportes sólidos.

Durante décadas se ha buscado la manera de industrializar los exitosos procesos químicos basados en catalizadores de metales de transición, para múltiples propósitos, como son; polimerización, oligomerización, hidrogenaciones, síntesis orgánica, etc. La inmovilización de catalizadores homogéneos sobre superficies sólidas es uno de los mayores retos en catálisis, debido a que permite la separación del catalizador y los productos de reacción, además facilita la reutilización del catalizador en secuencias cíclicas. Algunos soportes comúnmente utilizados son SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgCl<sub>2</sub> [49], (**Figura 13**), los cuales pueden interactuar con los catalizadores para inmovilizarlos mediante interacciones ácido-base de Lewis o enlaces químicos.

Figura 13. Soportes inorgánicos, a) sílica, b) alúmina y c) cloruro de magnesio.

Sílica es el soporte más utilizado para soportar catalizadores orientadas a la polimerización de α-olefinas. Debido a sus propiedades de fragmentación durante la reacción que permiten controlar la morfología del polímero obtenido [50,51]. Donde los grupos hidroxilo presentes en la superficie pueden ser controlados por tratamiento térmico. El procedimiento más utilizado para soportar catalizadores metalocénicos y post-metalocénicos consiste en un pretratamiento de sílica con MAO, el cual reacciona con los grupos hidroxilo para finalmente soportar el catalizador (**Esquema 1**) [52,53].

Esquema 1. Catalizadores homogéneos soportados en sílica.

i) MAO, ii) catalizador metalocénico y iii) catalizador post-metalocénico.

Los catalizadores  $\alpha$ -iminocarboxamidinatos de níquel desarrollados por Bazan polimerizan etileno con una actividad de 8,5 x 10<sup>5</sup> g PE (mol Ni h)<sup>-1</sup>, obteniendo polietileno ramificado con  $M_n = 1,5 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup> y  $M_w/M_n = 2,3$ . En los últimos años, se ha buscado no sólo heterogenizar catalizadores sobre soportes sólidos, sino que también que estos mantengan su naturaleza de sitio único. Con el objetivo de heterogenizar estos sistemas, Scott y colaboradores soportaron el catalizador de Bazan sobre sílica modificada con  $B(C_6F_6)_3$ , demostrando la efectividad del sitio  $\equiv SiOB(C_6F_5)_2$  como cocatalizador con capacidad para activar remotamente complejos  $\alpha$ -iminocarboxamidinatos de níquel hacia la polimerización de etileno (**Figura 14**). La actividad del catalizador soportado es comparable con otros sistemas activados con  $B(C_6F_6)_3$  en fase homogénea y la distribución de peso molecular igual a 2,2 confirma la naturaleza sitio único del catalizador soportado [54].

**Figura 14**. Sitio ≡SiOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> efectivo como activador para polimerización de etileno.

En otra investigación, este grupo logró soportar el catalizador de Bazan sobre arcilla, siendo activo hacia la polimerización de etileno, debido a los sitios fuertemente ácidos de Lewis presentes en la superficie de la arcilla capaces de activar remotamente el catalizador. Así, se obtienen nanocompositos polietileno/arcilla vía polimerización *in situ*. (**Figura 15**) [55].

**Figura 15**. Síntesis de nanocompositos polietileno/arcilla e imagen TEM mostrando la dispersión de la arcilla sobre la matriz polimérica.

Es importante destacar que el catalizador inmovilizado debe presentar una alta actividad, similar a la obtenida en condiciones de polimerización homogénea, para que su transferencia a escala industrial sea atractiva, pero más importante es retener la naturaleza de sitio único, porque esto determina la estructura y propiedades de la poliolefina resultante [56]. Por esta razón, existe un marcado interés por inmovilizar sistemas catalíticos de sitio único sobre superficies inorgánicas, para de este modo, poder darles competitividad comercial y adaptarlos a las tecnologías existentes, altamente desarrolladas para la polimerización de olefinas [50,53,57–63].

Recientemente, las superficies grafíticas (**Figura 16**) como fulerenos, nanotubos de carbono y grafeno han demostrado ser excelentes soportes para inmovilizar catalizadores [64–67]. Estos han recibido considerable atención debido a: su pequeño tamaño cristalino (< 100 nm), mobilidad electrónica, capacidad para soportar alta temperatura y estabilidad frente a condiciones ácidas, básicas y medios oxidantes [68].

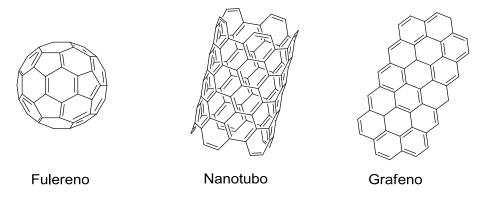


Figura 16. Alótropos de carbono.

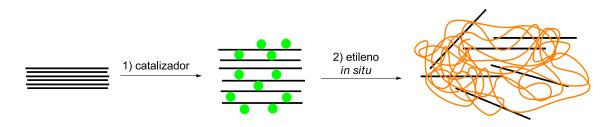
Dentro de los materiales grafíticos, grafeno destaca por sus propiedades únicas. Es conocido como el material más fuerte jamás medido, su módulo de Young es 1 TPa y una fuerza máxima de 130 GPa [69,70]. Tiene una conductividad eléctrica mayor al cobre y es un excelente conductor térmico [71]. Adicionalmente, tiene una

alta área superficial, buena biocompatibilidad, alta capacidad adsorbente [72] y dependiendo del método de síntesis, puede presentar grupos funcionales en su superficie (**Figura 17**) [73]. Estos grupos son capaces de inducir la reacción con diferentes ácidos de Lewis, teniendo un enorme potencial en el campo de la catálisis. Debido a las excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del grafeno, se espera que su real impacto sea demostrado en la generación de nuevos materiales como nanocompositos poliméricos [74–88]. Las propiedades de estos nanocompositos dependen de la estructura del polímero, grado de concentración o carga, dispersión y distribución del grafeno, además de la interfase entre el polímero y el nanomaterial [89].

Figura 17. Modelo Lerf y Klinowski para óxido de grafeno reducido rGO.

Sintetizar compositos polietileno/grafeno es todo un desafío hoy en día, debido a la dificultad para lograr la dispersión homogénea de la nanopartícula en la matriz polimérica. La elección del catalizador y la naturaleza del grafeno son claves para lograr un material con propiedades útiles. La idea de producir un nanocomposito es mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de un polímero pero más interesante, es lograr producir nanocompositos conductores o semiconductores para el caso de matrices poliméricas aislantes como son las poliolefinas.

Tradicionalmente, los nanocompositos han sido preparados mediante dos formas: (a) por solución, que consiste en dispersar el nanoreforzante en una solución de polímero y (b) por fusión de la matriz polimérica con un material deseado (rGO, arcilla, aerosol, etc) [74,90,91]. Industrialmente, la principal forma de obtener nanocompositos es por fusión de matriz polimérica, con la gran desventaja del alto costo en equipamiento específico para lograr fundir polímeros. Una nueva metodología desarrollada recientemente, es la polimerización *in situ* [67,92–97]; la cual permite una distribución uniforme del nanoreforzante, mayor que la lograda por fusión de matriz polimérica. Esta técnica se logra mediante la intercalación de un catalizador (Ziegler-Natta, metaloceno o post-metaloceno) en las capas de grafeno, seguido por la polimerización de la olefina (**Esquema 2**).

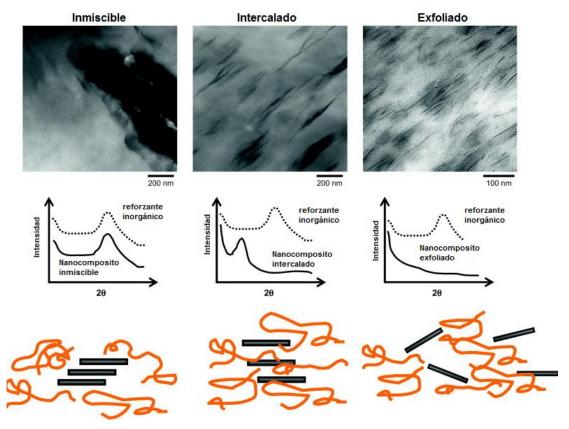


Esquema 2. Polimerización in situ para la obtención de nanocompositos.

Cuando se habla de nanocompositos es necesario adoptar una nomenclatura precisa debido a la variedad de términos que se pueden encontrar en la literatura. Comúnmente, se encuentran tres diferentes tipos de morfología: inmiscible, intercalado y miscible o exfoliado. Estas están ilustradas en el **Esquema 3**, junto con el correspondiente ejemplo de micrografía TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) y Difracción de Rayos-X en polvo (p-XRD) [98].

Para el tipo de morfología "inmiscible", no hay una interacción entre el reforzante inorgánico y la matriz polimérica, lo que da como resultado al caracterizar por difracción de rayos-X en polvo el mismo difractograma. Los nanocompositos intercalados presentan un buen grado de dispersión. En este caso, el

difractograma muestra un pequeño desplazamiento debido a la variación de la distancia interplanar. Para un nanocomposito completamente exfoliado, no hay presencia de picos de difracción dado que no hay un patrón regular que pueda ser detectado.



**Esquema 3**. Ilustración de los diferentes estados de dispersión de reforzantes inorgánicos en polímeros.

Galland y colaboradores, han trabajado desde el año 2010 en la homopolimerización de etileno, polipropileno y copolímeros poli(propileno-1-octeno) empleando grafito como carga reforzante mediante polimerización *in situ*, utilizando principalmente compuestos metalocénicos: *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y MAO como cocatalizador. En estos trabajos se ha encontrado que la dispersión es eficiente en todos los casos y las propiedades mecánicas encontradas en los materiales formados confirman el efecto reforzante del grafito, reflejado en su módulo de Young y en un aumento en la conductividad

eléctrica [95,99,100]. La distribución homogénea permitió un incremento en 7 órdenes de magnitud de la conductividad eléctrica, pasando de 10<sup>-11</sup> S m<sup>-1</sup> a 10<sup>-4</sup> S m<sup>-1</sup> con una carga de 8,4 % p/p. Por encima de esta cantidad de grafito o en general, sobre el límite de percolación, el nanocomposito se convierte en semiconductor. Dong y colaboradores en el año 2010 obtuvieron nanocompositos polipropileno/ óxido de grafeno vía polimerización *in situ* del tipo Ziegler-Natta obteniendo una conductividad eléctrica de 0,3 S m<sup>-1</sup> a 4,9 % p/p [67].

CAPÍTULO II 2. Hipótesis y objetivos

#### 2.1 Hipótesis de trabajo.

La síntesis de nuevos complejos  $\alpha$ -diiminas,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminatos y  $\alpha$ -iminocarboxamidinatos de níquel con sustituyentes voluminosos derivados de terfenil anilinas y que además presenten una funcionalidad básica en la estructura del ligando, permitirá la heterogenización de estos complejos sobre rGO modificado con tris(pentafluorofenil)borano. El sitio rGO-O-B(C $_6F_5$ ) $_2$  será capaz de activar remotamente estos sistemas hacia la polimerización de etileno para formar nanocompositos polietileno/rGO.

#### 2.2 Objetivo General

Sintetizar nanocompositos polietileno/rGO altamente dispersos en la matriz polimérica con propiedades semiconductoras vía polimerización *in situ* utilizando nuevos complejos  $\alpha$ -diiminas,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminatos y  $\alpha$ -iminocarboxamidinatos de níquel soportados sobre rGO modificado con ácidos de Lewis.

#### 2.3 Objetivos Específicos

- **1.** Sintetizar y caracterizar ligandos  $\alpha$ -diiminas,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminas y  $\alpha$ -iminocarboxamidas.
- **2.** Sintetizar y caracterizar complejos  $\alpha$ -diiminas,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminatos y  $\alpha$ -iminocarboxamidinatos de níquel.
- 3. Estudiar la capacidad de los complejos  $\alpha$ -diiminas,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminatos y  $\alpha$ -iminocarboxamidinatos de níquel para polimerizar etileno en fase homogénea.
- **4.** Sintetizar y caracterizar de óxido de grafeno reducido modificado con ácidos de Lewis. Estudiar la capacidad para activar remotamente al centro metálico.
- **5.** Soportar y caracterizar complejos de níquel sobre rGO modificado con ácidos de Lewis.
- **6.** Sintetizar nanocompositos polietileno/rGO.
- 7. Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompositos sintetizados.
- **8.** Estudiar la morfología de los nanocompositos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica y su dispersión mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

CAPÍTULO III 3. Sección experimental

#### 3.1 Materiales y métodos

Los ligandos fueron sintetizados utilizando técnicas de Schlenk, solventes anhidros y atmósfera de nitrógeno. Para la síntesis de complejos y aducto se trabajó en cámara seca MBRAUN *Glove box*, single unit system modelo 07-283, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando solventes anhidros.

Para la obtención de solventes secos, se siguieron metodologías reportadas para su tratamiento, se adicionó sodio y benzofenona y se colocó a reflujo en ambiente de nitrógeno durante al menos 12 horas; o hasta que el solvente se torne azul, luego se procede a destilar. Para solventes como diclorometano, el proceso de secado se realiza con CaH<sub>2</sub>. Se secaron y utilizaron los siguientes solventes.

- Tolueno
- Tetrahidrofurano (THF)
- n-Hexano
- n-Pentano
- Diclorometano

Para la síntesis de los ligandos, complejos y aducto se utilizaron los siguientes reactivos de procedencia comercial:

- 2,6-Dibromoanilina, (98 %, P<sub>M</sub> 250,92, AK Scientific).
- Ácido 3,5-bis(trifluoromemetil)fenilborónico, (98 %, P<sub>M</sub> 257,93, AK Scientific).
- Tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0), (98 %, P<sub>M</sub> 1155,56, AK Scientific).
- 2,6-Diisopropilanilina, (90 % tech., P<sub>M</sub> 177,29, Aldrich).
- Fenol, (P<sub>M</sub> 94,11, Merck)
- Tris(pentafluorofenil)borano, (99 %, Aldrich).
- Ácido pirúvico, (95 %, P<sub>M</sub> 88,06, Aldrich).
- Cloruro de oxalilo, (98 %, P<sub>M</sub> 126,93. Aldrich).
- 2,4-Pentanodiona, (99 %, P<sub>M</sub>100,12, Aldrich).
- Cianuro de p-toluensulfonilo, (95 % tech., P<sub>M</sub> 181,21, Aldrich).
- Bis(1,5-ciclooctadiene)nicquel (0), (P<sub>M</sub> 275,06, Aldrich).
- Acido p-toluensulfónico (98 % tech., P<sub>M</sub> 190,22, Aldrich).
- n-Butillitio, (2,6 M en hexano, P<sub>M</sub> 64,06, Aldrich).

#### 3.2 Caracterización de los compuestos

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas e instrumentos:

- RMN en solución: Bruker Advance 400. (<sup>1</sup>H: 400 MHz, <sup>13</sup>C: 100 MHz, <sup>31</sup>P: 160 MHz, <sup>19</sup>F 470 MHz y <sup>11</sup>B 160 MHz). Asignaciones extra fueron llevadas a cabo con experimentos 2D.
- RMN en estado sólido: Los experimentos de RMN de <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F MAS RMN se llevaron a cabo a 11,74 T (500 MHz) en un Bruker Avance III HD spectrometer operando a una frecuencia de Larmor de 160,46, 125,76 y 470,49 MHz respectivamente. Un rotor sincronizado con un pulso de frecuencia eco ( $\pi/2$  -  $\tau$  - $\pi$  - acq.), donde  $\tau$ = 1/ $\nu$ r (frecuencia de giro), fue usado para adquirir los espectros <sup>11</sup>B y <sup>19</sup>F MAS RMN con una sonda de 2,5 mm a una velocidad de giro de 30 kHz con un ancho de pulso de 2,6 µs y 1,75 μs, pulso de decaimiento de 2s y 5s., respectivamente. Los desplazamientos químicos de <sup>11</sup>B están dados relativos a BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O, usando como referencia secundaria H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,1M a 18,8 ppm. Se realizaron blancos con los mismos parámetros en el rotor vacío, los cuales fueron restado del espectro de las muestras. Los desplazamientos químicos de <sup>19</sup>F están dados relativos a CCI<sub>3</sub>F, usando como referencia secundaria LiF a -204 ppm. Se utilizaron experimentos de pulso único para adquirir los espectros de <sup>13</sup>C MAS RMN con 4 μs de pulso y pulso de decaimiento de 10 s a una velocidad de giro de 30 kHz en una sonda de 2,5 mm. Los espectros fueron referenciados a TMS, 0 ppm.
- XPS: Los análisis fueron realizados en PHI 5000 VersaProbe II XPS system from Physical Electronics, con una presión de aproximadamente 2×10<sup>-9</sup> torr. Las muestras en estado polvo fueron colocados en un portamuestra de acero inoxidable. Los espectros fueron adquiridos usando una fuente de radiación Al Kα (hu = 1486,6 eV), 100 μm ancho, 25 W, con una corriente Ar+ y una fuente de neutralización eléctrica, en un modo de análisis de

transmisión fija. Los espectros fueron adquiridos en el rango 0 eV ≤ energía de enlace ≤ 1400 eV, a 1,0 eV, con un paso de energía de 117,4 eV y 0,5 s por punto en el tiempo de adquisición total. Las regiones correspondientes a; Si2p, P2p, F1s, O1s y C1s también fueron adquiridas en los rangos descritos anteriormente, a 0,2 eV, con un paso de energía de 23,5 eV y 6 s por punto en el tiempo de adquisición total para P2p, y 3 s por punto en el tiempo de adquisición total para las otras regiones. *Shirley background subtraction* y correlación de los picos asimétricos para todos los espectros fue llevada a cabo usando Multipack software from Physical Electronics. Las áreas normalizadas de cada región fueron usadas para determinar la concentración relativa (% at.).

- FT-IR: Los espectros de infrarrojo fueron realizados en un espectrofotómetro IR tracer-100 Shimadzu, usando KBr anhidro como dispersante.
- Los análisis de rayos X de monocristal, fueron realizados en un difractómetro Nonius Kappa CCD equipado con un ánodo generador rotatorio. Los programas usados para la recolección de datos fueron COLLECT (Nonius B. V., 1998), reducción de datos Denzo-SMN (Z. Otwinoski, W. Minor, Methods in Enzimology, 1997, 276, 307-326), absortion correction Denzo (Z. Otwinoski, D. Borek, W. Majewski, W. Minor, Acta Cryst. 2003, A59, 229-234), y el programa SMART para la recolección de datos y determinar los parámetros de celda unitaria. Los datos obtenidos fueron procesados utilizando los programas SAINT y SADABS para obtener el archivo de datos de reflexiones. Cálculos posteriores fueron realizados empleados métodos directos y refinados en F² empleando métodos de mínimos cuadrados de matriz completa.
- Los polímeros fueron caracterizados mediante RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C siguiendo las metodologías descritas para la determinación del peso molecular (M<sub>n</sub>) y distribución de ramificaciones [101,102]. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C fueron obtenidos a 40 °C utilizando benceno deuterado como solvente. Los

desplazamientos químicos fueron referenciados internamente a partir de la resonancia más intensa correspondiente a los carbonos CH<sub>2</sub> a 30 ppm. Los espectros fueron tomados con un ángulo de 74 °, tiempo de adquisición de 1,5 s y un decaimiento de 4,0 s. Bajo estas condiciones, los espectros son 90 % cuantitativos.

- Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron adquiridos en un calorímetro Perkin-Elmer DSC 7 a una velocidad de calentamiento 10 °C min<sup>-1</sup> en el rango de temperatura de 20-200 °C usando 5-10 mg de muestra. Las temperaturas de fusión reportadas fueron obtenidas a partir de la segunda curva de calentamiento.
- Las fases cristalinas de rGO, polímeros y nanocompositos fueron determinadas utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance, operado con los siguientes parámetros: radiación Cu K $\alpha$  de 40 mA, 40 kV, K $_\lambda$  = 0,15418 nm, rango 2 $\theta$  = 5 30 $^\circ$ , cada barrido fue de 0,005 $^\circ$  con un tiempo de 3 s. Las muestras fueron soportadas sobre un sustrato de silicio (MTI Corp.).
- Imágenes TEM de alta resolución fueron adquiridas en un microscopio electrónico de transmisión JEM-3010, 300 kV con una fuente de electrones LaB<sub>6</sub> (Nanomaterial center, Argonne National Laboratory, Illinois, USA). Cada muestra fue dispersa en decalina. Una gota de la suspensión fue depositada en una "grid" de cobre y secada bajo la luz de la lámpara por 15 minutos.

#### 3.3 Síntesis de ligandos

#### 3.3.1 Síntesis de 4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pentan-2-ona (L<sub>1</sub>).

A una solución de benceno (30 mL) y 0,2 g (1,92 mmol) de 2,4-pentanodiona, se adicionó 2,6-diaril-anilina (0,5 g, 0,96 mmol) [46], seguido por ácido *p*-toluensulfónico como catalizador (**Esquema 4**). La reacción fue reflujada por un día a 110 °C. El solvente fue removido mediante vacío, formándose un sólido de color amarillo, el cual fue disuelto en n-hexano caliente y filtrado. Después de purificar mediante recristalización, se obtuvo un sólido de color amarillo pálido en 78 % de rendimiento.

$$F_3C$$
 $CF_3$ 
 $CF_3$ 

Esquema 4. Síntesis de L<sub>1</sub>.

**RMN** <sup>1</sup>**H** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 12,58 (s, 1H, NH), 7,70 (s, 2H, H<sub>14</sub>), 7,66 (s, 4H, H<sub>11</sub>), 6,98 (t, JHH = 7,68 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 6,86 (d, JHH = 7,68 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 4,53 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 1,82 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 0,69 (s, 3H, H<sub>1</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>**C**{<sup>1</sup>**H**} (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 196,9 (C<sub>4</sub>), 158,9 (C<sub>2</sub>), 141,0 (C<sub>6</sub>), 137,9 (C<sub>7</sub>), 134,8 (C<sub>10</sub>), 132,0 (q,  $J_{CF}$  = 33,4 Hz, C<sub>12</sub>), 131,0 (C<sub>8</sub>), 129,7 (C<sub>11</sub>), 128,1 (C<sub>9</sub>), 123,8 (q,  $J_{CF}$  = 222,6 Hz, C<sub>13</sub>), 121,4 (C<sub>14</sub>), 97,9 (C<sub>3</sub>), 28,4 (C<sub>5</sub>), 18,3 (C<sub>1</sub>).

**DEPT** (100 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$ / ppm = 131,0 ( $C_8$ ), 129,7 ( $C_{11}$ ), 128,1 ( $C_9$ ), 121,4 ( $C_{14}$ ), 97,9 ( $C_3$ ), 28,4 ( $C_5$ ), 18,3 ( $C_1$ ).

**COSY** (400 MHz / 400 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (<sup>1</sup>H) /  $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 6,98 / 6,85 (H<sub>9</sub> / H<sub>8</sub>).

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC (400 MHz / 100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  (<sup>1</sup>H)/  $\delta$  (<sup>13</sup>C) = 7,70 / 121,4 (H<sub>14</sub> / C<sub>14</sub>), 7,66 / 129,7 (H<sub>11</sub> / C<sub>11</sub>), 6,98 / 128,3 (H<sub>9</sub> / C<sub>9</sub>), 6,85 / 131,0 (H<sub>8</sub> / C<sub>8</sub>), 4,53 / 97,9 (H<sub>3</sub> / C<sub>3</sub>), 1,82 / 28,4 (H<sub>5</sub> / C<sub>5</sub>), 0,69 / 18,3 (H<sub>1</sub> / C<sub>1</sub>).

**RMN** <sup>19</sup>**F** (470 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$ / ppm = s, -62,6.

## 3.3.2 Síntesis de 2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]butironitrilo (L<sub>2</sub>).

A una solución de (L<sub>1</sub>) (0,94 g, 1,57 mmol) en THF at -78 °C, se adicionó gota a gota, vía jeringa *n*-BuLi (1,25 mL, 1,6 M, 1,9 mmol). La reacción fue agitada a temperatura ambiente por dos horas para obtener la sal de litio. La solución resultante de color amarillo fue nuevamente enfriada a -78 °C y se introdujo cianuro de *p*-toluensulfonilo (0,31 g, 1,72 mmol) en THF (**Esquema 5**). La mezcla de reacción fue nuevamente agitada por 2 horas a temperatura ambiente. Luego, el solvente fue evaporado mediante vacío, el sólido disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavado dos veces con *brine*, la fase orgánica colectada fue secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. La purificación se llevó a cabo en *n*-hexano, añadiendo cinco gotas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Después de 12 horas en el refrigerador, se obtuvo cristales de color amarillo en un 60 % de rendimiento.

$$\begin{array}{c} \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{Disciplify and the p-toluensulfonilo} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{Disciplify and the p-toluensulfonilo} \\ \text{THF} \\ \text{-78 °C} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{F}_{3}\text{C} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{THF} \\ \text{-78 °C} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{Ho} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{F}_{3}\text{C} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{F}_{3}\text{C} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{4} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{N} \\ \text{CF}_{5} \\ \text{CF}$$

Esquema 5. Síntesis de L2.

**RMN** <sup>1</sup>**H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 13,45 (s, 1H, NH), 7,93 (s, 2H, H<sub>14</sub>), 7,82 (s, 4H, H<sub>11</sub>), 7,70 (t, 1H, H<sub>9</sub>), 7,62 (d,  $J_{HH}$  = 7,68 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 2,25 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 1,59 (s, 3H, H<sub>1</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>**C**{<sup>1</sup>**H**} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 197,4 (C<sub>4</sub>), 169,1 (C<sub>2</sub>), 139,5 (C<sub>6</sub>), 138,0 (C<sub>7</sub>), 132,5 (q,  $J_{CF}$  = 33,4 Hz, C<sub>12</sub>), 132,2 (C<sub>10</sub>), 131,6 (C<sub>8</sub>), 130,2 (C<sub>9</sub>), 129,3 (C<sub>11</sub>), 122,9 (q,  $J_{CF}$  = 222,6 Hz, C<sub>13</sub>), 122,2 (C<sub>14</sub>), 119,1 (C<sub>15</sub>), 85,2 (C<sub>3</sub>), 28,0 (C<sub>5</sub>), 18,5 (C<sub>1</sub>).

**DEPT** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 131,6 (C<sub>8</sub>), 130,2 (C<sub>9</sub>), 129,3 (C<sub>11</sub>), 122,2 (C<sub>14</sub>), 85,2 (C<sub>3</sub>), 28,0 (C<sub>5</sub>), 18,5 (C<sub>1</sub>).

**COSY** (400 MHz / 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  (<sup>1</sup>H) /  $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 7,70 / 7,62 (H<sub>9</sub> / H<sub>8</sub>). <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC (400 MHz / 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  (<sup>1</sup>H)/  $\delta$  (<sup>13</sup>C) = 7,93 / 122,2 (H<sub>14</sub> / C<sub>14</sub>), 7,82 / 129,3 (H<sub>11</sub> / C<sub>11</sub>), 7,70 / 130,2 (H<sub>9</sub> / C<sub>9</sub>), 7,62 / 131,6 (H<sub>8</sub> / C<sub>8</sub>), 2,25 / 28,0 (H<sub>5</sub> / C<sub>5</sub>), 1,59 / 18,5 (H<sub>1</sub> / C<sub>1</sub>).

**RMN** <sup>19</sup>**F** (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K):  $\delta$ / ppm = s, -63,0.

IR (KBr):  $v/cm^{-1} = 2200$ 

### 3.3.3 Síntesis de 3-ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pent-2-en-2-olato de potasio (L<sub>3</sub>).

2-Acetill-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]butironitrilo (0,40 g, 0,63 mmol) y KH (0,28 g, 0,69 mmol) fueron agitados en THF por dos horas (**Esquema 6**). La suspensión de color verde pálido fue filtrada a través de celita y el solvente fue removido mediante vacío. Un sólido de color amarillo fue aislado en 97% de rendimiento.

Esquema 6. Síntesis de L<sub>3</sub>.

**RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 8,12 (s, 4H, H<sub>11</sub>), 7,79 (s, 2H, H<sub>14</sub>), 7,38 (d,  $J_{HH}$  = 7,6 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7,12 (t, 1H, H<sub>9</sub>), 2,23 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 1,36 (s, 3H, H<sub>1</sub>). **RMN** <sup>19</sup>F (470 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 298K):  $\delta$ / ppm = s, -63,4.

#### 3.4 Síntesis de complejos de Ni

# 3.4.1 Síntesis de [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino)propanamidato-K<sup>2</sup>N,O] (η<sup>1</sup>-bencil)(trimetilfosfina)niquel (II) (1).

Siguiendo un procedimiento reportado en la literatura [35], se logró la obtención de **1** en un 85 % de rendimiento (**Esquema 7**).

$$\frac{\text{Ni}(\eta^{1}-\text{CH}_{2}\text{Ph})\text{Cl}(\text{PMe}_{3})_{2}}{\text{Tolueno}}$$

$$\frac{\text{Ni}(\eta^{1}-\text{CH}_{2}\text{Ph})\text{Cl}(\text{PMe}_{3})_{2}}{\text{Tolueno}}$$

$$\frac{\text{Ni}(\eta^{1}-\text{CH}_{2}\text{Ph})\text{Cl}(\text{PMe}_{3})_{2}}{\text{Tolueno}}$$

Esquema 7. Síntesis de 1.

**RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 7,50 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 7,28 (d,  $J_{HH}$  = 8,0 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 7,16 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 7,04 - 6,90 (m, 3H, H<sub>9-10</sub>), 3,66 (sept,  $J_{HH}$  = 6,8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 3,47 (sept,  $J_{HH}$  = 6,8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>) 2,19 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 1,44 (br, 12H, H<sub>3</sub>), 1,29 (d, 6H, H<sub>3</sub>), 1,12 (d, 6H, H<sub>3</sub>), 1,07 (br, 2H, H<sub>7</sub>), 0,44 (d, 9H, H<sub>6</sub>).

**RMN** <sup>31</sup>**P**{<sup>1</sup>**H**} (161 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$ / ppm = s, -10,0.

# 3.4.2 Síntesis de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]-butironitrilo- $K^2$ N,O] ( $\eta^1$ -bencil)(trimetilfosfina)niquel (II) (2).

3-Ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pent-2-en-2-olato de potasio (250 mg, 0,53 mmol) en 2 mL de THF fue adicionado a una solución de Ni(n¹-CH₂Ph)Cl(PMe₃) (175 mg, 0,42 mmol) en THF a -78 °C. Una vez que la mezcla alcanzó temperatura ambiente, se dejó agitar por dos horas. La solución de color

rojo fue filtrada sobre celita y el solvente se redujo mediante vacío, para luego agregar unas gotas de *n*-pentano, recristalizando a -35 °C. Finalmente, se obtuvo un sólido de color morado en 80% de rendimiento.

$$\begin{array}{c} \text{CF}_{3} \\ \text{Ph} = \begin{array}{c} 18 \\ 18a \\ 18b \\ 18c \\ \text{18c} \\ \text{18c$$

Esquema 8. Síntesis de 2.

**RMN** <sup>1</sup>**H** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 7,97 (s, 4H, H<sub>11</sub>), 7,78 (s, 2H, H<sub>14</sub>), 7,52 (d,  $J_{HH}$  = 7,2 Hz, 2H, H<sub>18a</sub>), 6,99 (t, 2H, H<sub>9</sub>-H<sub>18c</sub>), 6,94-6,81 (m, 3H, H<sub>8</sub>-H<sub>18b</sub>), 1,90 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 1,54 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 0,51 (br, 2H, H<sub>16</sub>), 0,25 (d,  $J_{HP}$  = 10 Hz, 9H, H<sub>18</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>**C**{<sup>1</sup>**H**} (100 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$ / ppm = 186,3 (C<sub>4</sub>), 167,6 (C<sub>2</sub>), 148, 5 (C<sub>18</sub>) 146,8 (C<sub>6</sub>), 142,1 (C<sub>7</sub>), 133,6 (C<sub>10</sub>), 132,0 (q,  $J_{CF}$  = 33,4 Hz, C<sub>12</sub>), 131,3 (C<sub>8</sub>), 130,1 (C<sub>11</sub>), 129,5 (C<sub>18a</sub>), 126,7 (C<sub>18b</sub>), 124,5 (C<sub>18c</sub>), 123,9 (q,  $J_{CF}$  = 274,3 Hz, C<sub>13</sub>), 121,4 (C<sub>14</sub>), 119,9 (C<sub>15</sub>), 87,5 (C<sub>3</sub>), 26,4 (C<sub>5</sub>), 24,4 (C<sub>1</sub>), 11,3 (d,  $J_{CP}$  = 27,4 Hz, C<sub>16</sub>), 8,8 (d,  $J_{CP}$  = 35,8 Hz C<sub>18</sub>).

**DEPT** (100 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$ / ppm = 131,3 ( $C_8$ ), 130,1 ( $C_{11}$ ), 129,5 ( $C_{18a}$ ), 128,15 ( $C_9$ ), 126,7 ( $C_{18b}$ ), 124,5 ( $C_{18c}$ ), 129,2 ( $C_8$ ), 121,1 ( $C_{14}$ ), 26,4 ( $C_5$ ), 24,4 ( $C_1$ ), 11,3 ( $C_{16}$ ), 8,8 ( $C_{18}$ ).

**COSY** (400 MHz / 400 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (<sup>1</sup>H) /  $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 7,52 / 6,99 (H<sub>9</sub> / H<sub>8</sub>). <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC (400 MHz / 100 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (<sup>1</sup>H)/  $\delta$  (<sup>13</sup>C) = 7,97 / 130,1 (H<sub>11</sub> / C<sub>11</sub>), 7,78 / 121,1 (H<sub>14</sub> / C<sub>14</sub>), 7,52 / 129,5 (H<sub>18a</sub> / C<sub>18a</sub>), 6,99 / 128,1 (H<sub>9</sub> / C<sub>9</sub>), 6,99 / 124,5 (H<sub>18c</sub> / C<sub>18c</sub>), 6,94-6,81 / 131,3-126,7 (H<sub>8-18b</sub> / C<sub>8-18b</sub>), 1,90 / 26,4 (H<sub>5</sub> / C<sub>5</sub>), 1,54 / 24,4 (H<sub>1</sub> / C<sub>1</sub>), 0,51 / 8,8 (H<sub>16</sub> / C<sub>16</sub>), 0,25 / 11,3 (H<sub>17</sub> / C<sub>17</sub>).

**RMN** <sup>19</sup>**F** (470 MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta$ / ppm = s, -62,3.

**RMN** <sup>31</sup>**P**{<sup>1</sup>**H**} (161 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = s, -13,7. **IR (KBr):** v/cm<sup>-1</sup> = 2200

#### 3.5 Síntesis de aducto de Ni

# 3.5.1 Síntesis de [3-ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pent-2-en-2-olato] tris(pentafluorofenil)borato-K<sup>2</sup> N,O] (n<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>Ph)Ni (3).

Se adicionaron 2,1 equivalentes de  $B(C_6F_5)_3$  (135 mg, 0,44 mmol) a una disolución (2) (100 mg, 0,12 mmol). La mezcla de reacción fue agitada por una hora y luego fue filtrada sobre celita para eliminar el sólido  $Me_3P-B(C_6F_5)_3$ . El solvente fue evaporado mediante vacío y se obtuvo un sólido de color rojo en 90% de rendimiento.

$$F_{3}C$$

$$Ph = 18c$$

$$18 16$$

$$18b 18a$$

$$Ph = 18c$$

$$18b 18a$$

$$F_{3}C$$

$$F_{4}C$$

$$F_{5}C$$

$$F_$$

Esquema 9. Síntesis de 3.

**RMN** <sup>1</sup>**H** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 7,97 (s, 4H, H<sub>11</sub>), 7,82 (s, 2H, H<sub>14</sub>), 7,27 (t, 1H, H<sub>9</sub>), 7,01-6,70 (m, 4H, H<sub>8</sub>-H<sub>18b-18c</sub>), 6,34 (d, 2H,  $J_{HH}$ = 6,3 Hz H<sub>18a</sub>), 1,41 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 1,07 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 0,44 (br, 2H, H<sub>16</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>**C**{<sup>1</sup>**H**} (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$ / ppm = 190,9 (C<sub>4</sub>), 167,5 (C<sub>2</sub>), 149,5 (*m*-CF), 148,2 (*o*-CF), 147,2 (*p*-CF) 140,7 (C<sub>6</sub>), 138,8 (C<sub>7</sub>), 135,2 (C<sub>18b</sub>), 132,4 (q, *J*<sub>CF</sub> = 33,4 Hz, C<sub>12</sub>), 131,2 (C<sub>11</sub>), 129,8 (C<sub>9</sub>), 127,3 (C<sub>18c</sub>), 122,3 (C<sub>13</sub>), 121,8 (C<sub>14</sub>), 109,2 (C<sub>18a</sub>), 80,7 (C<sub>3</sub>), 29,7 (C<sub>16</sub>), 26,4 (C<sub>5</sub>), 20,6 (C<sub>1</sub>).

**DEPT** (100 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$ / ppm = 135,2 ( $C_{18b}$ ), 131,2 ( $C_{11}$ ), 128,4 ( $C_8$ ), 129,8 ( $C_9$ ), 127,3 ( $C_{18c}$ ), 121,8 ( $C_{14}$ ), 109,2 ( $C_{18a}$ ), 29,7 ( $C_{16}$ ), 26,4 ( $C_5$ ), 20,6 ( $C_1$ ).

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC (400 MHz / 100 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K): δ (<sup>1</sup>H)/ δ (<sup>13</sup>C) = 7,97 / 131,2 (H<sub>11</sub> / C<sub>11</sub>), 7,82 / 121,8 (H<sub>14</sub> / C<sub>14</sub>), 7,27 / 129,8 (H<sub>9</sub> / C<sub>9</sub>), 7,01-6,70 / 128,4, 135,2, 127,3 (H<sub>8-18b-18c</sub> / C<sub>8-18b-18c</sub>), 6,34 / 109,2 (H<sub>18a</sub> / C<sub>18a</sub>), 1,41 / 26,4 (H<sub>5</sub> / C<sub>5</sub>), 1,07 / 20,6 (H<sub>1</sub> / C<sub>1</sub>), 0,44 / 29,3 (H<sub>16</sub> / C<sub>16</sub>).

**RMN** <sup>19</sup>**F** (470 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$ / ppm = -62,8 (CF<sub>3</sub>), -134,6 (*o*, 6F), -158,2 (*p*, 3F), -163,6 (*m*, 6F).

**RMN** <sup>11</sup>**B** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$ / ppm = br, -10,2.

**IR (KBr):**  $v/cm^{-1} = 2272$ 

### 3.6 Modificación de óxido de grafeno reducido con ácido de Lewis (rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>).

La reacción entre rGO y  $B(C_6F_5)_3$  se realizó en un matraz Schlenk utilizando tolueno como disolvente. La suspensión se sonicó por 2 horas en un baño termoregulado a 30 °C, seguido de reflujo por 12 horas. El sólido se separó mediante centrifugación y finalmente, fue lavado cuatro veces con tolueno o hasta obtener una solución incolora. El material obtenido fue almacenado bajo atmósfera de nitrógeno.

Para todas las reacciones, se mantuvieron constantes las cantidades de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (30 mg, 0,06 mmol), variando sólo la proporción de rGO (10-20-50 y 100 mg).

#### 3.7 Heterogenización de complejos de Ni.

La inmovilización de los complejos **1** y **2** se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo una relación constante entre boro y níquel (B / Ni = 6,5) para todas las cantidades de rGO utilizadas. La metodología común para soportar estos complejos se describe a continuación.

A una suspensión de rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en tolueno, se adicionó una solución de complejo disuelta en el mismo solvente. La reacción se sonicó por 8 horas en un baño termoregulado a 40 °C. Luego se separó el sólido del sobrenadante mediante centrifugación, lavando este último tres veces con tolueno. El sólido de color negro fue secado mediante vacío y almacenado bajo atmósfera de nitrógeno. De esta manera se obtuvieron los catalizadores soportados rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni y rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Nic<sub>N</sub>, respectivamente.

#### 3.8 Polimerización de etileno en fase homogénea.

La reactividad de los compuestos **1**, **2** y **3** hacia la polimerización de etileno se realizó en un reactor autoclave Parr de 100 mL, con tolueno como solvente y utilizando B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> como cocatalizador. Tanto los compuestos como el cocatalizador son adicionados al reactor al interior de la cámara seca. Las reacciones se realizaron a temperaturas entre 20-60 °C, presión de 100-200 psi durante 15 o 30 minutos con agitación constante de 1000 rpm. Las reacciones se detienen cerrando la válvula de etileno y desactivando el catalizador con acetona. El polímero obtenido es filtrado, lavado y secado por 12 horas.

#### 3.9 Síntesis de nanocompositos mediante polimerización in situ.

Los estudios de reactividad de los sistemas rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni y rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni<sub>CN</sub> hacia la polimerización de etileno se realizaron en un reactor autoclave marca Parr de 100 mL, usando tolueno como solvente. Las reacciones se desarrollaron a temperaturas entre 20-60 °C, presión de 100-200 psi durante 15 y 30 minutos con agitación constante de 1000 rpm. Las reacciones se detienen cerrando la válvula de etileno y desactivando el catalizador con acetona. Los nanocompositos obtenidos fueron filtrados, lavados y secados por 12 horas.

CAPÍTULO IV

4. Resultados y discusiones

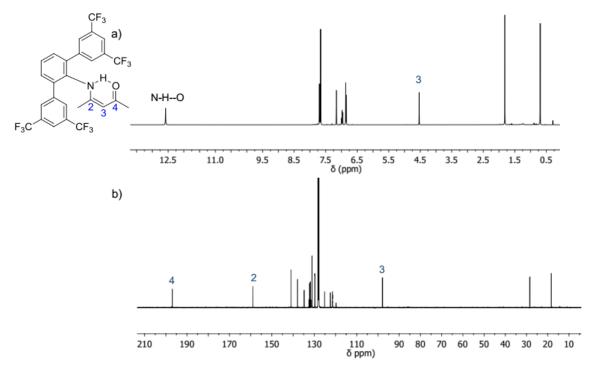
#### 4.1 Síntesis de ligandos.

El **Esquema 10** muestra la ruta sintética para la obtención de los ligandos del tipo β-cetoimina (**L**<sub>1</sub>) y α-ciano-β-cetoimina (**L**<sub>2</sub>). La secuencia de reacción comienza con la condensación entre 2,6-bis[3,5-di(trifluorometil)fenil]anilina con acetilacetona a reflujo, utilizando ácido *p*-toluensulfónico como catalizador y benceno como solvente. El producto **L**<sub>1</sub> fue purificado mediante recristalización en *n*-hexano con un rendimiento del 78%. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H se observa una señal de resonancia a 12,5 ppm, indicativo de un hidrógeno fuertemente ácido. Mientras que el protón vinílico, congruente con la forma ceto/amina se encuentra a 4,5 ppm (**Figura 18a**).

**Esquema 10.** Ruta sintética para el ligando 2-acetil-3-[2,6-(3,5-ditrifluorometilfenilimino)]butironitrilo (**L**<sub>2</sub>).

i) H+, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; ii) n-BuLi, cianuro de p-toluensulfonilo.

Por otro lado, en el espectro de RMN <sup>13</sup>C de **L**<sub>1</sub> se encuentran las señales características de los grupos carbonilo, imínico y vinílico a 196,9, 158,9 y 98,9 ppm, respectivamente (**Figura 18b**). Adicionalmente, los grupos CF<sub>3</sub> se evidencian como una única señal de resonancia a -62,7 ppm en el espectro de RMN <sup>19</sup>F. Los datos espectroscópicos son congruentes con la estructura esperada para **L**<sub>1</sub>.



**Figura 18**. Espectros de RMN a) <sup>1</sup>H y b) <sup>13</sup>C de 4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pentan-2-ona (**L**<sub>1</sub>) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

La incorporación selectiva del grupo nitrilo en la posición  $\alpha$  de  $L_1$  para formar el ligando  $L_2$ , fue llevada a cabo siguiendo metodologías reportadas para sistemas similares, como se describe en el **Esquema 10** [38,103]. La funcionalización procede vía deprotonación del ligando  $L_1$  con n-butillitio, formando la sal respectiva y, seguido por la reacción *in situ* con cianuro de p-toluensulfonilo. Luego de purificar mediante recristalización en n-hexano, se logró obtener un sólido de color amarillo en un 60 % de rendimiento.

La caracterización de L<sub>2</sub> mediante RMN <sup>1</sup>H muestra la desaparición del protón vinílico (4,5 ppm) encontrado en L<sub>1</sub>, indicativo de la incorporación del grupo nitrilo en el carbono α de L<sub>2</sub>. Por otro lado, en el espectro de RMN <sup>13</sup>C se observó una señal de resonancia a 118,9 ppm, cuyo desplazamiento químico corresponde al grupo nitrilo. La incorporación del grupo nitrilo también fue comprobada mediante FT-IR, donde se encuentra una banda *stretching* a 2203 cm<sup>-1</sup> característica para

el grupo CN. Los grupos CF<sub>3</sub> presentes en **L**<sub>2</sub> muestran una única señal de resonancia a -63,0 ppm en el espectro de RMN <sup>19</sup>F. De esta manera el análisis de RMN y FT-IR comprueban la obtención de **L**<sub>2</sub>.

Por otra parte, se logró obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal para L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> (**Figura 19a, b**), los cuales confirman de manera inequívoca las estructuras propuestas tanto para L<sub>1</sub>, como para L<sub>2</sub>. Debido a la similitud de las estructuras, se discutirá sólo la estructura cristalina de L<sub>2</sub> (para detalles cristalográficos de L<sub>1</sub>, ver Anexos).

La estructura cristalina para **L**<sub>2</sub> (**Figura 19b**) es consistente con la forma ceto/amina, donde el esqueleto cetoenamina tiene una geometría plana en forma de "U" donde el vector N-H está orientado hacia el interior de la estructura, lo que favorece la formación del puente de hidrógeno con el átomo de oxígeno (*d*<sub>H-O(1)</sub> = 1,98 Å). Igualmente, se aprecia que los anillos aromáticos N-terfenilanilina se encuentran en posición perpendicular al plano central de la estructura donde el fragmento correspondiente a C(3)-C(6)-N(2) es prácticamente lineal y no presenta interacción con otros átomos. Esto confirma de manera inequívoca la identidad del ligando **L**<sub>2</sub> (Para valores de refinamiento, distancias de enlace y ángulos de enlace, revisar Anexos).

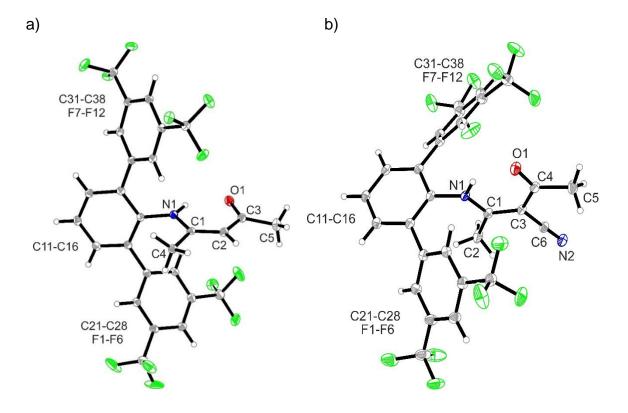


Figura 19. Estructura molecular a) L<sub>1</sub> y b) L<sub>2</sub>.

Finalmente, y como es necesario para la posterior síntesis de complejo de níquel. Se realizó la reacción de deprotonación del ligando L<sub>2</sub> utilizando KH y THF como solvente (**Figura 20**). El espectro de RMN <sup>1</sup>H muestra la desaparición del protón ácido ubicado a 13,45 ppm (L<sub>2</sub>), junto con una única señal de resonancia para el grupo CF<sub>3</sub>, confirmando la obtención de la sal de potasio L<sub>3</sub>.

$$CF_3$$
 $CF_3$ 
 $CF_3$ 

Figura 20. Síntesis de L<sub>3</sub>.

#### 4.2 Síntesis de complejos y aducto de Ni.

## 4.2.1 Síntesis de [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino) propanamidato-K<sup>2</sup>N,O] (η<sup>1</sup>-bencil)(trimetilfosfina)níquel (II) (1).

Hay dos componentes cruciales en la preparación de un pre-catalizador o catalizador. El primero es el ligando, el cual debe estar deprotonado y segundo, el precursor metálico utilizado. El término precursor metálico es comúnmente aplicado a una gran variedad de compuestos organometálicos simples, los cuales sirven como una fuente de metales en síntesis organometálica [34].

El precursor de níquel Ni( $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>Ph)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ha sido ampliamente utilizado en la preparación de pre-catalizadores o catalizadores para polimerización de olefinas. Esto debido a que contiene el ligando fosfina (PMe<sub>3</sub>), el cual puede ser fácilmente removido por un ligando bidentado anionico (reacción de transmetalación) [104]. La **Figura 21** muestra la reacción entre la sal del potasio del ligando  $\alpha$ -iminocarboxamida y el precursor metálico Ni( $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>Ph)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, según el procedimiento reportado por Bazan y colaboradores [35]. El complejo 1 se obtuvo en un 85 % de rendimiento y la caracterización mediante RMN <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P concuerda con la información reportada (**Figura 22**).

$$\frac{\text{Ni}(\eta^{1}\text{-CH}_{2}\text{Ph})\text{CI}(\text{PMe}_{3})_{2}}{\text{Tolueno}}$$

Figura 21. Síntesis de 1

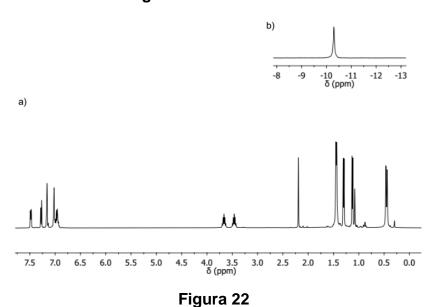


Figura 22. Espectros de RMN a) <sup>1</sup>H y b) <sup>31</sup>P de 1 en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

En polimerización de olefinas se utilizan ampliamente los términos pre-catalizador y catalizador. El pre-catalizador es tradicionalmente un complejo de coordinación (complejos de níquel). Para generar la especie catalíticamente activa, el pre-catalizador necesita ser activado por medio de un co-catalizador, por ejemplo: B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. De esta manera, la combinación pre-catalizador más co-catalizador genera el catalizador. Debido a la interacción o enlace ácido-base de Lewis presente en el catalizador, este último también puede ser descrito como un aducto (**Esquema 11**).

$$+ 2 B(C_6F_5)_3 \\ - PMe_3 - B(C_6F_5)_3 \\ - Complejo de Ni \\ - pre-catalizador \\ - pre-catalizador \\ - aducto$$

**Esquema 11.** Terminología utilizada en polimerización de olefinas.

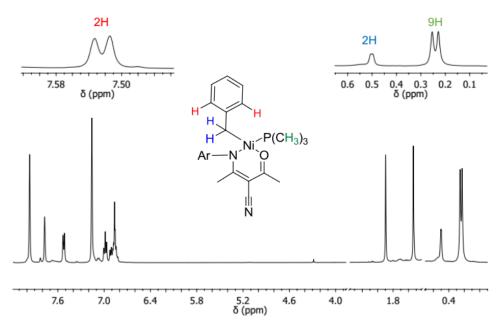
# 4.2.2 Síntesis de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]-butironitrilo- $K^2$ N,O] ( $\eta^1$ -bencil)(trimetilfosfina)níquel (II) (2).

La reacción de transmetalación entre L<sub>3</sub> y el precursor metálico Ni(η¹-CH₂Ph)Cl(PMe₃)₂ permitió la obtención de un nuevo compuesto organometálico, **2** (**Figura 23**). Luego de recristalizar en una solución de THF/*n*-pentano, se logró obtener un sólido de color morado en un 80 % de rendimiento.

Figura 23. Síntesis de 2.

La caracterización mediante RMN  $^{1}$ H (**Figura 24**) muestra la formación del enlace  $\eta^{1}$ -C**H**<sub>2</sub>Ph cuya señal a 0,51 ppm integra para 2H y el doblete del grupo CH<sub>3</sub> a 0,25 ppm que integra para 9H ( $J_{HP}$ = 10 Hz) correspondiente al ligando fosfina. También,

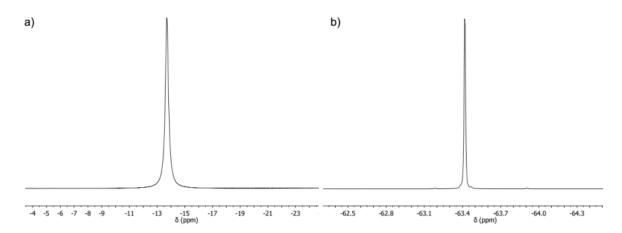
se observa un doblete a 7,52 ppm que integra para 2H con una constante de acoplamiento de  $J_{HH}$  = 7,2 Hz, perteneciente a los protones en posición *orto* del grupo bencilo (**Figura 24**). Por RMN <sup>13</sup>C se logró observar los carbonos pertenecientes a estos grupos (129,5 ppm para *o*-bencilo, 11,3 ppm, P(**C**H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 8,8 ppm, **C**H<sub>2</sub>Ph). Las integrales correspondientes a la porción del ligando  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminato se ajuntas a los valores esperados (sección 3.4.2).



**Figura 24.** Espectro RMN  $^1$ H de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]-butironitrilo-K $^2$  N,O] ( $\eta^1$ -bencil)(trimetilfosfina)níquel (II) (**2**) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Los desplazamientos químicos de RMN <sup>31</sup>P brindan información sobre el modo de coordinación del ligando y la posible presencia de isómeros en el complejo final [35,37,39]. En la **Figura 25a** se muestra el espectro de RMN <sup>31</sup>P cuya única señal de resonancia se encuentra a -13,7 ppm, valor típico para un modo de coordinación N,O con una fosfina en posición *cis* al oxígeno. El espectro de RMN <sup>19</sup>F (**Figura 25b**) muestra una única señal con un desplazamiento químico de –62,4 ppm. La ausencia de otras resonancias confirma la formación de una sola especie.

Continuando con la caracterización espectroscópica, la presencia del grupo nitrilo se demostró mediante RMN <sup>13</sup>C (119,9 ppm) y FT-IR, observando una banda *stretching* a ~ 2000 cm<sup>-1</sup>. La caracterización es consistente con la obtención del complejo **2**.



**Figura 25**. Espectros de RMN de a)  $^{31}$ P y b)  $^{19}$ F de [2-acetil-3-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]-butironitrilo-k<sup>2</sup> N,O] ( $\eta^{1}$ -bencil)(trimetilfosfina)níquel (**2**) en  $C_{6}D_{6}$ .

Cristales adecuados para su análisis de difracción por rayos X de monocristal del complejo 2, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de 2 en  $C_6D_6$ /tolueno a -35 °C bajo atmósfera de nitrógeno. El resultado de este estudio se muestra en la **Figura 26**, el centro de Ni tiene una geometría plano-cuadrada levemente distorsionada, pese a esto se mantiene el comportamiento diamagnético en solución (**Tabla 1**, ángulos de enlace). El ligando  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -cetoiminato tiene un modo de coordinación N,O y el grupo fosfina se encuentra en una orientación *cis* al oxígeno. La estructura cristalina coincide con la estructura propuesta mediante el análisis por RMN y corrobora la obtención del complejo 2.

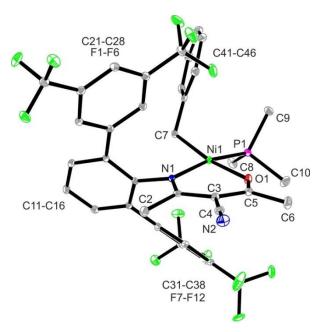


Figura 26. Estructura molecular de complejo 2.

Para continuar con el análisis estructural, en la **Tabla 1** se resumen las principales distancias y ángulos de enlace encontrados en la estructura analizada para **2** (Para valores de refinamiento, revisar Anexos).

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlaces relevantes de la estructura 2.

Enlace	Distancia (Å)	Ángulos	Ángulos de enlace
Ni-N(1)	1,9711(11)	C(8)-P(1)-Ni	120,33(5)
Ni-O(1)	1,9035(10)	C(7)-Ni-P(1)	89,05(4)
Ni-P(1)	2,1779(4)	O(1)-Ni-P(1)	87,06(3)
Ni-C(7)	1,9820(13)	O(1)-Ni-C(7)	170,56(5)
C(5)-O(1)	1,2660(17)	C(11)-N(1)-Ni	117,64(8)
C(1)-N(1)	1,3213(17)	C(1)-N(1)-Ni	126,21(9)
C(3)-C(5)	1,406(2)	O(1)-Ni-N(1)	91,22(4)
C(1)-C(3)	1,4291(19)	N(1)-Ni-C(7)	94,37(5)
C(3)-C(4)	1,4341(19)	N(1)-Ni-P(1)	167,79(3)
C(4)-N(2)	1,152(2)	C(5)-O(1)-Ni	129,73(9)

Las distancias de enlace para Ni-N(1), Ni-O(1), Ni-P(1), y Ni-C(7) son 1,9711(11), 1,9035(10), 2,1779(4) y 1,9820(13) Å, respectivamente. Para C(5)-O(1) y C(4)-N(2) son 1,2660(17) y 1,152(2) Å, indicando un carácter de doble y triple enlace, respectivamente [38]. El ligando fosfina está localizado en posición *cis* respecto al oxígeno con un ángulo O(1)-Ni-P(1) de 87,06(3)°. Por otro lado, el grupo CN se encuentra en el plano del anillo quelato, orientado en dirección opuesta a los átomos de nitrógeno y oxígeno enlazados a níquel y libre para coordinar ácidos de Lewis.

# 4.2.3 Síntesis de [3-ciano-4-[2,6-(3,5-di-trifluorometilfenilimino)]pent-2-en-2-olato] tris(pentafluorofenil)borato-K<sup>2</sup> N,O] (n<sup>3</sup>-bencil)níquel (II) (3).

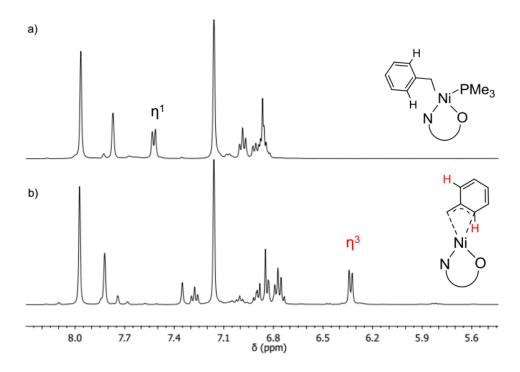
Se obtuvo un nuevo compuesto organometálico cuando se adicionó dos equivalentes de  $B(C_6F_5)_3$  a una solución de **2** en tolueno (**Figura 27**). Un equivalente está encargado de remover el ligando fosfina, formando  $B(C_6F_5)_3$  – PMe<sub>3</sub>, mientras que el segundo equivalente reacciona con el grupo nitrilo. De esta manera, el enlace ácido-base de Lewis entre el boro ( $B(C_6F_5)_3$ ) y el nitrógeno del grupo nitrilo (CN) permitió la formación del aducto **3**.

$$F_3C$$
 $F_3C$ 
 $F_3C$ 

Figura 27. Síntesis de 3.

El sólido de color rojo obtenido fue caracterizado mediante RMN <sup>1</sup>H, donde el desplazamiento a alto campo de las señales aromáticas en posición *orto* del grupo

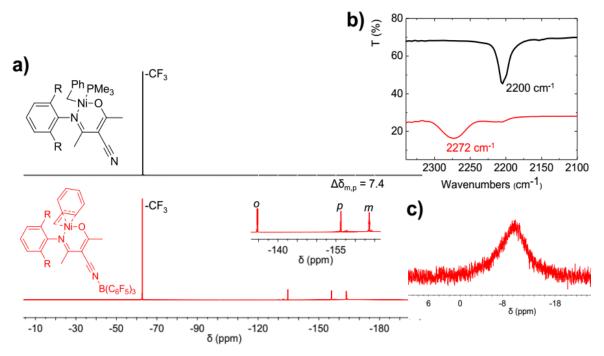
bencilo desde 7,7 hasta 6,5 ppm es consistente con el cambio de hapticidad  $\eta^3$  (**Figura 28**) [37]. Este cambio de hapticidad permite mantener la geometría planocuadrada alrededor del níquel, manteniendo la estabilidad electrónica a éste.



**Figura 28.** Comparación de los espectros de RMN <sup>1</sup>H a) complejo **2** y b) aducto **3** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Con el objetivo de determinar la efectiva formación del enlace ácido-base de Lewis entre  $B(C_6F_5)_3$  y CN, se realizaron estudios de RMN  $^{19}F$  y  $^{11}B$ , junto con FT-IR. En la **Figura 29a** se muestra una comparación en los espectros de RMN de  $^{19}F$  para el complejo **2** y aducto **3**, donde los grupos  $CF_3$  permanecen inalterados luego de la adición de  $B(C_6F_5)_3$ . Además, se puede observar tres set de señales a -134,7 - 156,3 y -163,7 ppm, correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta*, pertenecientes a  $B(C_6F_5)_3$ . Los desplazamientos químicos de los átomos de flúor tienen relación con el número de coordinación del átomo de boro (compuestos arilboranos) [105]. La diferencia correspondiente a los flúor en posiciones *meta* y *para* ( $\Delta \delta_{m,p}$ ) para un compuesto neutro tetra-coordinado como

el aducto  $(C_6F_5)_3B$ -NC $_5H_5$  es 7,2 ppm, mientras que  $B(C_6F_5)_3$ , tiene una diferencia de 20,1 ppm, característico de un centro de boro tri-coordinado [106,107]. El compuesto **3** tiene un  $\Delta\delta_{m,p}$  = 7,4 ppm, demostrando la coordinación del boro al átomo de nitrógeno.



**Figura 29**. a) comparación espectros de RMN <sup>19</sup>F, b) FT-IR y c) espectro RMN <sup>11</sup>B.

complejo 2 (negro) y aducto 3 (rojo)

La caracterización mediante FT-IR (**Figura 29b**) muestra un desplazamiento de la banda *stretching* del grupo nitrilo a mayor número de onda, comportamiento esperado debido a la interacción con un potente ácido de Lewis como es B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. La banda *stretching* del grupo CN para el complejo **2** tiene una vibración a 2200 cm<sup>-1</sup>, al formar el aducto **3**, ésta se desplaza a 2272 cm<sup>-1</sup>. Esto se debe a la acción de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sobre el par de electrones no enlazantes del nitrógeno, ya que éste está siendo compartido con el átomo de boro, lo que reduce la repulsión electrónica entre el par no enlazante del nitrógeno y el triple enlace con el carbono, haciendo que el enlace C≡N sea levemente más fuerte [43].

Finalmente, la señal de resonancia de RMN <sup>11</sup>B centrada a -10,2 ppm es consistente con un átomo de boro tetra-coordinado (**Figura 29c**) [41–43], demostrando formación del aducto **3**. Si bien, no se logró la obtención de un cristal adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los datos espectroscópicos muestran valores y tendencias similares respecto a sistemas análogos previamente reportados.

#### 4.3. Polimerización de etileno en fase homogénea.

Los estudios de polimerización de etileno se llevaron a cabo utilizando el complejo 2, aducto 3 y 2 más cinco equivalentes de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (2/5). Las polimerizaciones se realizaron en reactor autoclave Parr a intervalos de 15 y 30 minutos, donde se utilizaron 10 µmol de níquel en 30 mL de tolueno, la temperatura interna fue medida mediante termocupla y usando un baño frío externo. Los rangos de temperatura y presión estudiados fueron (20-60 °C) y (100-200 psi), respectivamente. Los resultados de este estudio se encuentran resumidos en la Tabla 2.

**Tabla 2**. Reacciones de polimerización de etileno en fase homogénea.

Entrada	Cat.	T <sup>a</sup>	Pb	R°	A <sup>d</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>e</sup>	B	Metiloi	Etiloi	C <sub>4+</sub> i
1	2	20,	200	0	0	-	-			
		60								
2	3	20	100	0,84	330	1700 46 88		88	4	7
3	3	60	100	2,61	1040	1500 60 53		33	10	
4	2/5	20	100	1,98	790	1700	43	87	6	7
5	2/5	60	100	6,40	2560	1500	54	45	28	12
6	2/5	20	200	3,20	1230	2200 50		96	2	2
7	2/5	60	200	7,49	2990	2000	65	59	16	16
8*	2/5	60	100	9,20	1840	1500	63	51	22	17
9*	2/5	60	200	8,28	1650	2000	67	44	32	21

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> temperatura en °C. <sup>b</sup> presión en psi. <sup>c</sup> masa en gramos. <sup>d</sup> actividad en kg polímero (mol Ni h) <sup>1</sup>. <sup>e</sup> g/mol. peso molecular. <sup>h</sup> grado de ramificación por 1000 C. <sup>i</sup> composición porcentual de ramificaciones metilo, etilo y cadenas largas. \* entradas 8-9, tiempo de reacción 30 minutos.

De acuerdo con el mecanismo de polimerización propuesto por Jenkins y Brookhart [33], la remoción del ligando fosfina es esencial para generar la especie catalíticamente activa. El complejo **2** (pre-catalizador) no fue activo por si solo hacia la polimerización de etileno (entrada 1) ya que no fue posible remover el ligando fosfina del complejo, debido probablemente a la fuerza del enlace Ni-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Cuando las condiciones de temperatura y presión de etileno no son suficientes para su remoción, se debe utilizar compuestos "removedores de

fosfina". Dentro de los reactivos más utilizados se encuentran los ácidos de Lewis a base de boro como,  $B(C_6F_5)_3$ .

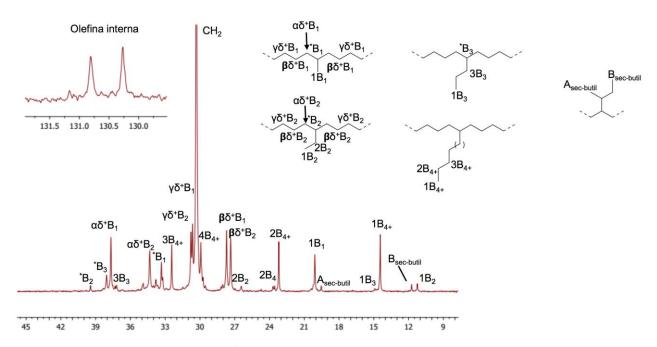
Como se estudió anteriormente,  $B(C_6F_5)_3$  (co-catalizador) es capaz de remover el ligando fosfina del complejo **2** (pre-catalizador) y formar el aducto **3** (catalizador). Las entradas 2 y 3 muestran que el aducto **3** actúa como catalizador "single component" y al aumentar la temperatura de 20 °C a 60 °C la actividad se incrementa más de 3 veces, formando polietileno de bajo peso molecular con un alto contenido de ramificaciones, siendo mayor en el PE obtenido a 60 °C. Las entradas 4–7 evidencian que bajo condiciones similares (**2/5**) se forma PE con peso molecular y microestructura similar al aducto **3**, lo cual sugiere que la especie activa es **3**. Algunas diferencias son aparentes, como por ejemplo la actividad es más de dos veces mayor cuando la especie activa se genera *in situ* y permanece con un exceso de tres equivalentes de  $B(C_6F_5)_3$  en el medio de reacción a ambas temperaturas de estudio (20 y 60 °C) (comparando entradas 2-3 y 4-5). El papel que cumple el exceso de  $B(C_6F_5)_3$  es actuar como "scavenger" o removedor de impurezas del medio de reacción.

Por otro lado, se estudió la estabilidad de la especie activa a 60 °C realizando polimerizaciones por treinta minutos (entradas 8 y 9). Al comparar las entradas 5 y 8 se demostró que a 100 psi la actividad disminuye un 28 %, mientras que a 200 psi (entradas 7 y 9) el impacto en la actividad es más acentuado (45 % menor). Es probable que esto se deba a la desactivación progresiva del catalizador o fenómenos difusionales del monómero debido al incremento de la masa de polímero a medida que aumenta el tiempo de reacción [32].

La microestructura de los polímeros fue determinada mediante RMN <sup>13</sup>C de acuerdo con el ejemplo expuesto en la **Figura 30**, donde se muestra la asignación sobre la cual se realizó la cuantificación del grado de ramificación de los polímeros. Los porcentajes de las diferentes ramificaciones fueron calculados a partir de la intensidad relativa para las señales metilo, etilo (1B<sub>1</sub>, 1B<sub>2</sub>) o metino (\*b<sub>4+</sub>) de los

espectros de RMN <sup>13</sup>C. Como se esperaba, el grado de ramificación presenta una clara dependencia con la temperatura, obteniéndose a 20 °C mayoritariamente ramificación metílicas (entradas 2, 4 y 6), mientras que al aumentar la temperatura éstas disminuyen considerablemente, incrementando las ramificaciones de mayor tamaño (etilo y C<sub>4+</sub>) (entradas 3, 5, 7-9).

Además, como era evidente por la característica de semisólido de material, este corresponde a uno de bajo peso molecular  $M_n$  entre 1500-2200 g mol<sup>-1</sup> determinado por RMN <sup>1</sup>H. Mientras que en el espectro de RMN <sup>13</sup>C (**Figura 30**) se encontraron dos resonancias a 130,7 y 130,2 ppm, correspondientes a dobles enlaces internos producto de la  $\beta$ -hidruro eliminación, consistente con el mecanismo de polimerización "*chaing walking*" [32,108].



**Figura 30.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C representativo de polietileno ramificado en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Sorpresivamente, el rango de pesos moleculares obtenidos con el complejo 2 fue considerablemente menor en relación con otros complejos basados en N-terfenilanilinas con grupos CF<sub>3</sub>, como los estudiados por el grupo de S. Mecking (M<sub>n</sub> ~ 10<sup>6</sup> g mol<sup>-1</sup>) [28] y T. Marks (M<sub>n</sub> ~ 10<sup>6</sup> g mol<sup>-1</sup>) [47] y (**Figura 31**). Marks y colaboradores sugirieron una interacción C-F····H-C, entre los grupos CF<sub>3</sub> y la cadena hidrocarbonada en crecimiento, la cual desfavorece la  $\beta$ -hidruro eliminación y disminuye el número de ramificaciones. Sin embargo, Mecking y colaboradores [48] utilizando un complejo no fluoroado formaron polietileno con una microestuctura virtualmente idéntica. Razón por la cual la interacción C-F····H-C no es el factor decisivo para formal PE de alto peso molecular.

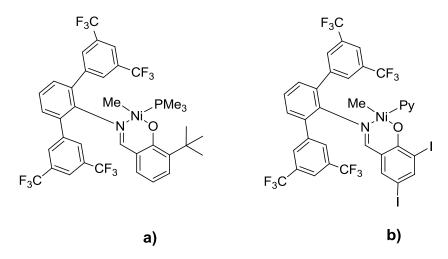


Figura 31. a) Complejo de Marks y b) complejo de Mecking.

Fenomenológicamente, grupos dadores de densidad electrónica en las posiciones 3,5 de N-terfenilanilinas (CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) provocan que el centro de níquel sea más propenso a la β-hidruro eliminación. Esto incrementa el proceso de "*chain walking*" y la reacción de transferencia de cadena, explicando el bajo peso molecular y alto grado de ramificación producido para estos complejos. Pese a que ligandos con grupos N-terfenilanlina se han utilizado desde el año 2004 en el diseño de catalizadores para polimerización de olefinas, solo recientemente Mecking y

colaboradores lograron proponer un mecanismo para estos sistemas (**Figura 32**) [109].

R = Me $R = CF_3$ 

formación de ramificaciones

R

N

N

N

N

N

N

AGram = 15,0

$$\Delta G_{ram} = 13,9$$

descoordinación N

N

N

AGlas = 13,3

 $\Delta G_{des} = 13,3$ 
 $\Delta G_{des} = 10,3$ 
 $\Delta G_{ins} = 8,7$ 
 $\Delta G_{ins} = 10,0$ 

AGram = 15,0

N

N

N

N

N

N

AGram = 15,0

N

N

N

N

N

AGram = 15,0

N

N

N

N

N

AGram = 10,0

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AGram = 10,0

AGram = 13,9

AGram = 10,0

AG

**Figura 32.** Mecanismo de polimerización para catalizadores de Ni basados en Nterfenilanilina.

El mecanismo plantea que **1** es el intermediario clave para acceder a materiales de alto peso molecular o polímero de bajo peso molecular ramificado. Este intermediario compite entre dos rutas; a) formar el intermediario **2**, luego de la inserción de la molécula de etileno (proceso de crecimiento de la cadena) o b) descoordinación de una molécula de etileno para formar el intermediario **3**, el cual permite la  $\beta$ -hidruro eliminación **4** y formación de ramificaciones **5**. Para el complejo con R = CF<sub>3</sub>, el proceso de crecimiento de la cadena esta favorecido por sobre la descoordinación de etileno ( $\Delta G_{ins-des} = 4,6$  kcal mol<sup>-1</sup>), mientras que para

el complejo con R = Me la diferencia es solo 0,3 kcal mol<sup>-1</sup> relativa al crecimiento de la cadena. Esto último es resultado de una débil interacción  $\pi$  entre uno de los anillos N-terfenilanilina con el centro metálico, el cual facilita la liberación de etileno para formar el intermedario **3**, que es crucial para promover la  $\beta$ -hidruro eliminación y ramificación de la cadena, siendo ambos procesos energéticamente favorables sólo cuando R = Me.

El análisis por difracción de rayos X de monocristal para complejos salicilaldimínicos de níquel desarrollados por Mecking, muestran una interacción entre uno de los anillos aromáticos del grupo N-terfenilanilina con el centro de níquel, las distancias de enlace tienen valores entre 3-3,6 Å, sugiriendo una posible interacción  $\pi$  entre ellos (**Figura 33a y b**). (El enlace  $\pi$  Ni—areno formal tiene una distancia de enlace promedio de 1,65 Å) [110]. El complejo **2** tiene una distancia Ni--areno intramolecular de 3,270 y 3,293 Å (**Figura 33c**).

**Figura 33**. Comparación de distancias de enlace Ni—areno en catalizadores de níquel.

Por comparación, para el complejo 2 las distancias de enlace son intermedias respecto a las encontradas en los sistemas desarrollados por Mecking. No

obstante, dentro de todos los complejos de níquel con unidades N-terfenilanilina y grupos CF<sub>3</sub> reportados hasta la fecha, el complejo **2** presenta en promedio la distancia Ni--areno más corta, indicativo de una interacción Ni—areno comparable a los complejos con R = Me (**Figura 33b**) Considerando que la diferencia de energía libre de Gibbs respecto al crecimiento de la cadena **2** o al intermediario **3** que permite la  $\beta$ -hidruro eliminación y ramificación es solo 0,3 kcal mol<sup>-1</sup> (**Figura 32**), la interacción  $\pi$  Ni—areno es determinante y permite explicar el bajo peso molecular y alto grado de ramificación encontrado en los polímeros obtenidos con el complejo **2**. Siendo este, el primer complejo de níquel basado en N-terfenilanilina con sustituyentes R = CF<sub>3</sub> en producir polietileno de bajo peso molecular altamente ramificado.

# 4.4. Síntesis de óxido de grafeno reducido modificado con tris(pentafluorofenil)borano, [rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

La formación de sitios ácidos de Lewis del tipo -O-B( $C_6F_5$ ) $_2$  en óxido de grafeno reducido (rGO) no ha sido explorada hasta ahora. En parte, debido a la escasa caracterización microestructural existente en relación a la cuantificación de los grupos funcionales presentes en el [66,111]. Es por esto que, como primer paso se realizó una completa caracterización microestructural de rGO.

El análisis elemental del rGO previamente secado al vacío a 200 °C por 4 horas, presenta un grado de oxidación de 13 %, mientras que el análisis realizado utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, **Figura 34**, permitió obtener una composición porcentual de 89 % de carbono y 11 % de oxígeno.

En la **Figura 35**, se muestran las curvas XPS de alta resolución para C 1s y O 1s adquiridas desde rGO. La deconvolución de la señal C 1s (**Figura 35a**) revela cuatro curvas, la curva de mayor intensidad con energía de enlace de 284,3 eV corresponde a enlaces C-C mientras que las curvas de menor intensidad son atribuidas a la presencia de grupos funcionales: epóxido (CO) y hidroxilo (OH) con una energía de enlace de 286,1 eV, carbonilo (C=O) a 288,7 eV y carboxílico (COOH) a 291,5 eV.

Por otro lado, la señal O 1s reveló dos curvas (**Figura 35b**). La señal de mayor intensidad a 533,1 eV fue atribuida a la presencia de los grupos OH, mientras que la señal de menor intensidad a 530,9 eV a los grupos CO. La señal O1s de alta resolución permite diferenciar y cuantificar la presencia de estos dos grupos funcionales (CO y OH) diferente a la curva C 1s donde ambos grupos funcionales tienen la misma energía de enlace a 286,1 eV, como se muestra en la **Figura 35a**.

La cuantificación de los grupos funcionales fue llevada a cabo utilizando los espectros de C 1s y O 1s de alta resolución y los resultados se muestran en la **Tabla 3**, revelando que la mayor concentración de oxígeno es atribuida a la

presencia de grupos OH y CO, seguido por COOH y C=O. Adicionalmente, el espectro FT-IR (**Figura 36**) de este material corrobora la presencia de los grupos funcionales OH, C=O y C-C (señales a frecuencias de: 3425, 1728 y 1535 cm<sup>-1</sup>; respectivamente).

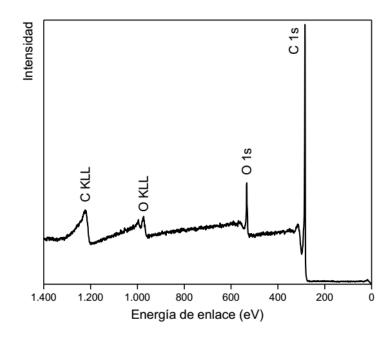


Figura 34. Espectro XPS de óxido de grafeno reducido (rGO).

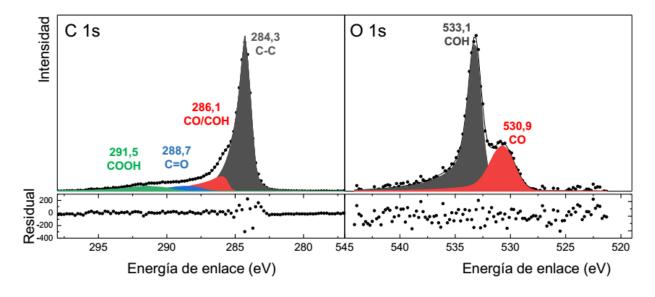


Figura 35. Espectro XPS de alta resolución de rGO a) C1s y, b) O1s.

Tabla 3. Cuantificación de grupos funcionales por XPS.

rGO										
C1s	Grupo funcional	contenido atómico (%)	01s	Grupo funcional	contenido atómico (%)					
284,3	C-C	74	533,1	СОН	69					
286,1	CO/COH	13	530,9	C-O	31					
288,7	C=O	6								
291,5	COOH	7								
rGO-O-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>										
C1s	Grupo funcional	contenido atómico (%)	01s	Grupo funcional	contenido atómico (%)					
284,4	C-C	67	533,4	COH	33					
286,2	COH	5	532,4	C-O	67					
288,2	CO	19								
291,5	COOH/CF	9								

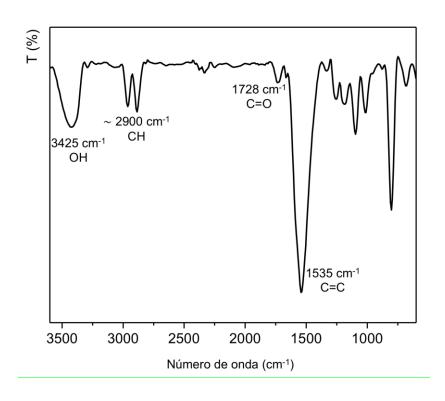


Figura 36. Espectro FT-IR de óxido de grafeno reducido (rGO).

Como el material contiene una mayor proporción de grupos hidroxilo, se realizó la reacción entre fenol y B( $C_6F_5$ ) $_3$  con el fin de estudiar la viabilidad de la protonólisis directa. La reacción (Ec-1) conduce sólo a la formación del éster borónico bis(perfluorofenil)(fenoxi)borano (**a**). La caracterización mediante RMN  $^1$ H muestra el patrón de señales esperado para el grupo fenoxi junto con sus respectivas integrales (d, 6,82 ppm, o-H (2H), t, 6,88 ppm, m-H (2H) y t, 6,74 ppm, p-H (1H)). Los desplazamientos químicos de RMN  $^{19}$ F a -131,6, -147,9 y -161,1 corresponden a los átomos de flúor en posiciones *orto, meta* y *para*, respectivamente. Mientras que  $\Delta \delta_{m,p}$  es igual a 13,2 ppm, valor esperado para un boro tri-coordinado. Finalmente, por RMN  $^{11}$ B se encontró una señal con un desplazamiento químico a 40 ppm, valor típico para ésteres borónicos tri-coordinados [112].

Ec-1

Este resultado sugiere que la protonólisis directa entre  $B(C_6F_5)_3$  y rGO es favorable. Por lo cuál se procedió a la modificación química del rGO con  $B(C_6F_5)_3$ . La reacción de control se realizó en un matraz Schlenk utilizando benceno deuterado (Ec-2). La mezcla heterogénea (50 mg de rGO y 30 mg de  $B(C_6F_5)_3$  en 2 mL de  $C_6D_6$ ) fue sometida a ultrasonido por 2 horas a 30 °C y luego mantenida a 80 °C por 48 horas bajo agitación suave, ambos procesos bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción fue seguida mediante RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F. El multiplete observado en el espectro RMN <sup>1</sup>H a 5,8 ppm da cuenta de la formación de  $C_6F_5H$  (**b**), producto de la reacción entre  $B(C_6F_5)_3$  y los grupos OH del rGO.

#### Ec-2

El espectro de RMN <sup>19</sup>F corrobora lo anterior, observándose 3 señales a -139,2, - 154,2 y -162,3 ppm, correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto, para* y *meta* de anillo C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H. Como se esperaba, en el espectro de RMN <sup>11</sup>B no se observaron picos de resonancia, indicativo de algún subproducto o especie soluble que contenga boro. Los resultados son totalmente coincidentes con el patrón de comparación indicado arriba (Ec-1) y por lo tanto indicativo de que la reacción química esperada ocurrió.

Con el propósito de corroborar la presencia del sitio ácido de Lewis  $-O-B(C_6F_5)_2$  en el sólido rGO-O-B( $C_6F_5)_2$ . Este se caracterizó por XPS, RMN en estado sólido (MAS RMN)  $^{11}B$ ,  $^{19}F$  y FT-IR. Al analizar mediante XPS, (**Figura 37**) se identificó la señal fotoelectrónica de flúor (F 1s y F 2s) proveniente de los grupos  $C_6F_5$  junto a las señales asociadas a O y C. La cuantificación reveló una composición porcentual de 80 % de carbono, 8 % de oxígeno y 12 % flúor para esta muestra.

La **Figura 38a** muestra un cambio apreciable en la forma de la señal C 1s para rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, comparada con la obtenida para rGO (**Figura 35a**). La señal C 1s reveló cuatro curvas asociadas a la presencia de enlaces C-C a 284,4 eV y grupos funcionales OH a 286,2 eV, CO a 287,2 eV y la última curva a 291,5 eV fue atribuida a la presencia de los grupos COOH y CF. En este espectro, es posible

diferenciar las curvas asociadas a los grupos OH y CO. Debido a la reacción de  $B(C_6F_5)_3$  con los grupos hidroxi de rGO (Ec-2), el átomo de boro en rGO-O- $B(C_6F_5)_2$  forma un enlace B-O donde éste atrae densidad electrónica desde el átomo de oxígeno, dado que tiene una mayor acidez de Lewis. La presencia del enlace B-O genera un cambio en el entorno químico del carbono que participa en el enlace C-O-B presente en rGO-O- $B(C_6F_5)_2$  resultando en un desplazamiento a mayor energía de enlace (287,2 eV), como se evidencia en la **Figura 38a**.

Por otro lado, en la **Figura 38b** también se observó un cambio en la señal O 1s donde la curva asociada al grupo CO se desplazó a mayor energía de enlace (532,4 eV), 1,5 eV más alto que el valor asignado para este grupo funcional en la señal O 1s adquirida para rGO. Este desplazamiento es también atribuido a la formación del enlace B-O en rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. La energía de enlace a 533,4 eV atribuida a la presencia de los grupos OH sólo tuvo un pequeño desplazamiento de 0,3 eV comparada con la señal asignada en rGO.

En la **Tabla 3** también se muestra la cuantificación de los grupos funcionales para  $rGO-O-B(C_6F_5)_2$  llevada a cabo con los espectros XPS de alta resolución. Revelando que la presencia del grupo OH disminuyó desde un 66 % hasta 33 %, indicativo de la reactividad de este grupo funcional hacia  $B(C_6F_5)_3$  (Ec-2). Además, la **Tabla 3** muestra la proporción del grupo CO aumentó de 19 % a 67 %, debido a la formación de enlaces CO-B en  $rGO-O-B(C_6F_5)_2$ .

Por otra parte, el estudio mediante FT-IR (**Figura 39**) evidencia la desaparición de la banda de estiramiento asociada al grupo hidroxilo (3425 cm<sup>-1</sup>) y la aparición de nuevas bandas a 1381 cm<sup>-1</sup> corresponde al *stretching* B-O [113], mientras que las bandas ubicadas a 1519 y 1465 cm<sup>-1</sup> pertenecen a los fragmentos C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> [114].

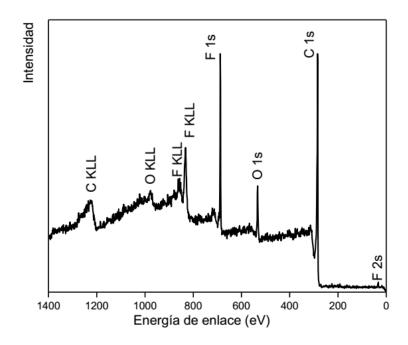


Figura 37. Espectro XPS rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

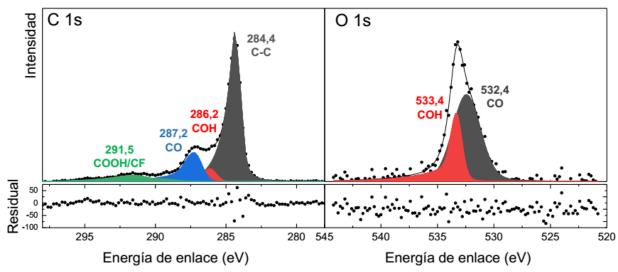
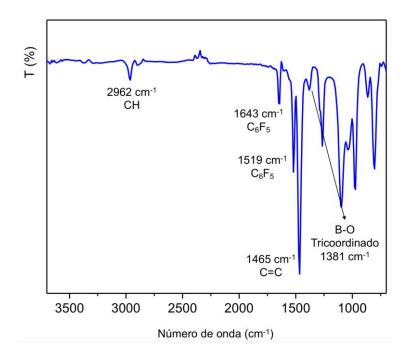
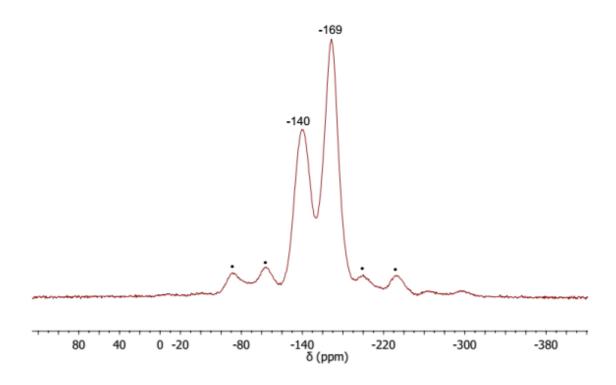


Figura 38. Espectro XPS de alta resolución de rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. a) C1s y, b) O1s.



**Figura 39.** Espectro de FT-IR para rGO-O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>.

Los resultados expuestos anteriormente demuestran la reactividad de los grupos OH frente a B( $C_6F_5$ )<sub>3</sub>. Sin embargo, éstos no dan información en relación con la geometría del nuevo sitio creado por lo que se realizó un estudio mediante MAS RMN <sup>19</sup>F y <sup>11</sup>B. En la **Figura 40** se muestra el espectro de <sup>19</sup>F MAS RMN para el sólido rGO-O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>, donde se puede observan dos señales a -140 y -169 ppm. Al igual que en solución, se esperaría tener tres sets de señales para el grupo  $C_6F_5$  correspondiente a las posiciones o, p y m, cuyos rangos son: o-F (-125 < o < -140 ppm), p-F (-140 < o < -155 ppm), y o-F (-155 < o < -140 ppm) [54]. Sin embargo, debido a lo ancho de los picos de resonancia (-120 a -155 ppm) posiblemente las señales de los flúor en posición o y o se solapan en el pico centrado en 140 ppm.



**Figura 40.** Espectro de <sup>19</sup>F MAS RMN de rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

(•, "spinning sidebands")

Mientras que en el espectro de boro se observa una señal ancha entre 40 y -20 ppm con un pico ubicado a 13 ppm, el cual tiene una constante cuadrupolar de aproximadamente 2,6 MHz (**Figura 41**). Esta última es consistente con un boro tricoordinado, esperado y característico de materiales sólidos. Los valores son cercanos a los reportados para sílica modificada con boro [54,115], especies BO<sub>3</sub> en borosilicatos [116,117], B(OH)<sub>3</sub> en zeolita  $\beta$  dopada con boro [118] o en MCM-41 modificada con boro [119]. Demostrando, por primera vez la obtención de un sitio ácido de Lewis tri-coordinado sobre la superficie de óxido de grafeno reducido (rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>).

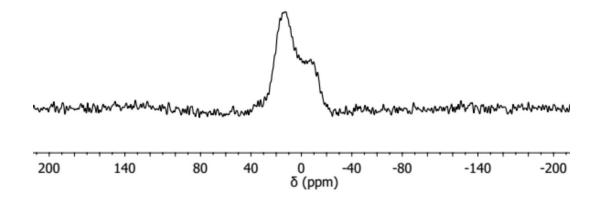


Figura 41. Espectro MAS RMN <sup>11</sup>B en estado sólido de rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

### 4.5. Heterogenización de complejos de níquel.

#### 4.5.1 Heterogenización de complejo α-iminocarboxadimidinato de níquel.

Una vez corroborada la modificación de rGO con  $B(C_6F_5)_3$  y la subsecuente generación del sitio  $-OB(C_6F_5)_2$ , tri-coordinado (Ec-2), se procedió a la heterogenización del complejo **1** sobre rGO-O- $B(C_6F_5)_2$ , (Ec- 3).

$$(C_6F_5)_2B \xrightarrow{PMe_3}$$

$$(C_6F_5)_2B \xrightarrow{PMe_3}$$

$$Tolueno$$

$$B(C_6F_5)_2 \xrightarrow{PMe_3}$$

$$C_6F_5)_2 \xrightarrow{PMe_3}$$

$$B(C_6F_5)_2 \xrightarrow{PMe_3}$$

$$C_6F_5)_2 \xrightarrow{PMe_3}$$

Ec-3

La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de  $N_2$ , adicionando el complejo **1** (6  $\mu$ mol) sobre una suspensión de 50 mg de rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en tolueno como solvente. La mezcla se mantuvo bajo sonicación a temperatura ambiente por 8

horas. Al decantar el sólido, se observó la decoloración de la disolución, aspecto indicativo de la transferencia del complejo  $\mathbf{1}$  al sólido (rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), el cual fue recuperado por centrifugación, lavado con tolueno y secado al vacío. La caracterización mediante FT-IR, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C MAS NMR y XPS del sólido resultante se enfocó en corroborar la presencia del complejo de níquel en el soporte rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni.

En el espectro FT-IR de rGO-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>-Ni (**Figura 42**) se observa la banda de *streching* C-H alifáticos ~ 2900 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los grupos metilo del complejo **1** en el sólido. Luego de soportar el pre-catalizador, se observa un pequeño corrimiento a menor energía para la vibración  $C_6F_5$  junto con un desplazamiento de la banda *stretching* B-O a 1373 cm<sup>-1</sup>. Pese a la pequeña diferencia en los corrimientos ( $\Delta v$  ~ 8 cm<sup>-1</sup>), estos siguen la tendencia reportada para sistemas análogos (Ej: sílica modificada con BF<sub>3</sub> y BCl<sub>3</sub>) [120]. Estas observaciones son consistentes con la coordinación del complejo **1** a los átomos de boro.

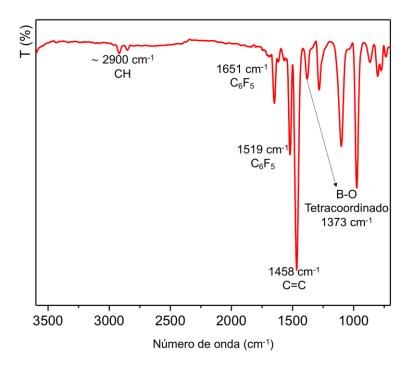
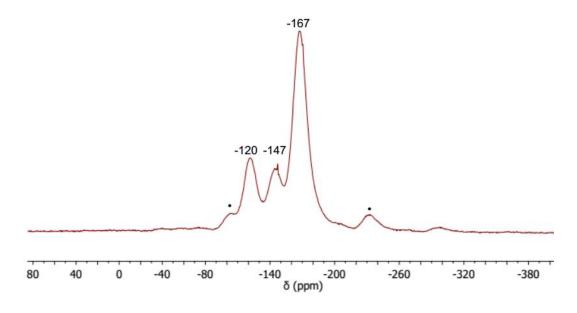


Figura 42. Espectro de FT-IR de rGO- B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni.

Con el objetivo de corroborar el cambio del número de coordinación del átomo de boro, luego de soportar el catalizador (**Esquema 12**). Se realizó un estudio de RMN  $^{19}$ F en estado sólido para rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni (**Figura 43**). A diferencia de lo observado para rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**Figura 40**), se identificaron claramente los tres multipletes con resonancias en -120, -147 y -167 ppm asociadas a los átomos de flúor en posición o, p, y m respectivamente (**Figura 43**).

Esquema 12. Cambio de coordinación del átomo de boro.

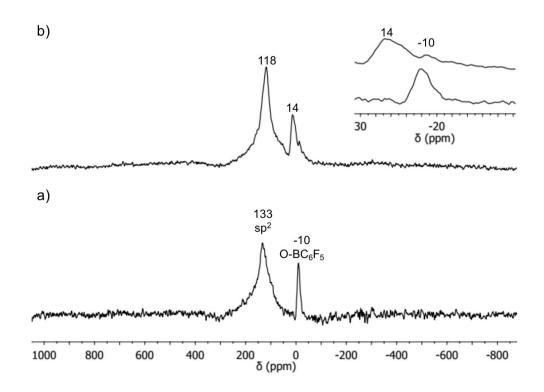


**Figura 43.** Espectro de <sup>19</sup>F MAS RMN de rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni. (•, "spinning sidebands")

Este fenómeno se debe al cambio del número de coordinación del boro (tri a tetracoordinado), asociado a al cambio de distribución electrónica de los anillos fluorados permitiendo su diferenciación [105,107]. Además, como se mencionó anteriormente el desplazamiento químico de los átomos de flúor son una representación del número de coordinación del boro. rGO-O-B( $C_6F_5$ ) $_2$  tiene  $\Delta\delta_{m,p}$  igual a 29 ppm, mientras que rGO-B( $C_6F_5$ ) $_2$ -Ni presenta una diferencia de 20 ppm. Esta disminución en el valor de  $\Delta\delta_{m,p}$  al igual que en fase homogénea, demuestra el cambio de coordinación del átomo de boro.

En la **Figura 44** se muestran los espectros de RMN en estado sólido de carbono (MAS RMN <sup>13</sup>C). Para rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**Figura 44a**) se encontraron dos señales con desplazamientos químicos a 133 ppm y -10 ppm, las cuales corresponden a grafeno (carbonos con hibridación sp<sup>2</sup> [73]) y los átomos de carbono unido a boro (B-C), respectivamente. Una vez soportado el complejo **1**, se observó un desplazamiento de 24 ppm hacia campo bajo para la señal correspondiente a B-C (**Figura 44b**), esto es indicativo de la interacción ácido-base de Lewis entre el complejo y el átomo de boro en rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Es importante mencionar que hay una pequeña señal que se mantiene a -10 ppm, debido a que no todos los sitios ácidos de Lewis creados están siendo ocupados por el complejo 1. Adicionalmente, se observó un desplazamiento desde 133 a 118 ppm para los carbonos sp². Esto muestra que la coordinación del complejo 1 tiene un efecto electrónico sobre toda la estructura del grafeno, la remoción de la densidad electrónica por parte del centro de boro y a su vez, su conjugación con la estructura grafítica puede conducir a un aumento en la protección de los átomos de carbono.



**Figura 44.** Espectro de  $^{13}$ C MAS RMN de a) rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y b) rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni.

Finalmente, al analizar el sólido rGO-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>-Ni mediante XPS (**Figura 45**), se observa que las energías de enlace para C1s, O1s y F1s, no sufren grandes alteraciones en comparación con rGO-O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>. Sin embargo, es posible observar señales P 1s y 2s, las cuales pertenecen al ligando fosfina (PMe<sub>3</sub>) (Ec-3). La señal de níquel no fue detectada debido, probablemente a su baja concentración atómica comparada con la de los átomos de C, O o F.

A pesar de esto último, el análisis por FT-IR junto con la caracterización por RMN en estado sólido MAS RMN  $^{19}$ F y  $^{13}$ C son consistentes y demuestran de manera inequívoca la heterogenización del complejo **1** sobre rGO-O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub> formando el el catalizador rGO-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>-Ni.

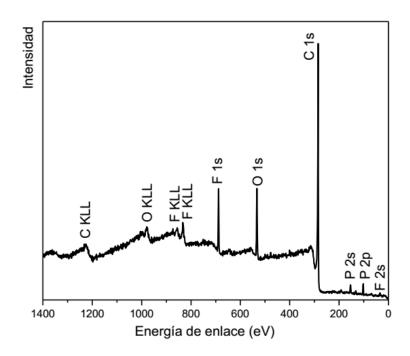


Figura 45. Espectro XPS de rGO- B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni.

### 4.5.2 Heterogenización de complejo α-ciano-β-cetoiminato de níquel.

Una vez comprobada la metodología para heterogenizar complejo de níquel sobre rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Se procedió a soportar el complejo **2** sobre rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Ec-4).

$$(C_6F_5)_2B$$

$$+$$

$$N = N_1$$

$$B(C_6F_5)_2$$

$$+$$

$$R = N_1$$

$$R = N_1$$

$$R = N_1$$

$$R = N_2$$

$$R = N_1$$

$$R = N_2$$

$$R = N_3$$

$$R = N_1$$

$$R = N_2$$

$$R = N_3$$

$$R = N_4$$

$$R = N_1$$

$$R = N_2$$

$$R = N_3$$

$$R = N_4$$

Ec-4

Siguiendo el mismo procedimiento descrito para rGO-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>-Ni, se introdujo una solución de complejo **2** (10 µmol) sobre una dispersión de rGO-O-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub> en

tolueno como solvente. La suspensión se mantuvo bajo agitación por 12 horas, tiempo durante el cual se pudo observar la completa decoloración de la solución, indicativo de la coordinación del complejo con los sitios ácidos de Lewis (rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (Ec-4). La inmovilización del complejo  $\mathbf{2}$  sobre rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> fue corroborado mediante FT-IR (**Figura 46**), como se estudió anteriormente (sección 4.2.3) el grupo grupo nitrilo en la estructura del complejo  $\mathbf{2}$  tiene una banda stretching bien definida a ~ 2200 cm<sup>-1</sup>, la cual se desplaza y forma una banda ancha a 2278 cm<sup>-1</sup> como resultado de la interacción covalente dativa entre el nitrógeno y el boro. Demostrando la completa heterogenización del complejo  $\mathbf{2}$ , formando el catalizador soportado rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Nic<sub>N</sub>.

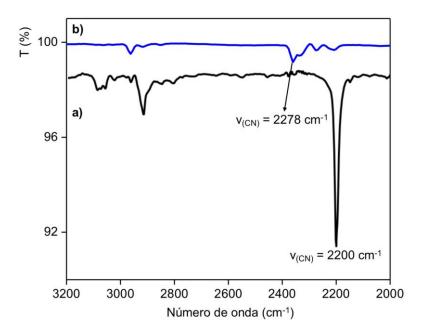


Figura 46. Espectros de FT-IR a) complejo 2 y b) rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Nic<sub>N</sub>.

#### 4.6 Síntesis y caracterización de nanocompositos PE/ rGO.

# 4.6.1 Síntesis y caracterización de nanocompositos mediante el catalizador soportado rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni.

La síntesis de nanocompositos se llevó a cabo en un reactor autoclave marca Parr en 30 g de tolueno a una presión de 100 psi y 25 °C por 10 minutos. El sistema catalítico de referencia para este estudio corresponde a la reacción en fase homogénea utilizando el complejo 1 activado con 5 equivalentes de PhOB( $C_6F_5$ )<sub>2</sub> (preparado in situ) (Ec-5). La actividad alcanzó un valor moderado 430 Kg PE (mol Ni h)-1 y 30 % menor al reportado para 1 + B( $C_6F_5$ )<sub>3</sub> [35] bajo las mismas condiciones de reacción, lo cual puede estar asociado a la menor acidez de Lewis del PhOB( $C_6F_5$ )<sub>2</sub> respecto a B( $C_6F_5$ )<sub>3</sub>. El polímero obtenido presenta baja cristalinidad consistente con una temperatura de fusión de 129 °C y ramificaciones metílicas que alcanzan un 1,6 mol % (entrada 1, **Tabla 4**).

Ec-5

Para la síntesis de nanocompositos se utilizaron entre 10 y 100 mg de rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni (**Esquema 13**), bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas en el sistema de referencia. Los datos dan cuenta de una actividad en promedio 35 % más alta respecto a la referencia (entrada 2 y 3, **Tabla 4**). Esta diferencia se acentuó al incrementar el contenido de rGO, alcanzando un valor 2,4 veces mayor cuando se utilizó 100 mg de rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni (entrada 5, **Tabla 4**).

$$(C_6F_5)_2B$$
,  $PMe_3$ 
 $(C_6F_5)_2B$ ,  $PMe_3$ 
 $PMe_3$ 

Esquema 13. Síntesis de nanocompositos utilizando rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni.

Tabla 4. Resultados de polimerización de etileno in situ.

Entrada	r <b>GO</b> a	Rb	%	%	Ae	T <sub>m</sub> f	Χ <sub>c</sub> g	В	Metil	C <sub>4+</sub>
			rGO <sup>c</sup>	$rGO^d$				(mol%) <sup>h</sup>	(mol%) <sup>h</sup>	(mol%) <sup>h</sup>
1	-	0,85	-	-	430	129	30	1,6	1,6	-
2	10	1,31	0,8	0,2	660	125	22	5,0	3,4	1,6
3	20	1,33	1,5	1,8	670	126	28	4,8	4,5	0,3
4	50	1,54	3,2	3,7	780	127	25	6,3	4,6	1,7
5	100	2,03	4,9	4,8	1030	125	23	7,8	6,8	1,0

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> masa de rGO en mg. <sup>b</sup> rendimiento en gramos. <sup>c</sup> porcentaje de rGO incorporado, determinado por balance de masas. <sup>d</sup> porcentaje de rGO incorporado, determinado por TGA. <sup>e</sup> actividad en Kg PE (mol Ni h)<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> temperatura de fusión determinada por DSC. <sup>g</sup> cristalinidad determinada por DSC. <sup>h</sup> porcentaje de ramificaciones totales.

El comportamiento de este sistema es contrario a lo observado al heterogenizar compuestos metalocenos y post-metalocenos donde la actividad disminuye [56]. La explicación puede estar asociada a que la modificación previa de rGO con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> asistida por untrasonido, la cual favorece la separación de las macro láminas y adicionalmente el B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> elimina trazas de impurezas presentes en el sólido, haciendo más efectiva la posterior activación del complejo de níquel. Así como también la estructura laminar del grafeno protege al centro metálico,

haciéndolo más impedido estéricamente [55] y provocando que el centro de níquel sea más electrófilo. Este último punto se puede comprobar gracias al estudio por MAS RMN (**Figura 44**), donde los desplazamientos químicos indican una remoción de densidad electrónica del catalizador por parte del centro de boro, el cual al estar en resonancia con la estructura grafítica, perturba el entorno electrónico de todo el soporte. El incremento de la actividad a medida que aumenta el contenido de rGO se puede explicar debido al aumento del área superficial resultando en una mayor cantidad de sitios activos expuestos a etileno durante el proceso de polimerización.

La microestructura polimérica de los nanocompositos (PE/rGO) fue estudiada mediante RMN <sup>13</sup>C, y los resultados se muestran en la **Tabla 4**. Donde se observa un incremento en el grado de ramificación total a mayor contenido de rGO. Este resultado es esperado debido a que las láminas de grafeno aumentan el impedimento estérico en torno a los sustituyentes en posición *orto*. Es bien sabido que la microestructura de PE producido por catalizadores de níquel está fuertemente influenciada por el entorno estérico de los sustituyentes en posición *orto*, presión de etileno y temperatura [32]. El análisis microestructural evidencia el aumento de las ramificaciones metílicas así como también de ramificaciones de cadena larga, aunque este último parámetro no muestra una tendencia clara.

Esta variación en la distribución de ramificaciones no ha sido observada y/o estudiada en catalizadores soportados para la generación de nanocompositos PE/ grafeno. La importancia de esto radica en que un cambio en la microestructura del polímero puede repercutir en las propiedades macromoleculares, como son; mecánicas, térmicas y eléctricas del nanocomposito resultante.

La temperatura de fusión está fuertemente determinada por el tipo de ramificaciones presentes en PE, donde el aumento en la densidad de ramificaciones metílicas, como también el aumento de cadenas largas reduce el espesor de la estructura cristalina (estructura lamelar) y por lo tanto, la temperatura

de fusión del polímero disminuye (entradas 2-5, **Tabla 4**) [77]. Como es de esperar, este aumento de las ramificaciones se ve reflejado en la disminución de X<sub>c</sub> respecto al valor de referencia (entrada 1, **Tabla 4**).

Para evaluar la dispersión de las láminas de rGO dentro de la matriz polimérica, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X en polvo (p-XRD). En la **Figura 47** se muestran los difractrogramas de PE, rGO y los nanocompositos 3,2 y 4,9 % rGO. El PE tiene dos picos a 21,38° y 23,78°, correspondiente a los planos (110) y (200), respectivamente [121], los cuáles también puedes ser visto en los nanocompositos. La difracción a 25,89° es típica para rGO [99]. Como se puede apreciar en el difractograma, ninguno de los nanocompositos presenta el pico atribuido a rGO, lo cual confirma la eficiente dispersión de éste dentro de la matriz polimérica.

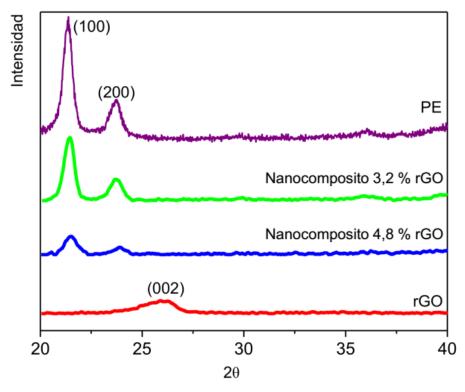
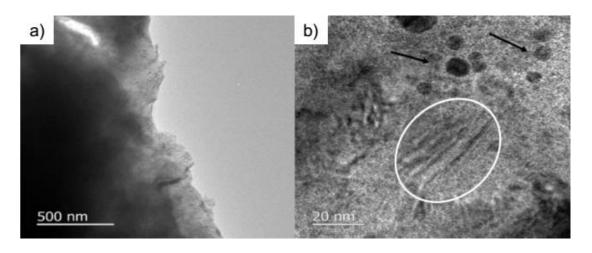


Figura 47. Difractogramas de PE, rGO y nanocompositos.

Para corroborar si los nanocompositos presentan una dispersión homogénea, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la **Figura 48** se muestran

dos micrografías a diferente magnificación para el nanocomposito con 4,9 % de rGO. En la **Figura 48a** se evidencia la dispersión de rGO dentro de la matriz polimérica donde las áreas negras corresponden a rGO y las áreas claras a PE. Al magnificar la imagen se observa la presencia de rGO en forma de pequeñas líneas dispersas (**Figura 48b**, círculo) y también se pueden ver algunos aglomerados (flechas negras) de nanocristales de rGO. Estos resultados, junto con los obtenidos por medio de p-XRD, confirman la adecuada dispersión de rGO dentro de la matriz de PE.



**Figura 48.** Micrografías TEM del nanocomposito 4,9 % rGO a diferente magnificación.

Finalmente, se estudió la capacidad de estos nanocompositos para conducir la electricidad mediante espectroscopía de impedancia. Para esto, se prepararon películas delgadas mediante una prensa hidráulica a 100 °C y luego se midió su conductividad. El valor de conductividad para rGO es 1,7 x 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup>, mientras que el valor de conductividad encontrado para PE fue ~ 10<sup>-13</sup> S cm<sup>-1</sup>, valor típico para un aislante eléctrico [121]. Todos los nanocompositos testeados no mostraron variación en la conductividad, permaneciendo en el mismo orden de magnitud que PE. Pese al alto grado de dispersión encontrado en los nanocompositos, éstos no fueron capaces de generar una red conductora debido probablemente al bajo

contenido de rGO en la matriz polimérica. Aunque, como se mencionó anteriormente el cambio en la distribución de las ramificaciones puede ser un factor importante y que no ha sido considerado hasta ahora en la bibliografía disponible.

# 4.6.2 Síntesis y caracterización de nanocompositos mediante el catalizador soportado rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni<sub>CN</sub>.

La síntesis de nanocompositos utilizando el catalizador rGO-B( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>-Ni<sub>CN</sub>, se llevó a cabo utilizando los mismos parámetros descritos en la **Tabla 2**, entradas 4-7 (sección 4.3), tomando entre 10 y 50 mg de catalizador. En la **Tabla 5** se muestran los resultados de este estudio.

**Tabla 5**. Resultados polimerización in situ catalizador rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni<sub>CN</sub> y caracterización microestructural

Entrada	rGOa	%	Тc	Рd	R e	A f	Mn	B <sup>h</sup>	Metili	Etil <sup>i</sup>	Sec-	C <sub>4+</sub> i
		$rGO^b$					(RMN) <sup>g</sup>				butil <sup>i</sup>	
1	10	0,39	20	100	2,55	1020	2200	48	58	29	4	9
2	10	0,22	60	100	4,65	1860	2000	78	66	20	6	8
3	50	1,45	20	200	3,45	1380	2500	55	48	35	7	10
4	50	0,56	60	200	8,56	3550	2200	82	56	23	9	12

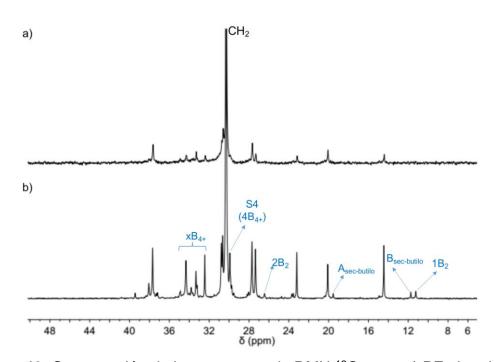
<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> cantidad de rGO en mg. <sup>b</sup> porcentaje de rGO incorporado, determinado por balance de masas. <sup>c</sup> temperatura en °C. <sup>d</sup> presión en psi. <sup>e</sup> rendimiento en gramos.. <sup>f</sup> actividad en Kg PE (mol Ni h)<sup>-1</sup>. <sup>g</sup> peso molecular g mol<sup>-1</sup> <sup>h</sup> grado de ramificación por 1000 C). <sup>i</sup> porcentaje de ramificaciones totales

El sistema heterogéneo rGO-O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> tiene sitios ácido de Lewis intrínsecos que son capaces de interactuar con el grupo nitrilo del complejo **2** y activar remotamente el centro metálico para polimerizar etileno. En estas condiciones, se encontró un aumento en la actividad (**Tabla 5**), de alrededor de dos veces comparado con el valor encontrado en condiciones homogéneas (entradas 4-7, **Tabla 2**), tendencia similar a la estudiada previamente para el catalizador rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni (sección 4.6.1).

La microestructura polimérica de los nanocompositos fue estudiada mediante RMN <sup>13</sup>C y los resultados se muestran en la **Tabla 5**. Al igual que para los polímeros producidos con el catalizador rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni, hay un incremento en el grado de

ramificaciones totales a medida que aumenta la cantidad de grafeno. Como se esperaba, la polimerización a 60 °C produce el mayor contenido de ramificaciones.

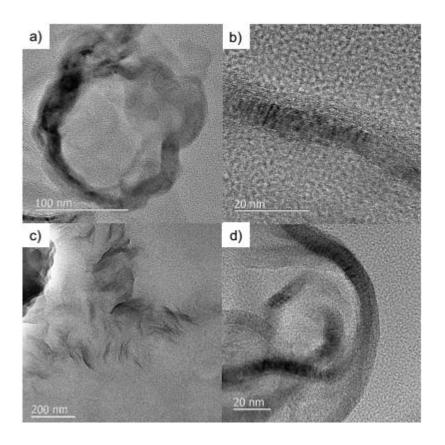
Sin embargo, la microestructura de los polímeros sintetizados a partir del catalizador rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Nic<sub>N</sub> es única, diferente a aquella obtenida bajo condiciones homogéneas utilizando el complejo **2** (sección 4.3). La tendencia muestra que las ramificaciones metílicas disminuyen a favor de cadenas etílo, secbutilo y C<sub>4+</sub> (**Figura 49**). La presencia de grupos sec-butilo en una cantidad significativa indica una estructura hiperamificada. El entorno estérico y electrónico del complejo **2** soportado puede cambiar la pequeña barrera energética que existe entre la  $\beta$ -H eliminación ( $\Delta G^{\ddagger}_{\beta$ -elim}) y el crecimiento de la cadena ( $\Delta G^{\ddagger}_{ins}$ ) alterando la relación  $\Delta G^{\ddagger}_{ins}/\Delta G^{\ddagger}_{\beta$ -elim (**Figura 32**); obteniendo así un material completamente diferente [109]. Tomando en cuenta los resultados obtenidos con el catalizador rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni, el cambio microestructural parece ser un fenómeno único para catalizadores de níquel soportados sobre rGO.



**Figura 49.** Comparación de los espectros de RMN <sup>13</sup>C entre a) PE obtenido en fase homogénea y b) heterogénea.

Todos los nanocompositos obtenidos tienen una morfología de líquido viscoso a semisólido, debido al alto contenido de ramificaciones de este material. Los valores de peso molecular (Mn) mostrados en la **Tabla 5**, corresponden a polietileno de bajo peso molecular.

Finalmente, y para estudiar la dispersión de las láminas de grafeno en la matriz polimérica, los nanocompositos fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La **Figura 50** muestra cuatro micrografías a diferente magnificación a) y b) para 0,30 % rGO (entrada 1, **Tabla 5**), c) y d) para 1,45 % rGO (entrada 3, **Tabla 5**). Estas imágenes evidencian la buena dispersión de las láminas de grafeno en la matriz polimérica, las áreas negras corresponden a rGO mientras que las claras a PE. Incluso en la **Figura 50d** es posible observar cada una de las láminas de grafeno "single layer graphene", demostrando el alto grado de dispersión logrado mediante polimerización *in situ*.



**Figura 50.** Micrografías TEM a), b) nanocomposito 0,39 % rGO y c), d) nanocomposito 2,74 % rGO.

CAPÍTULO V 5. Conclusiones

- En base a la hipótesis propuesta en este trabajo de tesis, se concluye que la síntesis del co-catalizador heterogéneo rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> fue adecuada para soportar y activar complejos α-iminocarboxamidinato y α-ciano-βcetoiminato de níquel hacia la polimerización *in situ* de etileno, resultando en la obtención de nuevos nanocompositos PE/ rGO. Observándose una distribución homogénea de las láminas de rGO en la matriz polimérica.
- El sistema catalítico rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni, formado luego de soportar el complejo α-iminocarboxamidinato de níquel sobre rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, condujo a la obtención de nanocompositos PE /rGO con un porcentaje de incorporación de rGO entre 0,2 y 4,8 %. Si bien estos nanocompositos no fueron capaces de generar un material semiconductor, ha permitido incorporar como un factor a cosiderar en futuros trabajos de investigación, la influencia del soporte en la microestructura del polímero resultante y como esto afecta la generación de una red conductora.
- Se sintetizó un nuevo catalizador del tipo α-ciano-β-cetoiminato de níquel, donde el ligando contiene la unidad N-terfenilanilina con grupos atractores de densidad electrónica. Interesantemente, el polímero obtenido en condiciones de polimerización en fase homogénea, fue de bajo peso molecular altamente ramificado debido a una débil interacción Ni—areno. Esta interacción permite estabilizar el centro de níquel en los diferentes intermedarios de reacción, los cuales permiten la β-hidruro eliminación y la formación de ramificaciones.
- La presencia del grupo nitrilo en la estructura del ligando perteneciente al complejo α-ciano-β-cetoiminato de níquel permitió su heterogenización formando el catalizador rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni<sub>CN</sub>, por medio de la interacción ácido base de Lewis entre el grupo nitrilo y el átomo de boro. Este sistema permitió obtener nanocompositos PE/ rGO con un porcentaje de

incorporación entre 0,39 y 0,56 %. Particularmente, la utilización de este catalizador soportado permitió la obtención de polímero hiper ramificado, cuya microestructura es difícil de obtener mediante catalizadores de níquel.

• El estudio microestructural realizado a los polímeros obtenidos mediante los catalizadores heterogéneos rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni y rGO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Ni<sub>CN</sub> revelan un comportamiento único para catalizadores a base de metales de transición soportados sobre óxido de grafeno reducido. Demostrando la influencia que tiene el soporte en el mecanismo de polimerización, aspecto hasta ahora, no considerado en los trabajos de investigación

Bibliografía

- [1] D.J. Arriola, E.M. Carnahan, P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, T.T. Wenzel, Science. 312 (2006) 714–719.
- [2] P.D. Hustad, Science. 325 (2009) 704–707.
- [3] J.M. Eagan, J. Xu, R.D. Girolamo, C.M. Thurber, C.W. Macosko, A.M. LaPointe, F.S. Bates, G.W. Coates, Science. 355 (2017) 814–816.
- [4] V.C. Gibson, Science. 312 (2006) 703–704.
- [5] M.A.-A. AlMa'adeed, I. Krupa, Springer International Publishing, 2016.
- [6] F.B. Seymour, T. Cheng, eds, Springer Netherlands, 1986.
- [7] C. Brown, A. Lita, Y. Tao, N. Peek, M. Crosswhite, M. Mileham, J. Krzystek, R. Achey, R. Fu, J.K. Bindra, M. Polinski, Y. Wang, L.J. van de Burgt, D. Jeffcoat, S. Profeta, A.E. Stiegman, S.L. Scott, ACS Catal. 7 (2017) 7442–7455.
- [8] M. Boero, M. Parrinello, S. Hüffer, H. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 501–509.
- [9] X. Shen, Z. Fu, J. Hu, Q. Wang, Z. Fan, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 15174–15182.
- [10] D.S. Breslow, N.R. Newburg, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 5072–5073.
- [11] W. Kaminsky, Macromolecules. 45 (2012) 3289–3297.
- [12] H.S. Zijlstra, S. Harder, European Journal of Inorganic Chemistry. 2015 (2015) 19–43.
- [13] S. Collins, M. Linnolahti, M.G. Zamora, H.S. Zijlstra, M.T. Rodríguez Hernández, O. Perez-Camacho, Macromolecules. 50 (2017) 8871–8884.
- [14] M. Linnolahti, S. Collins, ChemPhysChem. 18 (2017) 3369–3374.
- [15] M.E.Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A. Bouhmadi, M. Cecius, S. Diefenbach, B.M. Weckhuysen, Macromolecules. 51 (2018) 343–355.
- [16] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, Angewandte Chemie International Edition. 38 (1999) 428–447.
- [17] M. Bochmann, Organometallics. 29 (2010) 4711–4740.
- [18] H.-L. Mu, W.-P. Ye, D.-P. Song, Y.-S. Li, Organometallics. 29 (2010) 6282–6290.
- [19] C.S. Popeney, C.M. Levins, Z. Guan, Organometallics. 30 (2011) 2432–2452.
- [20] L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 267–268.
- [21] S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 888–899.
- [22] K. Beckerle, J. Okuda, W. Kaminsky, G.A. Luinstra, M.C. Baier, S. Mecking, G. Ricci, G. Leone, L. Mleczko, A. Wolf, A.G. Böwing, John Wiley & Sons, Ltd, 2017: pp. 191–306.
- [23] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 154–162.
- [24] M. Peuckert, W. Keim, Organometallics. 2 (1983) 594–597.
- [25] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6414–
- [26] C. Wang, S. Friedrich, T.R. Younkin, R.T. Li, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, M.W. Day, Organometallics. 17 (1998) 3149–3151.
- [27] T.R. Younkin, E.F. Connor, J.I. Henderson, S.K. Friedrich, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, Science. 287 (2000) 460–462.
- [28] S. Mecking, Angewandte Chemie International Edition. 40 (2001) 534–540.
- [29] L. Deng, T.K. Woo, L. Cavallo, P.M. Margl, T. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 6177–6186.

- [30] M. Helldörfer, J. Backhaus, H.G. Alt, Inorganica Chimica Acta. 351 (2003) 34–42.
- [31] H. Mu, L. Pan, D. Song, Y. Li, Chem. Rev. 115 (2015) 12091–12137.
- [32] D.P. Gates, S.A. Svejda, E. Oñate, C.M. Killian, L.K. Johnson, P.S. White, M. Brookhart, Macromolecules. 33 (2000) 2320–2334.
- [33] J.C. Jenkins, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 5827–5842.
- [34] B.C. Peoples, R.S. Rojas, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011: pp. 39–75.
- [35] B.Y. Lee, G.C. Bazan, J. Vela, Z.J.A. Komon, X. Bu, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 5352–5353.
- [36] B.Y. Lee, X. Bu, G.C. Bazan, Organometallics. 20 (2001) 5425–5431.
- [37] R.S. Rojas, G.B. Galland, G. Wu, G.C. Bazan, Organometallics. 26 (2007) 5339–5345.
- [38] B.M. Boardman, J.M. Valderrama, F. Muñoz, G. Wu, G.C. Bazan, R. Rojas, Organometallics. 27 (2008) 1671–1674.
- [39] B.M. Boardman, G.C. Bazan, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1597–1606.
- [40] J.D. Azoulay, R.S. Rojas, A.V. Serrano, H. Ohtaki, G.B. Galland, G. Wu, G.C. Bazan, Angewandte Chemie International Edition. 48 (2009) 1089–1092.
- [41] A.R. Cabrera, Y. Schneider, M. Valderrama, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, R.S. Rojas, Organometallics. 29 (2010) 6104–6110.
- [42] R.S. Rojas, B.C. Peoples, A.R. Cabrera, M. Valderrama, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, T. Wiegand, H. Eckert, Organometallics. 30 (2011) 6372–6382.
- [43] O.S. Trofymchuk, D.V. Gutsulyak, C. Quintero, M. Parvez, C.G. Daniliuc, W.E. Piers, R.S. Rojas, Organometallics. 32 (2013) 7323–7333.
- [44] M.A. Escobar, O.S. Trofymchuk, B.E. Rodriguez, C. Lopez-Lira, R. Tapia, C. Daniliuc, H. Berke, F.M. Nachtigall, L.S. Santos, R.S. Rojas, ACS Catal. 5 (2015) 7338–7342.
- [45] A.R. Cabrera, I. Martinez, C.G. Daniliuc, G.B. Galland, C.O. Salas, R.S. Rojas, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 414 (2016) 19–26.
- [46] M.A. Zuideveld, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, Angewandte Chemie International Edition. 43 (2004) 869–873.
- [47] M.P. Weberski, C. Chen, M. Delferro, C. Zuccaccia, A. Macchioni, T.J. Marks, Organometallics. 31 (2012) 3773–3789.
- [48] I. Göttker-Schnetmann, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, Organometallics. 26 (2007) 2348–2362.
- [49] M. Klapper, D. Joe, S. Nietzel, J.W. Krumpfer, K. Müllen, Chem. Mater. 26 (2014) 802–819.
- [50] G.G. Hlatky, Chem. Rev. 100 (2000) 1347–1376.
- [51] S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche, G. Fink, Angewandte Chemie International Edition. 42 (2003) 5090–5093.
- [52] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, Chem. Rev. 100 (2000) 1377–1390.
- [53] C. Copéret, A. Comas-Vives, M.P. Conley, D.P. Estes, A. Fedorov, V. Mougel, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P.A. Zhizhko, Chem. Rev. 116 (2016) 323–421.
- [54] Y.-J. Wanglee, J. Hu, R.E. White, M.-Y. Lee, S.M. Stewart, P. Perrotin, S.L. Scott, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 355–366.

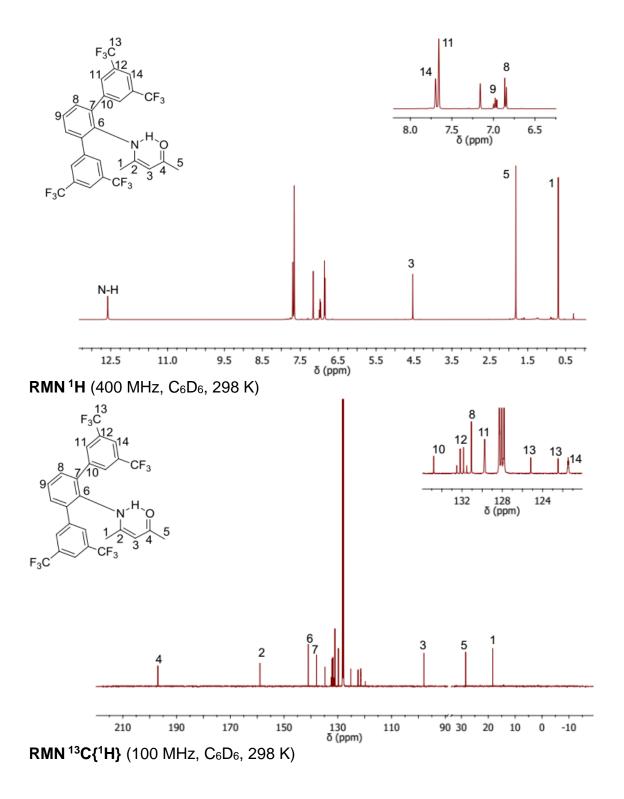
- [55] S.L. Scott, B.C. Peoples, C. Yung, R.S. Rojas, V. Khanna, H. Sano, T. Suzuki, F. Shimizu, Chemical Communications. (2008) 4186.
- [56] J.R. Severn, J.C. Chadwick, Dalton Transactions. 42 (2013) 8979.
- [57] M.M. Stalzer, M. Delferro, T.J. Marks, Catal Lett. 145 (2015) 3–14.
- [58] J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, Chem. Rev. 105 (2005) 4073–4147.
- [59] J.D.A. Pelletier, J.-M. Basset, Acc. Chem. Res. 49 (2016) 664–677.
- [60] C. Copéret, W.-C. Liao, C.P. Gordon, T.-C. Ong, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 10588–10596.
- [61] S.L. Wegener, T.J. Marks, P.C. Stair, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 206–214.
- [62] T.F. McKenna, J.B.P. Soares, Chemical Engineering Science. 56 (2001) 3931–3949.
- [63] S.L. Scott, J. Amor Nait Ajjou, Chemical Engineering Science. 56 (2001) 4155–4168.
- [64] A. Kheradmand, A.R. S.a, F. Khorasheh, M. Baghalha, H. Bahrami, Polymers for Advanced Technologies. 26 (2015) 315–321.
- [65] B. Choi, J. Lee, S. Lee, J.-H. Ko, K.-S. Lee, J. Oh, J. Han, Y.-H. Kim, I.S. Choi, S. Park, Macromolecular Rapid Communications. 34 (2013) 533–538.
- [66] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Chem. Rev. 112 (2012) 6156–6214.
- [67] Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z.-Z. Yu, J.-Y. Dong, Chem. Mater. 22 (2010) 4096–4102.
- [68] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Progress in Polymer Science. 35 (2010) 1350–1375.
- [69] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Materials. 6 (2007) 183–191.
- [71] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Progress in Materials Science. 56 (2011) 1178–1271.
- [72] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Progress in Materials Science. 57 (2012) 1061–1105.
- [73] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19954–19958.
- [74] M.E. Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. el K. Qaiss, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, Polymer Composites. 33 (2012) 733–744.
- [75] M. Alexandre, M. Pluta, P. Dubois, R. Jérôme, Macromolecular Chemistry and Physics. 202 (2001) 2239–2246.
- [76] R. Asmatulu, W.S. Khan, R.J. Reddy, M. Ceylan, Polymer Composites. 36 (2015) 1565–1573.
- [77] B.K. Bahuleyan, M.A. Atieh, S.K. De, M.J. Khan, M.A. Al-Harthi, J Polym Res. 19 (2012) 9744.
- [78] Y. Chen, Y. Qi, Z. Tai, X. Yan, F. Zhu, Q. Xue, European Polymer Journal. 48 (2012) 1026–1033.
- [79] F. Ciardelli, S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci, G. Ruggeri, Polymer International. 57 (2008) 805–836.
- [80] F. Daver, E. Baez, R.A. Shanks, M. Brandt, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 80 (2016) 13–20.

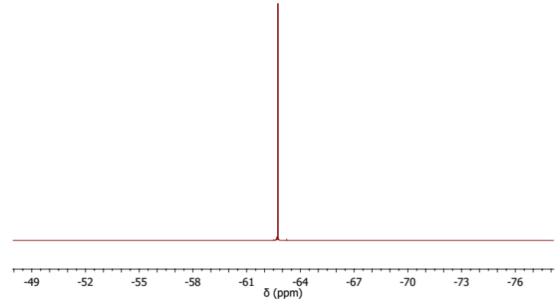
- [81] J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, C. Liu, Carbon. 49 (2011) 1094– 1100.
- [82] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, J. Mater. Chem. 19 (2009) 7098–7105.
- [83] W. Gao, Y. Ma, Y. Zhang, Q. Chen, H. Chen, B. Zhu, J. Jia, A. Huang, K. Xie, Y. Bai, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 107 (2018) 479–488.
- [84] N. Guo, S.A. DiBenedetto, P. Tewari, M.T. Lanagan, M.A. Ratner, T.J. Marks, Chem. Mater. 22 (2010) 1567–1578.
- [85] H. Hu, G. Zhang, L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, Z. Zhao, Carbon. 50 (2012) 4596–4599.
- [86] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Macromolecules. 43 (2010) 6515–6530.
- [87] S.N. Tripathi, G.S.S. Rao, A.B. Mathur, R. Jasra, RSC Adv. 7 (2017) 23615–23632.
- [88] S.K. Kumar, B.C. Benicewicz, R.A. Vaia, K.I. Winey, Macromolecules. 50 (2017) 714–731.
- [89] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Small. 6 (2010) 711–723.
- [90] Y. Lin, J. Jin, M. Song, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3455–3461.
- [91] H. Kim, S. Kobayashi, M.A. AbdurRahim, M.J. Zhang, A. Khusainova, M.A. Hillmyer, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Polymer. 52 (2011) 1837–1846.
- [92] T. Hees, F. Zhong, T. Rudolph, A. Walther, R. Mülhaupt, Advanced Functional Materials. 27 (2017) 1605586.
- [93] W. Kaminsky, Front. Chem. Sci. Eng. 12 (2018) 555–563.
- [94] A. Maneshi, J. Soares, L. Simon, John Wiley & Sons, Ltd, 2011: pp. 53–88.
- [95] M.A. Milani, D. González, R. Quijada, N.R.S. Basso, M.L. Cerrada, D.S. Azambuja, G.B. Galland, Composites Science and Technology. 84 (2013) 1–7.
- [96] H.-X. Zhang, Y.-M. Hu, D.-H. Lee, K.-B. Yoon, X.-Q. Zhang, RSC Adv. 6 (2016) 26553–26558.
- [97] H. Zhang, J.-H. Park, K.-B. Yoon, Composites Science and Technology. 154 (2018) 85–91.
- [98] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer. 49 (2008) 3187–3204.
- [99] G. Pavoski, T. Maraschin, M.A. Milani, D.S. Azambuja, R. Quijada, C.S. Moura, N. de Sousa Basso, G.B. Galland, Polymer. 81 (2015) 79–86.
- [100] M. Nisar, M. da G.S. Bernd, L.C.P. da S. Filho, J. Geshev, N.R. de S. Basso, G.B. Galland, Journal of Applied Polymer Science. 135 (2018) 46820.
- [101] G.B. Galland, R.F. de Souza, R.S. Mauler, F.F. Nunes, Macromolecules. 32 (1999) 1620–1625.
- [102] T. Wiedemann, G. Voit, A. Tchernook, P. Roesle, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 2078–2085.
- [103] S.D. Allen, D.R. Moore, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, Journal of Organometallic Chemistry. 683 (2003) 137–148.
- [104] E. Carmona, M. Paneque, M.L. Poveda, Polyhedron. 8 (1989) 285–291.
- [105] T. Beringhelli, D. Donghi, D. Maggioni, G. D'Alfonso, Coordination Chemistry Reviews. 252 (2008) 2292–2313.
- [106] J. Tian, S. Wang, Y. Feng, J. Li, S. Collins, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 144 (1999) 137–150.
- [107] J.M. Blackwell, W.E. Piers, M. Parvez, Org. Lett. 2 (2000) 695–698.

- [108] I. D'Auria, S. Milione, T. Caruso, G. Balducci, C. Pellecchia, Polym. Chem. 8 (2017) 6443–6454.
- [109] L. Falivene, T. Wiedemann, I. Göttker-Schnetmann, L. Caporaso, L. Cavallo, S. Mecking, J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 1305–1312.
- [110] I.R. Thomas, I.J. Bruno, J.C. Cole, C.F. Macrae, E. Pidcock, P.A. Wood, WebCSD: the online portal to the Cambridge Structural Database, J Appl Cryst. 43 (2010) 362–366.
- [111] T. Kuila, T. Tripathy, J. Hee Lee, Woodhead Publishing, 2012: pp. 181–215.
- [112] G.J.P. Britovsek, J. Ugolotti, A.J.P. White, Organometallics. 24 (2005) 1685–1691.
- [113] B.A. Morrow, A. Devi, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 68 (1972) 403–422.
- [114] G.D. Sorarù, N. Dallabona, C. Gervais, F. Babonneau, Chem. Mater. 11 (1999) 910–919.
- [115] A. Agarwala, T. Subramani, A. Goldbourt, D. Danovich, R. Yerushalmi, Angewandte Chemie International Edition. 52 (2013) 7415–7418.
- [116] L.-S. Du, J.F. Stebbins, Journal of Non-Crystalline Solids. 315 (2003) 239–255.
- [117] L.-S. Du, J.F. Stebbins, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 10063–10076.
- [118] H. Koller, C. Fild, R.F. Lobo, Microporous and Mesoporous Materials. 79 (2005) 215–224.
- [119] A. Sayari, I. Moudrakovski, C. Danumah, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, K.F. J. Phys. Chem. 99 (1995) 16373–16379.
- [120] G. Busca, Catalysis Today. 41 (1998) 191–206.
- [121] J.-W. Shen, W.-Y. Huang, S.-W. Zuo, J. Hou, Journal of Applied Polymer Science. 97 (2005) 51–59.

Anexos

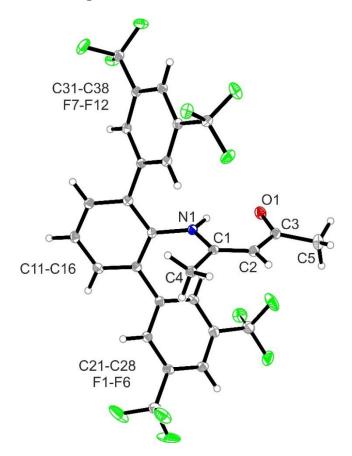
## A1. Ligando L<sub>1</sub>. Espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F en CDCl<sub>3</sub>.





RMN  $^{19}$ F (470 MHz,  $C_6D_6$ , 298K)

## A2. Estructura cristalina ligando L<sub>1</sub>.



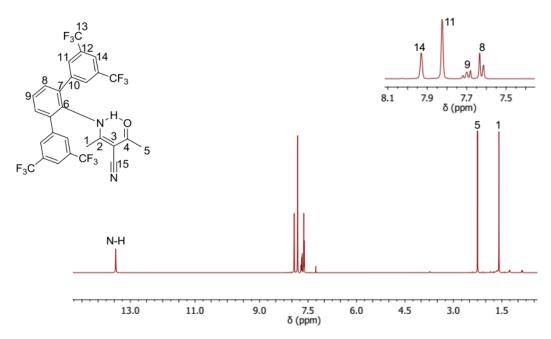
## A3. Parámetros de refinamiento estructura cristalina L<sub>1</sub>.

	L <sub>1</sub>
Formula empírica	C27H17F12NO
Peso molecular	599,42
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	1,54178
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C 1 2/c 1
a(Å)	24,3538(14)
b(Å)	11,7145(6)
c(Å)	18,5136(10)
$\alpha(^0)$	90
$\beta(0)$	107,677(3)
γ(°) 90	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5032,4(5)
Z	8
Densidad (calculada) (g/cm <sup>3</sup> )	1,582
Coeficiente de absorción (mm <sup>-</sup>	1,413
F(000)	2416
Tamaño del cristal (mm³)	0,050 x 0,120 x 0,180
Índices limitantes	-28 ≤ h ≤ 28
	-13 ≤ k ≤ 13
	- 22 ≤l ≤ 21
Reflexiones recogidas	29993
Reflexiones independientes	4413 [R(int) = 0,0599]
Datos/restricciones/parámetros	4413 / 162 / 432
Ajuste en F <sup>2</sup>	1,048
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0426
7	wR2 = 0,1058
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0555
	wR2 = 0,1130
Mayor diferencia entre pico / agujero, e.Å <sup>-3</sup>	0,349 y -0,277

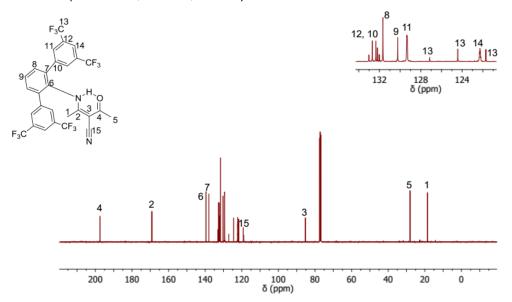
# A4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para ligando L<sub>1</sub>.

L <sub>1</sub> (distancias de enlace, Å)		L <sub>1</sub> (ángulos de enlace, º)	
N1-C1	1,355(3)	C1-N1-C11	125,27(18)
N1-H1	0,91(3)	C11-N1-H1	118,0(16)
C1-C2	1,376(3)	N1-C1-C4	117,76(18)
C2-C3	1,435(3)	C1-C2-C3	124,0(2)
C3-C5	1,513(3)	C3-C2-H2	118,0
C4-H4B	0,98	O1-C3-C5	119,1(2)
C5-H5A	0,98	C1-N1-H1	115,3(16)
C5-H5C	0,98	N1-C1-C2	121,76(19)
N1-C11	1,435(3)	C2-C1-C4	120,47(19)
O1-C3	1,243(3)	O1-C3-C2	122,7(2)
C1-C4	1,502(3)	C2-C3-C5	118,2(2)
C2-H2	0,95	C1-C4-H4A	109,5
C4-H4A	0,98	C3-C5-H5A	109,5
C4-H4C	0,98	C1-C4-H4B	109,5
C5-H5B	0,98	H5B-C5-H5C	109,5

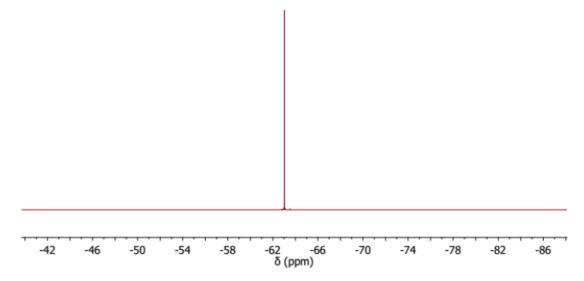
## A5. Ligando $L_2$ . Espectros de RMN $^1H$ , $^{13}C$ y $^{19}F$ en $C_6D_6$ .



#### RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

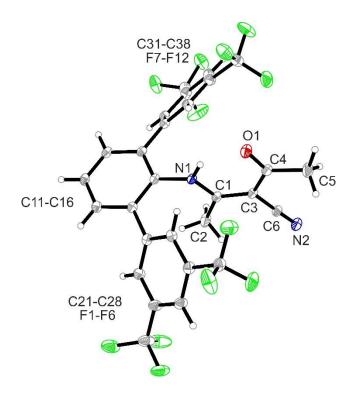


RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)



RMN <sup>19</sup>F (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K)

## A6. Estructura cristalina ligando L2.



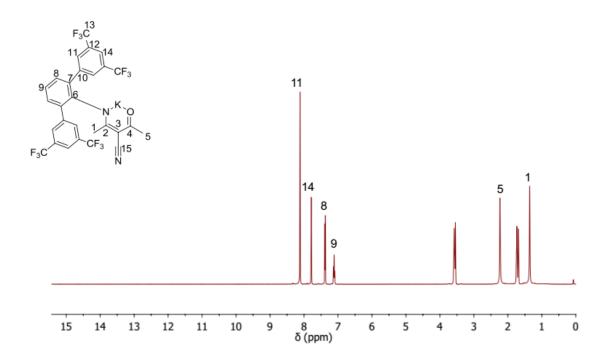
#### A7. Parámetros de refinamiento estructura cristalina L2.

	L <sub>2</sub>	
Formula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	
Peso molecular	624,43	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	1,54178	
Sistema cristalino	ortorrómbico	
Grupo espacial	<i>P</i> b c n	
a(Å)	16,2306(5)	
b(Å)	23,4920(8)	
c(Å)	14,0539(5)	
$\alpha(0)$	90	
β(°)	90	
γ(°)	90	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5358,6(3)	
Z	8	
Densidad (calculada) (g/cm <sup>3</sup> )	1,548	
Coeficiente de absorción (mm <sup>-</sup> 1)	1,367	
F(000)	2512	
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0,060 x 0,120 x 0,160	
Índices limitantes	□19 ≤ h ≤ 19	
	□27 ≤ k ≤ 27	
	□16 ≤l ≤ 16	
Reflexiones recogidas	68899	
Reflexiones independientes	4750 [R(int) = 0,0946]	
Datos/restricciones/parámetros	4750 / 75 / 422	
Ajuste en F <sup>2</sup>	1,057	
Índice R final [/>2□(/)]	R1 = 0.0434	
,	wR2 = 0,1058	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0570	
	wR2 = 0,1139	
Mayor diferencia entre pico /	0,297 y -0,279	
agujero, e.Å <sup>-3</sup>		

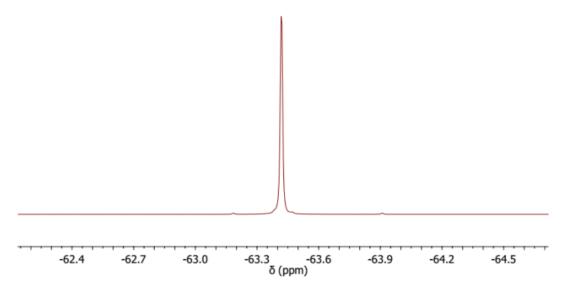
# A8. Distancias (Å) y ángulos ( $^{0}$ ) de enlace seleccionados para ligando L<sub>2</sub>.

L <sub>2</sub> (distancia	s de enlace, Å)	<b>L</b> ₂ (ángulos	de enlace, <sup>0</sup> )
N1-C1	1,331(2)	C1-N1-C11	125,75(16)
N1-H1	0,94(2)	C11-N1-H1	118,6(14)
C1-C2	1,492(3)	N1-C1-C2	118,88(17)
C2-H2B	0,98	C1-C2-H2A	109,5
C3-C6	1,425(3)	H2A-C2-H2B	109,5
C4-O1	1,235(2)	H2A-C2-H2C	109,5
C5-H5A	0,98	C1-C3-C6	117,94(17)
C5-H5C	0,98	C6-C3-C4	118,35(17)
N1-C11	1,431(2)	O1-C4-C5	120,39(18)
C1-C3	1,396(3)	C4-C5-H5A	109,5
C2-H2A	0,98	H5A-C5-H5B	109,5
C2-H2C	0,98	H5A-C5-H5C	109,5
C3-C4	1,449(3)	N2-C6-C3	178,6(2)
C4-C5	1,498(3)	C16-C11-N1	120,14(17)
C5-H5B	0,98	C1-N1-H1	115,7(14)
C6-N2	1,153(2)	N1-C1-C3	120,44(17)
		C3-C1-C2	120,68(17)
		C1-C2-H2B	109,5
		C1-C2-H2C	109,5
		H2B-C2-H2C	109,5
		C1-C3-C4	123,66(16)
		O1-C4-C3	121,23(18)
		C3-C4-C5	118,36(17)
		C4-C5-H5B	109,5
		C4-C5-H5C	109,5
		H5B-C5-H5C	109,5
		C12-C11-N1	118,58(17)

## A9. Ligando L<sub>3</sub>. Espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F en THF-d<sup>8</sup>.

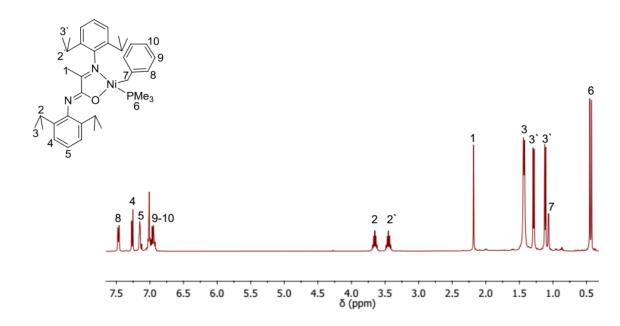


**RMN** <sup>1</sup>**H** (400 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 298 K)

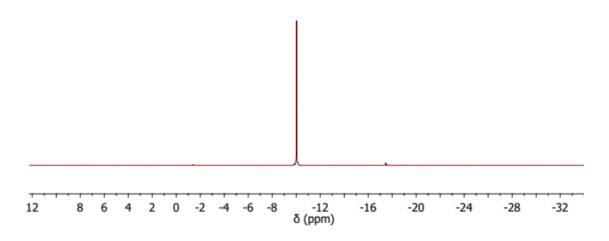


RMN <sup>19</sup>F (470 MHz, THF-d<sup>8</sup>, 298K)

#### A10. Complejo 1. Espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

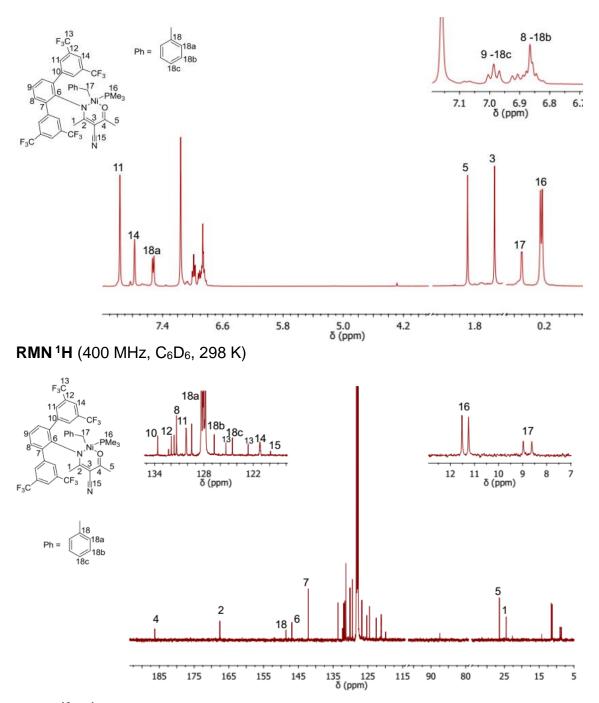


 $RMN^{1}H$  (400 MHz,  $C_{6}D_{6}$ , 298 K)

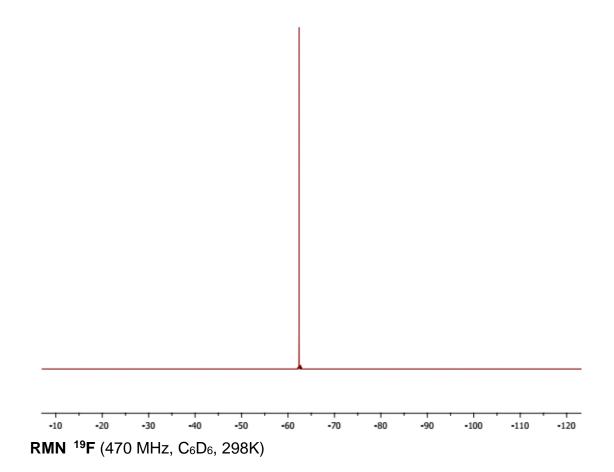


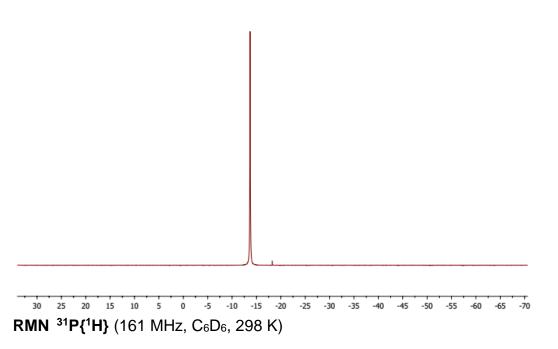
**RMN**  $^{31}P\{^{1}H\}$  (161 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K)

## A11. Complejo 2. Espectros de RMN $^1$ H, $^{13}$ C, $^{19}$ F y $^{31}$ P C $_6$ D $_6$ .

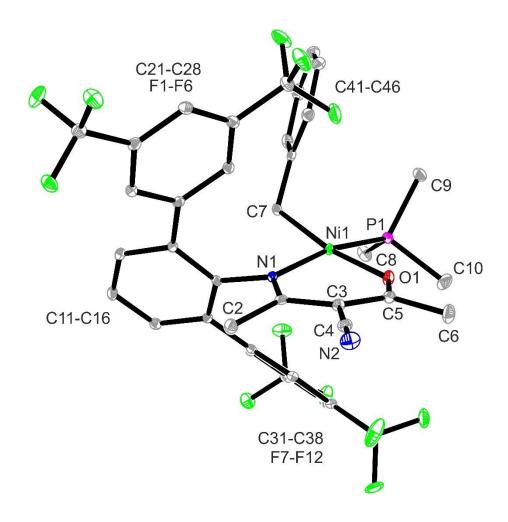


**RMN**  $^{13}C\{^{1}H\}$  (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K)





## A12. Estructura cristalina complejo 2.



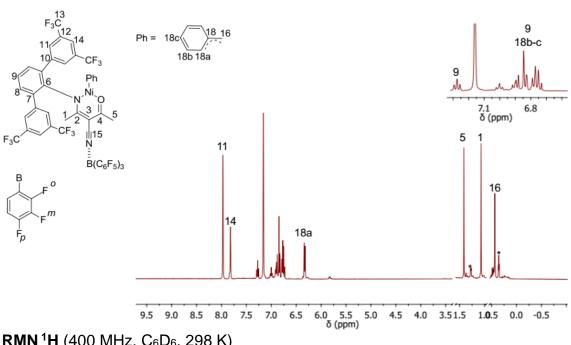
## A13. Parámetros de refinamiento estructura cristalina complejo 2.

	2	
Formula empírica	C38H31F12N2NiOP	
Peso molecular	849,33	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	1,54178	
Sistema cristalino	triclínic	
Grupo espacial	P -1	
a(Å)	12,1565(5)	
b(Å)	12,5831(5)	
c(Å)	14,4451(6)	
$\alpha(^0)$	89,6950(10)	
β( <sup>0</sup> )	69,5110(10)	
γ(°)	63,0430(10)	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1813,56(13)	
Z	2	
Densidad (calculada) (g/cm <sup>3</sup> )	1,555	
Coeficiente de absorción (mm <sup>-</sup> 1)	2,063	
F(000)	864	
Tamaño del cristal (mm³)	0,116 x 0,210 x 0,258	
Índices limitantes	-14 ≤ h ≤ 14	
	-15 ≤ k ≤ 15	
	-17 ≤l ≤ 17	
Reflexiones recogidas	27216	
Reflexiones independientes	6834 [R(int) = 0,0242]	
Datos/restricciones/parámetros	6834 / 139 / 558	
Ajuste en F <sup>2</sup>	1,043	
Índice R final [ <i>I&gt;2σ(I)</i> ]	R1 = 0,0284	
,	wR2 = 0,0698	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0297	
	wR2 = 0,0707	
Mayor diferencia entre pico /	0,267 y -0,338	
agujero, e.Å <sup>-3</sup>		

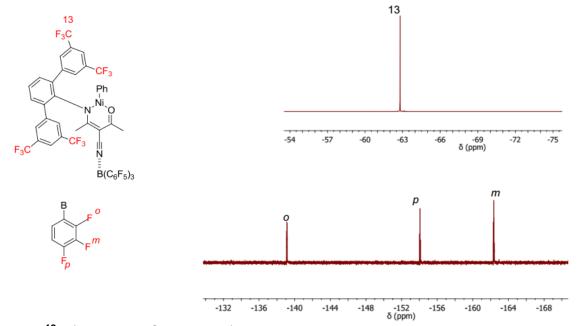
A14. Distancias (Å), ángulos (°) de enlace y ángulos de torsión seleccionados para complejo 2.

2 (distancias	s de enlace, Å)	<b>2</b> (ángulos de enlace, º)	
N1-C1	1,3213(17)	C1-N1-C11	115,63(11)
N1-Ni1	1,9711(11)	C11-N1-Ni1	117,64(8)
Ni1-O1	1,9035(10)	O1-Ni1-C7	170,56(5)
Ni1-P1	2,1779(4)	O1-Ni1-P1	87,06(3)
P1-C9	1,8158(15)	C9-P1-C8	103,43(7)
P1-C10	1,8223(16)	C8-P1-C10	101,38(8)
C1-C2	1,5135(18)	C8-P1-Ni1	120,33(5)
C3-C5	1,406(2)	C1-N1-Ni1	126,21(9)
C5-C6	1,406(2)	O1-Ni1-N1	91,22(4)
N1-C11	1,4405(17)	N1-Ni1-C7	94,37(5)
N2-C4	1,152(2)	N1-Ni1-P1	167,79(3)
Ni1-C7	1,9820(13)	C5-O1-Ni1	129,73(9)
O1-C5	1,2660(17)	C9-P1-C10	101,68(8)
P1-C8	1,8186(15)	C9-P1-Ni1	111,90(5)
C1-C3	1,4291(19)	C10-P1-Ni1	111,90(5)
C3-C4	1,4341(19)	N1-C1-C2	121,76(12)
	1 (ángulos	de torsión, °)	
C11-N1-C1-C3		173,01(12)	
C11-N1-C1-C2		-3,60(18)	
N1-C1-C3-C5		-13,0(2)	
N1-C1-C3-C4		172,09(12)	
Ni1-O1-C5-C3		7,5(2)	
C1-C3-C5-O1		8,6(2)	
C1-C3-C5-C6		-169,26(13)	
Ni1-N1-C1-C3		1,53(18)	
Ni1-N1-C1-C2		-175,08(9)	
C2-C1-C3-C5		163,83(13)	
C2-C1-C3-C4		-11,11(18)	
Ni1-O1-C5-C6		-174,51(10)	
C4-C3-C5-O1		-176,40(13) 65,60(13)	
Ni1-N1-C11-C16 Ni1-N1-C11-C12		-113,28(12)	
NIT-NT-CTT-CTZ		-113,28(12)	

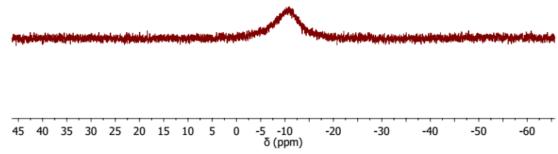
#### A15. Aducto 3. Espectros de RMN $^1H$ , $^{19}F$ y $^{11}B$ C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



#### RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K)



RMN <sup>19</sup>F (470 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298K)



 $\textbf{RMN} \ ^{11}\textbf{B} \ (160 \ \text{MHz}, \ C_6D_6, \ 298K)$