

# Complejos *pincer* y su comportamiento como iniciadores en polimerización de etileno

Pincer complexes and their behavior as initiators for ethylene polymerization

COLCIENCIAS TIPO 3. ARTÍCULO DE REVISIÓN

RECIBIDO: OCTUBRE 10, 2012; ACEPTADO: DICIEMBRE 3, 2012

John Jady Hurtado Belalcazar  
[jjhb1977@gmail.com](mailto:jjhb1977@gmail.com)

Universidad Santiago de Cali, Colombia

## **Resumen**

En esta revisión se describe la síntesis, caracterización de complejos *pincer* con metales de transición Pd(II), Ni(II) y Cr(III), su comportamiento catalítico como iniciadores en reacciones de polimerización de etileno en presencia de un cocatalizador. Además, se discute cómo influye en las actividades y propiedades del polímero: la naturaleza y cantidad de cocatalizador, la estructura y propiedades electrónicas de los ligandos y la variación en la temperatura. Los polímeros que se obtienen son lineales, de alta densidad y caracterizados mediante FT-IR, DSC y GPC.

## **Palabras Clave**

Complejos Pincer; Polimerización de Etileno, Catálisis Homogénea.

## **Abstract**

In this paper is described the characterization of Pd(II), Ni(II) and Cr(III) *pincer* complexes, their behavior as initiators for ethylene polymerization in the presence of a co-catalyst is reported. The effects of co-catalyst nature and concentration, structure and electronics properties from ligands and temperature variation is also discussed. The obtained polymers are linear high-density and were characterized by FT-IR, DSC and GPC.

## **Keywords**

Pincer Complexes, Ethylene Polymerization, Homogeneous Catalysis

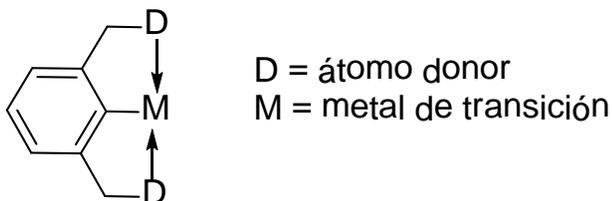
**Agradecimiento.** A los profesores, Dr. Mauricio Valderrama y Dr. René Rojas (Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile) por sus orientaciones, consejos y sugerencias. Además, por la calidad humana y apoyo constante.

## I. INTRODUCCIÓN

Recientemente nuestro grupo de investigación ha estado interesado en la síntesis de complejos soportados en ligandos pincer, todo ello influenciado por el potencial uso que presentan este tipo de complejos como catalizadores para diferentes reacciones, algunas son: adición de Kharasch (Gossage et al., 1998), Heck (Yoong et al., 2006) Suzuki-Miyaura (Bedford et al., 2000), Negishi (Wang et al., 2009), Stille (Echavarren & Still, 1987), Kumada (Zhong et al., 2007), Sonogashira (Bolliger & Frech, 2009), Hiyama (Inés et al., 2008) acoplamiento carbono-carbono (Zang et al., 2009), polimerización de esteres cíclicos (Mazzeo et al., 2010), alilación de aldehídos (Solin et al., 2003), condensación aldólica (Guillena et al., 2002) hidroaminación de alquenos (Helgert et al., 2012), Diels-Alder (Motoyama et al., 2001), Hidrodesulfuración (Sommer et al., 2005) y polimerización de etileno (Atienza et al., 2011), siendo este último tipo de catálisis donde nos concentraremos.

Moulton y Shaw (1977) sintetizaron por primera vez compuestos que contenían ligandos tridentados de tipo pincer, seguidos por Van Koten y Noltes (Van Koten et al., 2001). Los ligandos pincer son compuestos orgánicos que en su estructura contienen átomos donores, capaces de coordinarse a un centro metálico en forma tridentada. Los complejos pincer se obtienen de la combinación entre un ligando pincer y un metal de transición, y se pueden representar de manera general como un anillo, *orto*-disustituido con tres átomos donores unidos al centro metálico (Figura 1) (Morales-Morales, 2008).

Figura 1. Complejo *pincer*

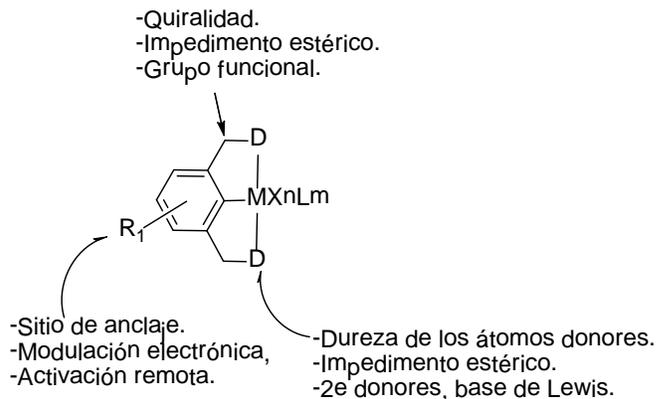


La capacidad de estas especies de comportarse como un quelato tridentado permite la generación de dos metalociclos de cinco miembros que proporciona una mayor estabilidad al enlace metal-carbono.

Algunas características de los compuestos pincer son: alta estabilidad térmica, estabilidad al aire, altos puntos de fusión (mayor de 250 °C), pueden ser sublimados sin descomponerse. Estas cualidades permiten que los complejos pincer sean utilizados en diferentes áreas de la

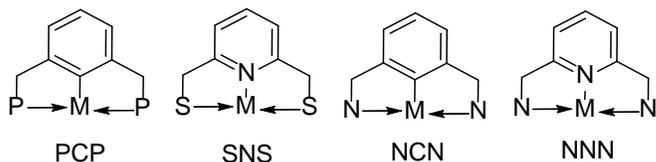
química, particularmente catálisis homogénea y síntesis de nuevos materiales (Van der Boom et al., 2003). Las propiedades de los ligandos pincer, pueden ser fácilmente ajustadas mediante modificaciones que permiten controlar el ambiente estérico y electrónico del centro metálico (Figura 2).

Figura 2. Modificaciones en los ligandos pincer que permiten modular las propiedades del centro metálico en el complejo



En 2011, Szabó et al., informaron que los complejos pincer pueden ser clasificados dependiendo de los tres átomos enlazados al centro metálico como: PCP, SNS, NCN, NNN (Figura 3) (Selander & Szabó, 2011). En este contexto, Lan-Chang et al., (2006) publicaron la síntesis, caracterización y reactividad de complejos de níquel(II) derivados de ligandos pincer PNP. Complejos NOC (Vicente et al., 2010), complejos SNS (Liu et al., 2009) y complejos NNN (Decken et al., 2005).

Figura 3. Tipos de complejos pincer



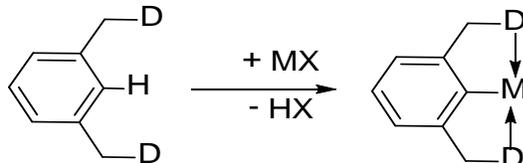
En la Figura 3 se muestra que el término pincer, que en principio se aplicaba solo a derivados 1,3-disustituidos de un anillo arílico, puede ampliarse a derivados disustituidos con anillo piridínico. El diseño, caracterización y propiedades de complejos pincer NCN han sido publicados por Rietvel et al., (1997). Pugh y Danopoulos (2007) publicaron acerca de complejos pincer con diferentes metales de transición derivados de carbenos del tipo CNC.

Existen varios procedimientos para la metalación de ligandos pincer, estos estudios han permitido concluir que

la síntesis de los complejos depende principalmente de las características del ligando y el precursor del metal. A continuación se muestran algunos métodos:

1) Ciclometalación de ligandos del tipo DCD por activación del enlace C-H en el anillo aromático central: es el método más simple y directo. Consiste en hacer reaccionar el ligando *pincer* con el respectivo precursor del metal (Figura 4) (Baber et al., 2006).

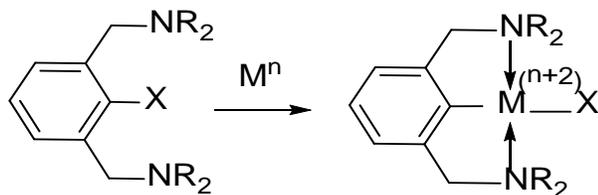
Figura 4. Síntesis de complejos *pincer* mediante activación C-H



En el contexto de la síntesis de complejos *pincer* por activación C-H, en 2010 Hirotsu et al., informaron la preparación de complejos de paladio(II) mediante la reacción entre ligandos *pincer* NCN y la sal tetracloropaldato de litio  $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ .

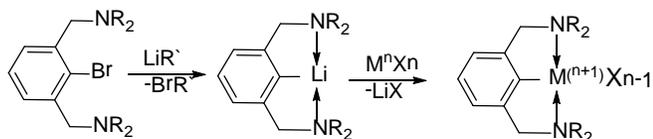
2) Adición oxidativa; consiste en la reacción entre un haluro de arilo precursor por ejemplo;  $\text{NC}(\text{Br})\text{N}$  y un compuesto metálico en estado de oxidación cero(0), esta metodología es muy utilizada cuando no se puede obtener complejos *pincer* por activación directa del enlace C-H. Mediante esta ruta se pueden sintetizar complejos NCN (Figura 5) (Alsters et al., 1992).

Figura 5. Síntesis de complejos *pincer* por adición oxidativa



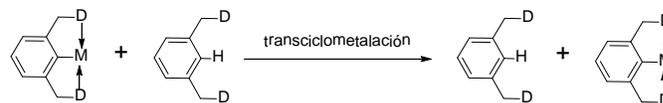
3) Transmetalación: en esta metodología, primero se lleva a cabo una reacción entre un ligando precursor  $\text{NC}(\text{Br})\text{N}$  con un compuesto  $(\text{Li}-\text{R}')$ , produciendo un intercambio cuantitativo y posteriormente se adiciona el precursor del metal (Figura 6) (Jung et al., 2003).

Figura 6. Síntesis de complejos *pincer* mediante reacción de transmetalación



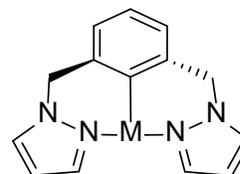
4) Transciclometalación: este término fue adoptado observando una analogía con la transesterificación en química orgánica (Figura 7) (Albrecht et al., 2001).

Figura 7. Síntesis de complejos *pincer* mediante la reacción de transciclometalación



Algunos grupos de investigación han explorado la síntesis de complejos *pincer* que contienen en su estructura anillos de seis miembros, en particular empleando pirazol como grupo donador y conectado por un espaciador al anillo arílico central. Estos compuestos son más estables y el ligando presenta mayor flexibilidad y la posibilidad de coordinar el centro metálico de una forma *facial* o *meridional* (Figura 8) (Canty et al., 2000).

Figura 8. Complejo *pincer* que contienen heterometalociclos de seis miembros



M = metal de transición.

En la última década el desarrollo de compuestos que contienen ligandos tridentados de tipo *pincer* ha experimentado un gran avance, tanto en diseño como en aplicaciones. Se debe destacar las investigaciones realizadas por Morales-Morales, en la preparación de complejos "pincer" activos como catalizadores en diferentes reacciones de síntesis orgánicas. (Singleton, 2003; Zang et al., 2009).

Complejos *pincer* con diferentes metales de transición se han estudiado como iniciadores para polimerizar etileno en presencia de un cocatalizador, entre estos metilaluminoxano(MAO). El polietileno es uno de los polímeros de gran interés para la industria petroquímica, la atención y demanda de este termoplástico, radica en sus propiedades como: inercia química, elasticidad, resistencia térmica, resistencia al impacto, buena procesabilidad, entre otras (Brintzinger et al., 1995). Estas cualidades permiten que el polietileno sirva como base para la fabricación de una gran cantidad de productos: bolsas de todo tipo, pañales desechables, platos, botellas, bandejas, etc.,

(Younkin et al., 2000). El Polietileno es el polímero que más se ve en la vida diaria, es el plástico más popular del mundo y la estrella comercial de la industria petroquímica en Colombia.

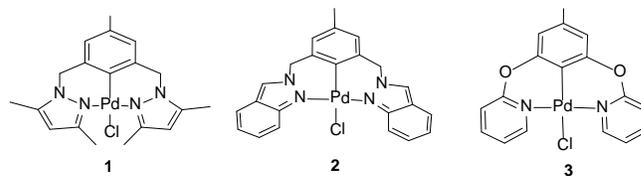
Es importante destacar que la mayoría de los metales de transición han sido estudiados en síntesis de compuestos que pueden ser activos como catalizadores para la polimerización de olefinas. De estos estudios es posible concluir que para generación de especies altamente activas, los compuestos deben poseer dos características esenciales: 1) Deficiencia electrónica: todos los catalizadores conocidos son especies *deficiente de electrones*, ya que con excepción de algunos de 15 y 16 electrones, la mayoría contiene 14 electrones o menos. 2) el centro activo debe tener un sitio de coordinación vacante, adyacente a la cadena del polímero creciente (Johnson et al., 1995). Después de Ziegler y Natta (premio nobel 1963) (Kesty et al., 1992) posiblemente los aportes más importantes a la polimerización de olefinas mediante el método de coordinación catalítica fueron realizados alrededor de 1980 y corresponden al uso de complejos organometálicos del grupo 4 (Ti, Zr, Hf), del tipo metallocenos (Mc Knight & Waymouth, 1998).

En este artículo se contempla el estudio de complejos pincer con metales de transición (Pd, Ni y Cr) y su comportamiento como iniciadores en reacciones de polimerización de etileno en presencia de un cocatalizador.

## II. COMPLEJOS PINCER DE PALADIO(II) Y SU COMPORTAMIENTO EN POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Para estudiar el comportamiento de complejos pincer de paladio como iniciadores en reacciones de polimerización de etileno se utiliza un Reactor Parr, el cual se carga con la cantidad deseada de complejo, MAO y tolueno dentro de una cámara seca y bajo atmósfera de nitrógeno. El reactor se retira de la cámara y se conecta a un sistema de agitación mecánica con temperatura controlada y entrada de etileno. La reacción se termina por adición de metanol/HCl (10% v/v). El polímero se obtiene al filtrar la mezcla de reacción, luego se lava con acetona y se deja secar a temperatura ambiente hasta peso constante. Los complejos estudiados se muestran en la Figura 9. El comportamiento catalítico en presencia de MAO y propiedades de los polímeros obtenidos con los complejos 1-3 se resumen en la Tabla 1.

**Figura 9. Complejos pincer de paladio(II) activos en polimerización de etileno**



Estos complejos fueron obtenidos como sólidos de color amarillo, estables al aire y con altos rendimientos. Fueron caracterizado mediante técnicas espectroscópicas: FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (mono y bidimensional), análisis elemental y espectrometría de masas (Hurtado et al., 2010).

**Tabla 1. Resultado de Polimerización de etileno usando 1-3**

Complejo	$\mu\text{mol}$	Al/[Pd]	PE <sup>a</sup> (g)	Actividad <sup>c</sup>	Mw (g/mol)	Mw/Mn	Tf (°C)
1	8	3.000	2,15	67	69.000	1,6	136
2 <sup>b</sup>	10	2.500	0,48	41	131.000	2,3	135
3 <sup>d</sup>	8	3.000	4,80	148	128.000	1,9	135

Disolvente tolueno, <sup>a</sup>Polietileno; MAO/ tolueno 10% (15ml); tiempo de polimerización 1 hora; presión 4,0 bar y 1.000 rpm; temperatura de reacción 60 °C; <sup>b</sup>presión 3,5 bar y 600 rpm; <sup>c</sup>Kg polímero/(mol complejo)(h)(bar). <sup>d</sup>presión 4,0 bar y 1.000 rpm.

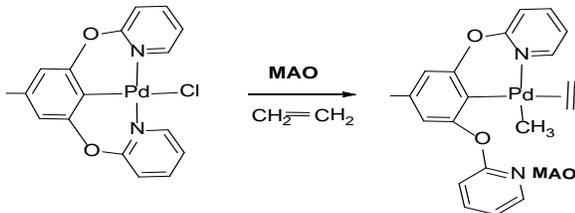
Al observar los datos de la Tabla 1, se aprecia que la actividad catalítica crece al incrementar la relación Al/[Pd]. Al comparar los complejos, se observa que **3** resultó más activo. Se cree que el oxígeno espaciador entre el anillo tolueno central y las piridinas en la estructura del complejo, interacciona con el MAO (ácido de Lewis). Esta interacción reduce la densidad electrónica en el centro metálico y probablemente contribuye en el aumento de las actividades. Este tipo de interacción fue observada en complejos de paladio(II) conteniendo el ligando bis[1,3-(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>pirazolilcarbonil]benceno, donde la presencia del grupo carbonilo redujo la capacidad  $\sigma$ -donora de los nitrógenos sobre el centro metálico (Guzei et al., 2003).

Para compuestos parecidos (ciclometalados que contiene un solo ligando cloruro), experimentos de espectroscopía UV-Visible de complejos derivados de ligandos CNN demuestran la formación de un paso clave en la reacción de polimerización que consiste en la generación de la especie catiónica activa (Pérez et al., 2005). Sobre la base de estos resultados se propuso que la reacción de polimerización utilizando los complejos 1-3 ocurre por un mecanismo similar. El primer paso consiste en la sustitución del cloruro por un grupo metil que incrementa la densidad electrónica del centro paladio.

En el siguiente paso, hay un rompimiento del enlace Pd-N que permite generar un sitio de coordinación vacante

en el centro metálico. Sin embargo, es probable que la especie activa se produzca por la interacción del par de electrones libres del nitrógeno de la piridina con MAO (Figura 10), ya que el MAO se comporta como un ácido de Lewis (Pedetour et al., 2001); esta interacción (complejación) ácido-base ha sido reportada recientemente en complejos que contienen ligandos con funcionalidad básica (Azoulay et al., 2009).

**Figura 10. Especie activa propuesta para polimerizar etileno utilizando 3**



El análisis de los datos muestra que los complejos *pincer* de paladio tienen moderada actividad comparados con valores obtenidos con complejos del tipo *no-metalocenos* de paladio (Gibson & Spitzmesser, 2003). Sus actividades son parecidas a las obtenidas con complejos ciclometalados de paladio(II) derivados de fenilhidrazonas (CNN-donor), actividades de 138 [g polímero/(mmol complejo)(h)(bar)] (Domínguez et al., 2004).

Se utilizó Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) para caracterizar los polímeros obtenidos. El GPC mostró que los polímeros presentan una estrecha distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ), por lo cual estos catalizadores generan una sola especie activa cuando reaccionan con MAO. Para las características térmicas el DSC mostró puntos de fusión entre 134-136 °C, esto indica la ausencia de ramificaciones en la cadena polimérica, los espectros de infrarrojo están de acuerdo con este resultado, al mostrar señales de polietileno lineal;  $\nu(\text{CH})$  2.918 y 2.850  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{CH})$  1.473 y 719  $\text{cm}^{-1}$  (Hurtado et al., 2009).

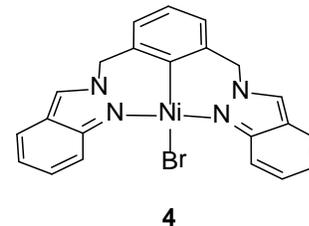
### III. COMPLEJOS PINCER DE NÍQUEL(II) ACTIVOS EN POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Ligandos *pincer* NNN, han sido utilizados para preparar complejos de Ni(II) activos como catalizadores en reacciones de dimerización de etileno y empleando MAO como cocatalizador (Huang et al., 2008). En 2009 Darkwa et al., informaron que complejos derivados de

ligandos 2,6-bis(pirazolilmetil)piridina y activados con  $\text{EtAlCl}_2$ , son activos en reacciones de oligomerización de etileno (Ojwach et al., 2009).

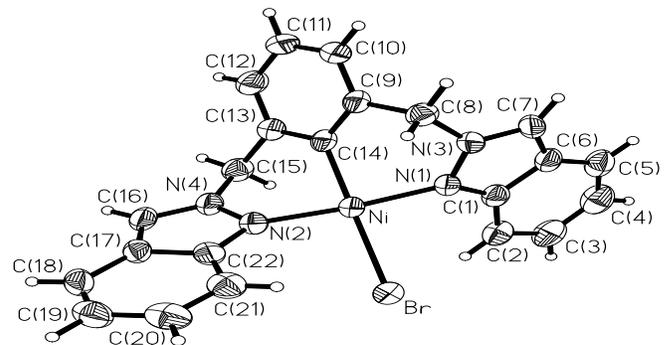
Por otra parte, el complejo de níquel(II) soportado en el ligando *pincer* NCN, bis(imino)aril 2,6-(2,6-Et<sub>2</sub>PhN=CH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br en presencia de MAO permitió oligomerizar etileno (Lee et al., 2008). Complejos *pincer* conteniendo pirazoles son menos activos que aquellos reportados con indazoles. En la Figura 11 se muestra un complejo *pincer* de níquel activo en polimerización de etileno.

**Figura 11. Complejo *pincer* de níquel(II) activo en polimerización de etileno**



Este complejo fue obtenido como un sólido de color amarillo, estable al aire y con rendimiento del 76%. Se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas: FTIR, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (mono y bidimensional), análisis elemental, espectrometría de masas y estudios de difracción de rayos X. La estructura molecular se muestra en la Figura 12.

**Figura 12. Estructura molecular de 4**



En la Figura 12, se aprecia que el ligando se coordina de forma tridentada al centro metálico a través del carbono (C14) del benceno, los nitrógenos coordinados al metal se encuentran en posición *trans* entre sí y el bromo completa la esfera de coordinación. En la estructura, el centro metálico muestra una geometría plano-cuadrada distorsionada, donde los átomos unidos al centro metálico

(N, C, N, Br) se encuentran desviados del plano, [desviación: Ni(0,0069 Å), Br(0,0046 Å), C(14) (0,0067 Å), (N1)(-0,0090 Å) y (N2)(-0,00091 Å)]. Este plano se encuentra desviado respecto del plano del anillo bencénico en 45,3°. El complejo contiene dos heterometalociclos de seis miembros fusionados adquiriendo una conformación de bote (Hurtado et al., 2011). El comportamiento catalítico y propiedades de los polímeros obtenidos con 4 se encuentran resumidos en la Tabla 2.

**Tabla 2. Polimerización de etileno con 4**

Complejo	μmol	Al/[Ni]	PE <sup>a</sup> (mg)	Actividad <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>f</sub> (°C)
4	4,2	1.500	25	5	200.000	2,8	131
4	4,2	2.500	55	23	119.000	2,3	132

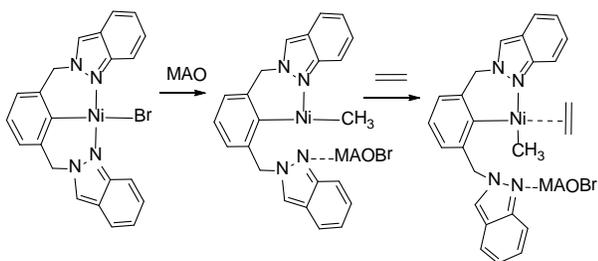
Disolvente tolueno (25 ml), <sup>a</sup>Polietileno; MAO/tolueno 10% (15 ml); tiempo de polimerización 1 h, presión 3,5 bar; velocidad de agitación 600 rpm; temperatura de reacción 60 °C; <sup>b</sup>Kg polímero / (mol complejo)(h)(bar).

El complejo 4, es el primer complejo pincer de níquel(II) activo para obtener polietileno lineal, de alta densidad y de alto peso molecular [200.000 g/mol]. Sin embargo, las actividades son menores que las obtenidas con el complejo de paladio [NCN-3,5-bis(indazol-2-ilmetil)tolueno]PdCl (2) bajo similares condiciones 41 [Kg PE/ (mol complejo)(h)(bar)]; {Al/ [Ni] = 2.500}. Se presume que la baja actividad del complejo comparada con los de paladio se deba a dos razones:

1) La distancia de enlace metal-nitrógeno es más corta que la observada en complejos similares con metales de transición de la segunda fila (Fossey & Richards, 2004).

2) En la reacción de polimerización, se observa una descomposición con formación de níquel(0). Se propuso que la polimerización ocurre a través de un mecanismo similar al mostrado con el complejo pincer 4. En un primer paso el MAO sustituye el bromuro por el grupo metil, incrementándose la nucleofilicidad del centro metálico. En un segundo paso el enlace Ni-N se rompe generando la vacante para que se coordine el etileno (Figura 13).

**Figura 13. Especie activa propuesta para polimerizar etileno utilizando 4**

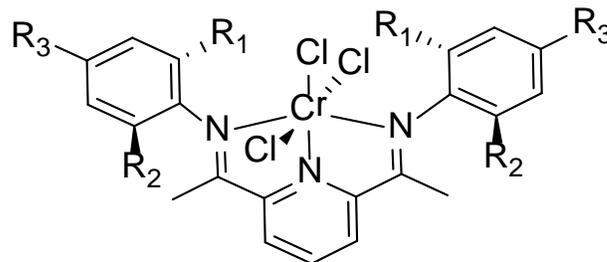


Es probable que la especie activa resulte de la interacción(acido-base) entre MAO y los nitrógenos que contienen un par de electrones libres (Boardman et al., 2008).

#### IV. COMPLEJOS PINCER DE CROMO(III) Y SU COMPORTAMIENTO EN POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Ligandos pincer CNC [Bis(carbene)pyridine] han sido utilizados para preparar complejos de Cr(III) activos como catalizadores en reacciones de oligomerización de etileno en presencia de MAO (McGuinness et al., 2003). Similar resultado se obtuvo con complejos pincer de hierro y cobalto (Britovsek et al., 2000). Esteruelas et al., describieron una familia de complejos de cromo(III) estables al aire, conteniendo ligandos tridentados del tipo bis(imino)piridina que en presencia de MAO y/o triisobutilaluminio son activos para obtener polietileno lineal de alta densidad.

**Figura 14. Complejos de cromo(III) derivados de ligandos bis(imino)piridina activos en polimerización de etileno**



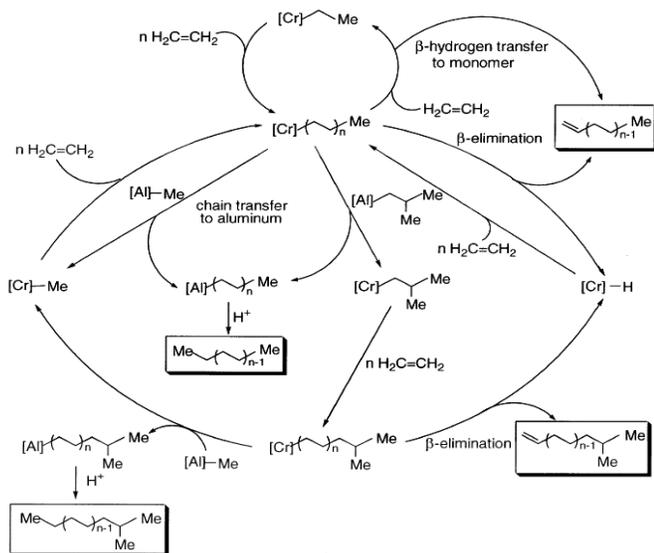
R<sub>1</sub> = Me, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu. R<sub>2</sub> = H, Me, <sup>i</sup>Pr. R<sub>3</sub> = H, Me.

La naturaleza y cantidad de cocatalizador influyó en el peso molecular del polímero obtenido. Su grado de cristalinidad fue de 80% ( $T_m = 134$  °C,  $\Delta H_m = -232$  J g<sup>-1</sup>). Además, los complejos fueron estudiados en copolimerización con (1-hexeno), obteniéndose 34.8 g de polietileno ramificado con  $M_w = 1470$  g/mol;  $M_w/M_n = 2.13$ ;  $T_m = 105$  °C y  $\Delta H_m = -246$  J g<sup>-1</sup>. En los experimentos, los complejos son disueltos y preactivados en una solución de tolueno/MAO, donde la solución cambia de color verde a café. Este tratamiento ayuda a solubilizar el complejo y generar la especie activa. Esta disolución bajo atmósfera inerte es estable durante varias semanas.

Sin embargo, se obtiene mayor actividad cuando la disolución se utiliza entre 30 y 60 minutos después de haberse preparado.

Tres tipos de iniciación y terminación de cadena fueron detectadas por RMN  $^{13}\text{C}$ . Iniciación: 1) metilación por parte del MAO, 2) transferencia de cadena sobre el cocatalizador seguida de hidrólisis y 3) formación del grupo metil después de la inserción de etileno al enlace Cr-H. Mientras que para la terminación fueron: 1) eliminación de hidrógeno beta, 2) transferencia del hidrógeno beta al monómero y 3) transferencia de cadena al cocatalizador (Figura 15) (Esteruelas et al., 2003).

**Figura 15. Posible ruta para propagación y terminación de cadenas de polietileno utilizando complejos de Cr(III) derivados de ligandos bis(imino)piridina**



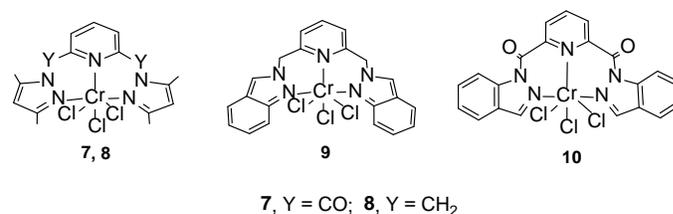
Por otra parte, se estudió el comportamiento catalítico al variar la temperatura en un rango entre 60-90 °C, la actividad disminuye al aumentar la temperatura además se obtiene mayor porcentaje de oligómeros. Este resultado es similar al observado con complejos de hierro y cobalto conteniendo ligandos bis(imino)piridina y utilizando temperaturas entre 35-70 °C (Britovsek et al., 1999). Aunque, la estabilidad de los complejos de cromo a 70 °C es mayor que la de los complejos de hierro y cobalto.

La estructura y propiedades electrónicas de los ligandos influyen notablemente sobre la actividad catalítica y el peso molecular del polímero. Los catalizadores más activos fueron aquellos que contenían sustituyentes pequeños obteniéndose  $[4 \times 10^7 \text{ g de polímero/ (mol de complejo) (h)(bar)}]$ , pero el peso molecular del polímero fue menor. Mientras que los complejos soportados con ligandos voluminosos permitieron obtener polietileno de mayor peso molecular pero con menor actividad. La presencia de grupos donores como metoxi en posición orto o para del

arilo no permitió generar especies activas para la polimerización (Esteruelas et al., 2003).

Complejos pincer derivados de azoles han sido estudiados como iniciadores en polimerización de etileno. Para las reacciones con los complejos 7-10 (Figura 16), se utilizó similar metodología a la desarrollada con los complejos pincer de paladio y níquel.

**Figura 16. Complejos pincer de cromo(III) derivados de azoles activos en polimerización de etileno.**



Estos complejos 7-10, fueron aislados como sólidos de color verde, estables al aire y con altos rendimientos. Fueron caracterizados mediante: espectroscopía infrarroja, susceptibilidad magnética, análisis elemental, cálculos teóricos y espectrometría de masas. Los ligandos pincer utilizados para preparar estos complejos contienen un grupo espaciador ( $\text{CH}_2$ ) o ( $\text{C}=\text{O}$ ) entre el anillo piridínico central y los grupos azoles, esta característica le proporciona flexibilidad cuando se coordinan al centro metálico permitiendo la formación de dos heterometalociclos de seis miembros y la posibilidad de obtener isómeros de geometría *facial* o *meridional*. Sin embargo, debido a la escasa solubilidad de los complejos, fue difícil obtener monocristales. Con el objeto de establecer la geometría de los compuestos, se llevaron a cabo estudios teóricos. Los resultados obtenidos para 7 y 8 mostraron que al comparar los estados fundamentales de los isómeros, el estado cuadruplete, resultó termodinámicamente más favorecido. También se observó que las distancias Cr-Cl son casi iguales en los isómeros. Sin embargo, las distancias de Cr-N para la piridina e indazol son más largas en el isómero de geometría *facial*, estos resultados se deben a la repulsión estérica ejercida por los heterometalociclos de seis miembros.

Por otra parte, se encontró una diferencia energética de 1,5 eV entre los orbitales de frontera de sus isómeros *facial*, mientras que los de geometría *meridional* mostraron menor valor. Lo anterior sugiere que los complejos presentan geometría de tipo *facial*. Resultados similares fueron obtenidos para 9 y 10 donde, el reemplazo del grupo  $\text{CH}_2$

por C=O en la estructura de los complejos, produce un cambio de hibridación desde  $sp^3$  a  $sp^2$  en el átomo de carbono espaciador entre los heterociclos. Este cambio induce una reducción en las distancias de los enlaces coordinativos del cromo, por ejemplo: enlaces Cr-Cl y Cr-N. Además, hay un aumento en la distancia entre los anillos que componen al ligando, esto es observado en la medición de la distancia centro a centro de los anillos. Análogamente existe un aumento en el ángulo diedro formado por los planos de los anillos en el ligando. Con el objeto de obtener mayor información acerca de la reorganización electrónica de los complejos debido a las diferencias entre los ligandos pincer, se realizaron estudios sobre superficie de potencial electrostático para 7-10.

Los cálculos de potencial electrostático mostraron que no existen variaciones significativas cuando se reemplaza en los complejos, el conector metileno ( $CH_2$ ) por carbonilo(C=O). Es decir, desde 7 a 8 ó 9 a 10. Sin embargo, la presencia del grupo C=O induce a un pequeño aumento en el potencial electrostático sobre el átomo de carbono en el ligando pincer. Estos resultados indican que los complejos que contienen los grupos carbonilos podrían ser más activos en polimerización de etileno, ya que se incrementa la posibilidad de interacción con el (ácido de Lewis) MAO en la región nucleofílica de estos complejos (Hurtado et al., 2009). La Tabla 3 presenta el comportamiento catalítico y las propiedades de los polímeros obtenidos con estos complejos.

**Tabla 3. Resultado de Polimerización de etileno usando 7-10**

Entrada	Complejo	$\mu\text{mol}$	Al/[Cr]	PE <sup>a</sup> (g)	Actividad <sup>b</sup>	Mw (g/mol)	Mw/Mn	Tf (°C)
1 <sup>c</sup>	7	8	3.000	3,80	115	78.000	1,7	133
2 <sup>c</sup>	8	8	3.000	4,90	152	127.000	2,1	135
3	9	2	1.500	0,14	167	293.000	3,5	134
4	10	2	1.500	0,67	256	273.000	3,4	133

Disolvente tolueno, MAO/ tolueno 10% (15ml); tiempo de polimerización 1h, presión 3,5 bar; velocidad de agitación 600 rpm; <sup>a</sup>Polietileno; <sup>b</sup>Kg polímero / (mol complejo)(h)(bar). <sup>c</sup>presión 4,0 bar y 1000 rpm; temperatura de reacción 60 °C.

Los datos de la Tabla 3 indican que el aumento en la relación MAO / [Cr], incrementa la actividad catalítica. El complejo 8 muestra mayor actividad que 7 bajo similares condiciones de reacción (entradas 1 y 2); este resultado, probablemente se deba a la conjugación más extendida del anillo indazol que le confiere al centro metálico mayor deficiencia electrónica, conllevando a un aumento de la velocidad de coordinación e inserción de etileno que deriva en las mayores actividades.

Los complejos que contienen C=O como grupo

conector entre el anillo piridínico central y los azoles (9 y 10), son más activos que aquellos que contienen grupos metilenos (7 y 8). Los complejos pincer de cromo presentan buenas actividades comparados con complejos no-metalocenos de cromo (Gibson & Spitzmesser, 2003). Sin embargo, las actividades son menores a las observadas utilizando complejos de cromo que contienen ligandos del tipo bis(imino)piridina. Estos complejos mostraron actividades de  $[4 \times 10^7 \text{ g de polímero/ (mol de complejo) (h)(bar)}]$  (Esteruelas et al., 2003). Al comparar los complejos 8 y 10 (entradas 2 y 4), se observa que 10 resultó más activo que 8 utilizando la mitad de cocatalizador. Se cree que el grupo C=O conjugado al centro metálico en la estructura del complejo interacciona con el MAO (ácido de Lewis). Esta interacción reduce la densidad electrónica en el centro metálico y probablemente contribuye en el aumento de las actividades. El GPC mostró que la mayoría de los polímeros son de alto peso molecular y muestran polidispersidad (Mw/Mn) entre 1,7 y 3,5 del tipo bimodal. Este resultado permite inferir que los complejos cuando reaccionan con MAO generan diferentes especies catalíticas y es posible que su mecanismo siga la ruta de los complejos de cromo(III) que contienen ligandos bis(imino)piridina (Figura 13). Mediante DSC y espectroscopía infrarroja se observó que los polímeros son lineales y de alta densidad (Hurtado et al., 2011).

Por otro lado, McGowan et al., publicaron la actividad de complejos pincer de Cr(IV) activados con trisisobutilaluminio. El polietileno obtenido fue lineal de alta densidad. Los catalizadores mostraron actividades de  $[7.02 \times 10^6 \text{ g polímero/ (mol de complejo)(h)(bar)}]$  (McGowan & Veige, 2012).

## V. CONCLUSIONES

Complejos pincer de Pd(II), Ni(II) y Cr(III) se obtienen con buenos rendimientos, presentan estabilidad al aire y en presencia de un cocatalizador son iniciadores para obtener polietileno lineal, de alta densidad y alto peso molecular. La polimerización homogénea de etileno utilizando complejos pincer depende principalmente de la cantidad de cocatalizador, estructura y propiedades electrónicas de los ligandos. En las reacciones de polimerización utilizando complejos pincer de paladio y níquel(II), los polímeros que se obtienen presentan una estrecha distribución de pesos moleculares (Mw/ Mn), indicando que estos catalizadores generan una sola especie activa cuando reaccionan con

MAO. Los complejos pincer más activos para polimerizar etileno son aquellos que contienen un metal de transición duro (cromo). Por la distribución de pesos moleculares en los polímeros, estos catalizadores pueden generar diferentes intermediarios en la reacción de polimerización.

## VI. REFERENCIAS

- Alsters, P., Baesjou, J., Janssen, M., Kooijman, H., Sicherer-Roetman, A. Spek, A., Van Koten, G. (1992). Palladium and platinum diphenoxide and aryl phenoxide complexes with amine donors: effect of hydrogen bonding on structure and properties. *Organometallics*, 11, 4124-4135.
- Albrecht, M., James, S. L., Veldman, N., Spek, A. L., Van Koten, G. (2001). Transmetalación reaction with nitrogen-containing pincer class ligands on platinum(II) centers. *Can. J. Chem.*, 79, 709-718.
- Atienza, H. C., Milsmann, C., Lobkovsky, E., J. Chirik, P. (2011). Synthesis, Electronic Structure, and Ethylene Polymerization Activity of Bis(imino)pyridine Cobalt Alkyl Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 1 – 6.
- Azoulay, J., Rojas, R., Serrano, A., Ohyaki, H., Galland, G., Wu, G., Bazan, G. (2009). Nickel  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -Diimine Initiators for Olefin Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 1089-1092.
- Baber, R., Bedford, R., Betham, M., Blake, M., Coles, S., Haddow, M., Hurthouse, B., Orpen, A., Pilarski, L., Pringle, P., Wingad, R. (2006). Chiral palladium bis(phosphite) PCP-pincer complexes via ligand C–H activation. *Chem. Commun.*, 3880-3882.
- Bedford, R. B., Draper, S. M., Scully, P. N., Welch, S. L. (2000) Palladium bis(phosphinite) 'PCP'-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction. *New J. Chem.*, 24, 745-747.
- Boardman, B., Valderrama, M., Muñoz, F., Wu, G., Bazán, G., Rojas, R. (2008). Remote Activation of Nickel Complexes by Coordination of  $B(C_6F_5)_3$  to an Exocyclic Carbonitrile Functionality. *Organometallics*, 27, 1671-1674.
- Bolliger, J. L.; Frech, C. M. (2009). Highly convenient, clean, fast, and reliable sonogashira coupling reactions promoted by aminophosphine-based pincer complexes of palladium performed under additive- and amine-free reaction conditions. *Adv. Synth. Catal.*, 351, 891-902.
- Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. (1995). Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 1143-1170.
- Britovsek, G. J., Mastroianni, Solan, S. A., Baugh, S. P., Redshaw, C., Vernon C. Gibson, V. C., Andrew J. P. White, A. P., David J. Williams, D. J., Mark R. J. Elsegood, M. R. (2000). Oligomerisation of Ethylene by Bis(imino)pyridyliron and -cobalt Complexes, *Chem. Eur. J.*, 6, 2221-2231.
- Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. (1999). Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(imino)pyridyl Ligands: Synthesis, Structures and Polymerization Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8728-8740.
- Canty, A., Patel, J., Skelton, B., White A. (2000). C-H activation at the 3-position of pentane chains to form  $[N-C(sp^3)-N]^-$  complexes incorporating six-membered palladium(II) cyclic rings and pyridine, pyrazole and *N*-methylimidazole donor groups. Structural studies and comparison with  $[N-C(sp^2)-N]^-$  complexes, *J. Organomet. Chem.*, 607, 194-202.
- Decken A., Gossage, R. A., Yadav, P. N. (2005). Oxazoline chemistry. Part VIII. Synthesis and characterization of a new class of pincer ligands derived from the 2-(*o*-anilinyloxy)-2-oxazoline skeleton Applications to the synthesis of group X transition metal catalysts, *Can. J. Chem.*, 83, 1185-1189.
- Dominguez, A., Zárate, A., Quijada, R., López, T. (2004). Sol-gel iron complex catalyst supported on  $TiO_2$  for ethylene polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 207, 155- 161.
- Echavarren, A. M., Stille, J. K. (1987) Palladium-catalyzed coupling of aryl triflates with organostannanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5478–5486.
- Esteruelas, M. A., López, A. M., Méndez, L., Oliván, M., Oñate, E. (2003). Preparation, Structure, and Ethylene Polymerization Behavior of Bis(imino)pyridyl Chromium(III) Complexes, *Organometallics*, 22, 395-406.
- Fossey, J. S., Richards, C. J. (2004). Synthesis and X-ray crystal structure analysis of the first nickel bisoxazoline pincer complex, *J. Organomet. Chem.*, 689, 3056-3059.
- Gibson, V., Spitzmesser, S. (2003). Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis, *Chem. Rev.*, 103, 283-315.
- Gossage, R. A., Van de Kuil, L. A., Van Koten, G. (1998). Diaminoarylnickel(II) pincer Complexes: Mechanistic Considerations in the Kharasch Addition Reaction, Controlled Polymerization, and Dendrimeric Transition Metal Catalysts, *Acc. Chem. Res.*, 31, 423-431.
- Guillena, G., Rodríguez G., Van Koten, G. (2002). Palladium(II) pincer complexes of  $\alpha$ -amino acids: towards the synthesis of catalytically active artificial peptides, *Tetrahedron Letters*, 43, 3895–3898
- Guzei, I. A., Li, K., Bikhanova, G. A., Darkwa, J., Mapolie, S. F. (2003). Benzenedicarbonyl and benzenetricarbonyl linker pyrazolyl complexes of palladium(II): synthesis, X-ray structures and evaluation as ethylene polymerisation catalysts, *Dalton Trans.*, 715-722.
- Helgert, T. R., Hollis, T. K., Valente, E. J. (2012). Synthesis of Titanium CCC-NHC Pincer Complexes and Catalytic Hydroamination of Unactivated Alkenes, *Organometallics*, 31, 3002–3009.
- Hirotsu, M., Tsukahara, Y., Kinoshita I. (2010). Manganese(II), Nickel(II), and Palladium(II) Complexes of a Terpyridine-Like Ligand Containing a Sulfur Linkage, and an Analogous NCN Pincer Palladium(II) Complex: Synthesis, Characterization, and Pd-Catalyzed Reactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 1058-1066.
- Huang, Z. F., Gao, H. Y., Zhang, I., Wu, Q. (2008). 2-aminomethylpyridine nickel(II) complexes- Synthesis, Molecular Structure and Catalysis of Ethylene Polymerization. *Chin. J. Polymer. sci.*, 26, 5, 567-573.
- Hurtado, J., Ibáñez, A., Rojas, R., Valderrama, M. (2010). Complexes Bearing the new Pincer Ligand 3,5-bis(indazol-2-ylmethyl)toluene; Synthesis and Catalytic Properties, *Inorg Chem Commun*, 13, 1025-1028.
- Hurtado, J., Ibañez, A., Rojas, R., Valderrama, M., Fröhlich, R. (2011). Organonickel(II) complexes with anionic terdentate 1,3-bis(azolylmethyl)phenyl ligands. Synthesis and structural characterization, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, 1750-1757.
- Hurtado, J., Portaluppi, M., Quijada, R., Rojas, R., Valderrama, M. (2009). Synthesis, characterization and reactivity studies in ethylene polymerization of cyclometalated palladium(II) complexes containing terdentate ligands with a N,C,N-donor set. *J. Coord Chem.*, 62, 2772-2781.
- Hurtado, J., Quijada, R., Rojas, R., Valderrama, M., Carey, A. D., Muñoz, A., Arratia, R., Wu, G. (2009). Chromium(III) complexes with terdentate 2,6-bis(azolylmethyl)pyridine ligands: Synthesis, structures and Ethylene Polymerization behavior, *J. Organomet. Chem.*, 69, 2636-2641.
- Hurtado, J., Ugarte, J., Rojas, R., Valderrama, M., Carey, A. D., Muñoz, A., Arratia, R., Fröhlich, R. (2011). New bis(azolylcarbonyl)pyridine Chromium(III) Complexes as Initiators for Ethylene Polymerization, *Inorg. Chim. Act.*, 378, 218-223.
- Inés, B.; SanMartin, R.; Churrua, F.; Domínguez, E.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I. (2008). A Nonsymmetric Pincer-Type Palladium Catalyst In Suzuki, Sonogashira, and Hiyama Couplings in Neat Water, *Organometallics*, 27, 2833-2839.
- Johnson, L. K., Killian, C. M., Brookhart, M. (1995). New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415.
- Jung, I., Son, S., Park, K., Chung, K., Woong, J., Chung, I. (2003). Synthesis of Novel Pd-NCN Pincer Complexes Having Additional Nitrogen Coordination Sites and Their Application as Catalysts for the Heck Reaction, *Organometallics*, 22, 4715-4720.
- Kesti, M. R., Coates, G. W., Waymouth, R. M. (1992). Homogeneous Ziegler-Natta polymerization of functionalized monomers catalyzed by cationic Group IV metallocenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9679–9680.
- Lan-Chang, L., Pin-Shu, C., Jia-Ming, L., Mei-Hui, H., Yu-Lun, H., Ju-Hsiou, L. (2006). Amido Pincer Complexes of Nickel(II): Synthesis, Structure, and Reactivity, *Organometallics*, 25, 1399-1411.
- Lee, D. H., Hong, S. J., Park, S. (2008) Bis(imino)aryl Complex of Nickel(II): *N,C,N*-Pincer Type Complex, (2,6-(2,6-Et<sub>2</sub>PhN=CH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NiBr, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29, 1, 187-190.
- Liu, J., Wang, H., Zhang, H., Wu, X., Zhang, H., Deng, Y., Yang, Z., Lei, A. (2009). Identification of a Highly Efficient Alkylated Pincer Thioimido-Palladium(II) Complex as the Active Catalyst in Negishi Coupling, *Chem. Eur. J.*, 15, 4437 – 4445.

- M. Albrecht, M., Van Koten, G. (2001). Platinum Group Organometallics Based on pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 3750-3781.
- Mc Guinness, D. S., Gibson, V. C., Wass, D. F., Steed, J. W. (2003). Bis(carbene)pyridine Complexes of Cr(III): Exceptionally Active Catalysts for the Oligomerization of Ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12716-12717.
- McGowan, K. P., Veige, A. S. (2012). A neutral trianionic pincer [NCN]Cr<sup>IV</sup>-Me complex as a highly active ethylene polymerization precatalyst, *J. Organomet. Chem.*, 711, 10-14.
- Mc Knight, A. L., R. M. Waymouth, R. M. (1998). Group 4 *ansa*-Cyclopentadienyl-Amido Catalysts for Olefin Polymerization, *Chem. Rev.*, 98, 2587-2598.
- M. Mazzeo, Lamberti, M., D'Auria, I., Milione, S., Peters, J. C., Pellicchia, C. (2010). Phosphido-diphosphine pincer group 3 complexes as efficient initiators for lactide polymerization, *J. Polym Sci Part A: Polym Chem*, 48, 1374-1382.
- Morales-Morales, D. (2008). Recent Applications of Phosphinite POCOP Pincer Complexes Towards Organic Transformations, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 5, 141-152.
- Motoyama, Y., Koga, Y., Nishiyama, H. (2001). Asymmetric hetero Diels-Alder reaction of Danishefsky's dienes and glyoxylates with chiral bis(oxazolonyl)phenylrhodium(III) aqua complexes, and its mechanistic studies, *Tetrahedron*, 57, 853-860.
- Moulton, C. J., Shaw, B. L. (1976). Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl]phenyl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1020-1024.
- Ojwach, S. O., Guzei, I. A., Benade, I. L., Mapolie, S. F., Darkwa, J. (2009). (Pyrazol-1-ylmethyl)pyridine Nickel Complexes: Ethylene Oligomerization and Unusual Friedel-Crafts Alkylation Catalysts, *Organometallics*, 28, 2127-2133.
- Pedeutour, J., Radhakrishnan, K., Cramail, H., Deffieux, A. (2010). Reactivity of Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization: Influence of Activator Nature and Structure, *Macromol. Rapid. Commun.*, 22, 1095-1123.
- Pérez, M. A., Quijada, R., Ortega-Jiménez, F., Alvarez-Toledano, C. (2005). Cyclopalladated complexes derivatives of phenylhydrazones and their use as catalysts in ethylene polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 226, 291-295.
- Pugh, D., Danopoulos, A. A. (2008). Metal complexes with 'pincer'-type ligands incorporating *N*-heterocyclic carbene functionalities. *Coord Chem Rev.*, 251, 610-641.
- Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M.; Van Koten, G. (1997). Recent advances in organometallic chemistry of the bis(ortho)-chelating aryl diamine ligand "Pincer": an overview, *New J. Chem.*, 21, 751-771.
- Selander, N., Szabó, K. (2011). Catalysis by Palladium Pincer Complexes, *Chem. Rev.* 111, 2048-2076.
- Singleton, J. T. (2003). The uses of pincer complexes in organic synthesis, *Tetrahedron*, 59, 1837-1857.
- Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabó, K. J. (2003). Palladium-Catalyzed Electrophilic Substitution via Monoallylpalladium Intermediates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 3656-3658.
- Sommer, W. J., Yu, K., Sears, J. S., Ji, Y., Zheng, X., Davis, R. J., Sherrill, C. D., Jones, C. W., Weck, M. (2005). Investigations into the Stability of Tethered Palladium(II) Pincer Complexes during Heck Catalysis, *Organometallics*, 24, 4351-4361.
- Van der Boom, M., Mistelin, D. (2003). Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation, *Chem. Rev.* 103, 1759-1792.
- Van Koten, G., Timmer, K., Noltes, J., Spek, A. (1978). A novel type of Pt-C interaction and a model for the final stage in reductive elimination processes involving C-C coupling at Pt; synthesis and molecular geometry of [1, *N,N*-η-2,6-bis((dimethylamino)methyl)-toluene]iodoplatinum(II) tetrafluoroborate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 250-252.
- Van Koten, G., Albrecht, M. (2001) Platinum Group Organometallics Based on 'Pincer' Ligands: Sensors, Switches and Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 3750-3781.
- Vicente, J., Arcas, A., Juliá-Hernández, F. (2010). Organometallic Complexes of Palladium(II) Derived from 2,6-Diacetylpyridine Dimethylketal, *Organometallics*, 29, 3066-3076.
- Wang, H., Liu, J., Deng, Y., Min, T., Yu, G., Wu, X., Yang, Z., Lei, A. (2009). Pincer Thioamide and Pincer Thioimide Palladium Complexes Catalyze Highly Efficient Negishi Coupling of Primary and Secondary Alkyl Zinc Reagents at Room Temperature, *Chem. Eur. J.*, 15, 1499-1507.
- Younkin, T. R., Connor, E. F., Henderson, J. I., Friedrich, S. K., Grubbs, R. H., Bansleben, D. A. (2000). Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms, *Science*, 287, 460-462.
- Yoon, M., Ryu, D., Kim, J., Ahn, K. (2006). Palladium Pincer Complexes with Reduced Bond Angle Strain: Efficient Catalysts for the Heck Reaction, *Organometallics*, 25, 2409-2411.
- Zang, Y., Song, G. Ma, G., Zhao, J., Pan, C., Li, X. (2009). 1,3-Dinitro pincer complexes of Pd and Ni: synthesis, structural characterizations and catalysis, *Organometallics*, 28, 3233-3238.
- Zhong-Xia, W., Li, W. (2007). Amido pincer complex of nickel-catalysed Kumada cross-coupling reactions, *Chem. Commun.*, 2423-2425.

## VII. CURRÍCULOS

*John Jady Hurtado Belalcázar*, Ph.D. Tecnólogo Químico y Químico de la Universidad Santiago de Cali [USC]. Magíster en Química (área Química Inorgánica) y Doctor en Química (área Química Inorgánica) de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Realizó una pasantía en Organisch-Chemisches Institut, Westfälische, Wilhelms-Universität (Muenster, Alemania). Se ha desempeñado como docente en las áreas de Química Inorgánica, Físicoquímica y Química General en la USC, la Universidad del Valle (Cali, Colombia), la Universidad Andrés Bello y la Universidad Católica de Chile. Ha participado en diversos proyectos de investigación en Colombia y Chile.