



FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Química Inorgánica

**SÍNTESIS, REACTIVIDAD Y APLICACIONES
CATALÍTICAS DE COMPLEJOS DE NIOBIO Y TÁNTALO
CON LIGANDOS IMIDO Y 1-OXO-1,3-DIENO**

Rocío Alejandra Arteaga Müller

Alcalá de Henares, 2007



FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Química Inorgánica

**SÍNTESIS, REACTIVIDAD Y APLICACIONES
CATALÍTICAS DE COMPLEJOS DE NIOBIO Y TÁNTALO
CON LIGANDOS IMIDO Y 1-OXO-1,3-DIENO**

Memoria presentada en la Universidad de
Alcalá, para optar al grado de Doctora en
Ciencias Químicas por la Licenciada

Rocío Alejandra Arteaga Müller

PASCUAL ROYO GRACIA, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y,

JAVIER SÁNCHEZ-NIEVES FERNÁNDEZ, Ayudante Doctor del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: **“Síntesis, reactividad y aplicaciones catalíticas de complejos de niobio y tántalo con ligandos imido y 1-oxo-1,3-dieno”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la Licenciada Rocío Alejandra Arteaga Müller y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Enero de 2007.

Fdo.: Prof. Pascual Royo Gracia

Fdo.: Dr. Javier Sánchez-Nieves

TOMÁS CUENCA ÁGREDA, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: **“Síntesis, reactividad y aplicaciones catalíticas de complejos de niobio y tántalo con ligandos imido y 1-oxo-1,3-dieno”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Pascual Royo Gracia y el Dr. D. Javier Sánchez-Nieves y realizada por la Licenciada Rocío Alejandra Arteaga Müller en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Enero de 2007.

Fdo.: Prof. Tomás Cuenca Ágreda.

Al final, todo tiene su momento y así como un día empecé con esta ilusión, el tiempo de concluir ha llegado. Por ello, quiero expresar ampliamente mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han estado a mi lado, compartiendo el día a día, y muy especialmente:

Al Prof. Dr. Pascual Royo Gracia, por su excelente supervisión y seguimiento de la presente Memoria, por haberme brindado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, así como, por compartir su incansable espíritu y entusiasmo por la Química.

A Javier Sánchez-Nieves quien me ha ayudado a ver concluido este trabajo de investigación, gracias por tus múltiples aportaciones, correcciones y tantas discusiones. Sin duda alguna ha sido un placer trabajar con gente como tú, a la que le apasiona tanto la Química.

A Vanessa, por ser una gran amiga y demostrarme en cada momento que puedo contar ella, por las discusiones “científicas” que siempre estabas dispuesta a mantener, por hacerme sentir que no estoy sola, y claro, por compartir los cuidados de tú mamá conmigo.

A Alfredo, mi buen amigo, gracias por haberme instruido en los andares de la vida europea ~open mind! y por supuesto por tus múltiples aportaciones técnicas y científicas! pd. no me seas tan “voluble”.

A Giuseppe, colega y amigo, unos van primero y otros vamos detrás. Gracias por tu amistad y esa genuina personalidad la que te provoca tener siempre puntos de vista tan particulares!

A mi familia, por su comprensión, apoyo y confianza, que aunque, han estado lejos físicamente siempre los he sentido a mi lado.

Por último, pero no menos importante quiero agradecer infinitamente a todos los compañeros de laboratorio, los que se han ido y los que se quedan, no podría mencionarlos a todos, pero podéis estar seguros que siempre os llevaré en mi corazón. Recordad que: si hayas un camino sin obstáculos, quizá no te lleve a ninguna parte, ánimo!

Continuad actuando catalíticamente!

“La vida es breve, la ciencia extensa”

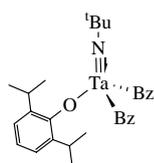
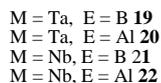
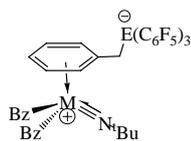
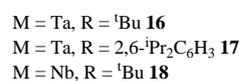
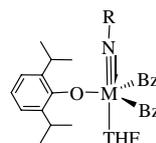
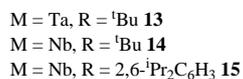
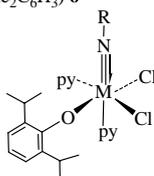
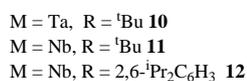
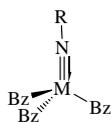
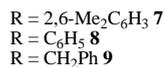
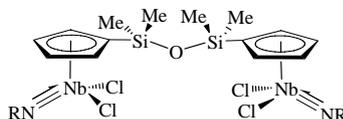
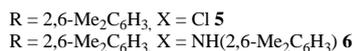
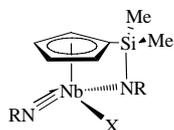
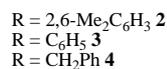
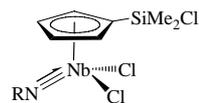
ÍNDICE

Capítulo I.- Introducción general y Objetivos		
I.1.	Introducción general	3
I.1.1.	Complejos organometálicos	4
I.1.2.	Aplicación de los complejos organometálicos en procesos de polimerización de olefinas	6
I.1.3.	Polimerización de metil metacrilato (MMA)	11
I.2.	Objetivos de la Tesis y distribución de la Memoria	13
I.3.	Bibliografía	19
 Capítulo II.- Complejos imido		
II.1.	Características generales de los ligandos imido	25
II.2.	Complejos monociclopentadienil imido de niobio (V)	28
II.2.1.	Funcionalización del ligando ciclopentadienilo	29
II.2.2.	Complejos ciclopentadienil sililamido y sus métodos de síntesis	30
II.2.3.	Discusión y resultados	33
II.2.3.1.	Síntesis y caracterización estructural del complejo imidomagnesiano $[Mg(NAr)(THF)]_6$ (1a) (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	33
II.2.3.2.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2(NAr)]$ (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ (2), C ₆ H ₅ (3), Bz (4))	35
II.2.4.	Reactividad del enlace Si-Cl	38
II.2.4.1.	Complejos $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2\eta^1-NAr)X(NAr)]$ (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃) (X = Cl (5) y X = NHar (6))	38
II.2.4.2.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos con puente Si-O-Si: $[\{NbCl_2(NAr)\}_2\{(\eta^5-C_5H_4)_2(Me_2SiOSiMe_2)\}]$ (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ (7), Ar = C ₆ H ₅ (8), y Ar = Bz (9))	45
II.3.	Complejos imido de niobio y tántalo (V) sin anillo ciclopentadienilo	47
II.3.1.	Introducción y antecedentes	47
II.3.2.	Introducción del ligando ariloxo	50
II.3.3.	Discusión y resultados	51
II.3.3.1.	Complejos triarilquilo imido de niobio y tántalo $[M(NR)Bz_3]$ (M = Ta, R = ^t Bu (10); M = Nb, R = ^t Bu (11), R = 2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ (12))	51
II.3.3.2.	Complejos dicloro imido ariloxo $[M(N^tBu)(OAr)Cl_2(Py)_2]$ (M = Ta (13); M = Nb (14);	57

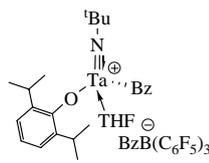
II.3.3.3.	[Nb(NAr)(OAr)Cl ₂ (Py) ₂] (15); (Ar = N2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃) Complejos dibencil imido ariloxo de niobio y tántalo	60
II.3.3.4.	[MBz ₂ (NR)(OAr)THF] (M = Ta, R = ^t Bu (16); R = Ar (17); M = Nb, R = ^t Bu (18); (Ar = 2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃)) Síntesis y caracterización estructural de las especies	65
II.3.3.5.	[MBz ₂ (N ^t Bu)η ⁶ -C ₆ H ₅ CH ₂ E(C ₆ F ₅) ₃] (M = Ta, E = B (19), Al (20); M = Nb, E = B (21), Al (22)) Síntesis y caracterización estructural de las especies	70
II.4	[TaBz(N ^t Bu)(OAr){η ⁶ -C ₆ H ₅ CH ₂ E(C ₆ F ₅) ₃ }] (Ar = 2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃) E = B, (23) E = Al (24) Bibliografía	76
Capítulo III.- Complejos dieno		
III.1.	Características generales de los ligandos 1,3-dieno	87
III.2	Complejos dieno funcionalizados. Especies oxometalaciclo	91
III.3.	Discusión y resultados	94
III.3.1.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos oxometalaciclo 27-29 con metil metacrilato (MMA)	97
III.3.2.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos oxometalaciclo 30-31 con metil acrilato (MA)	104
III.3.3.	Síntesis y caracterización estructural del complejo oxometalaciclo 32 con óxido de mesitilo (MO)	106
III.3.4.	Reactividad de las especies oxometalacíclicas 27-32	110
III.3.4.1.	Reacción con ácidos próticos	111
III.3.4.2.	Reacción con ácidos de Lewis	113
III.3.4.3.	Reacciones de desplazamiento	118
III.4.	Bibliografía	123
Capítulo IV.- Polimerización		
IV.1.	Introducción y antecedentes	127
IV.1.1.	Polimerización de MMA por radicales libres	128
IV.1.2.	Polimerización aniónica de MMA	129
IV.1.3	Polimerización de MMA mediante sistemas catalíticos basados en metales de transición	130
IV.1.3.1.	Polimerización por transferencia de grupo (GTP)	132
IV.1.3.2.	Polimerización por activación de un enlace metal-nitrógeno de un grupo imido	136
IV.2.	Estudio preparativo y caracterización de polímeros	138
IV.3.	Bibliografía	142

Capítulo V.- Parte experimental		
V.1.	Condiciones generales de trabajo	<i>147</i>
V.2.	Técnicas estructurales y de análisis	<i>149</i>
V.2.1.	Análisis elemental de C, H y N	<i>149</i>
V.2.2.	Espectroscopía de RMN	<i>149</i>
V.2.3.	Espectroscopía Infrarroja	<i>150</i>
V.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido	<i>150</i>
V.2.5.	Difracción de rayos X	<i>150</i>
V.2.6.	Descripción de las pruebas de polimerización	<i>156</i>
V.3.	Descripción de las preparaciones	<i>156</i>
V.4.	Bibliografía	<i>170</i>
Conclusiones finales		173
Summary		181
Selección de espectros		189

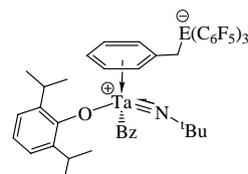
ÍNDICE DE COMPUESTOS



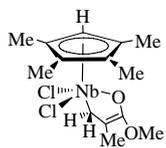
23



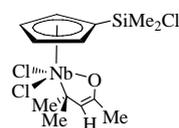
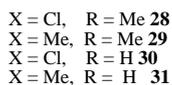
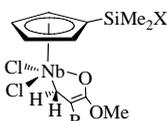
24



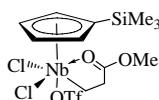
E = Al **25**
E = B **26**



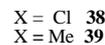
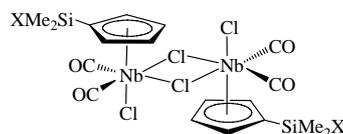
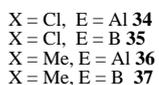
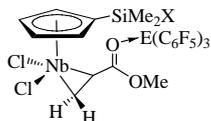
27



32



33



ABREVIATURAS

Ar	grupo arilo
ArO	grupo ariloxo
MA	metil acrilato
MMA	metil metacrilato
MO	mesitil óxido
GTP	Group transfer polymerization
aprox.	aproximadamente
atm	atmósferas de presión
Ph	fenilo (C ₆ H ₅)
ⁿ Bu	<i>normal</i> -butilo (n-C ₄ H ₉)
^t Bu	<i>terc</i> -butilo (t-C ₄ H ₉)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propilo (i-C ₃ H ₇)
Me	metilo
HOTf	HSO ₃ CF ₃
OTf	OSO ₂ CF ₃
Bz	bencilo (C ₇ H ₇)
Cp*	anillo pentametilciclopentadienilo (η^5 -C ₅ Me ₅)
Cp	anillo ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅)
R	grupo alquilo
X	sustituyente aniónico (haluro o alquilo) en general
L	ligando
M	metal
CGC	Constrained Geometry Complex
C ₆ D ₆	benceno deuterado
CDCl ₃	cloroformo deuterado
CD ₂ Cl ₂	diclorometano deuterado
NOE	Nuclear Overhauser effect
RMN- ¹³ C	resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón
RMN- ¹⁹ F	resonancia magnética nuclear de flúor 19
gHMBC	Gradient heteronuclear multiple bond correlation
gHMQC	Gradient heteronuclear multiple quantum coherence
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
DSC	calorimetría diferencial de barrido

δ	desplazamiento químico en ppm (RMN)
$\Delta\delta$	diferencia de desplazamiento químico en ppm (RMN)
IR	infrarrojo
ν	frecuencia de vibración de tensión (IR)
C_{ipso}	carbono <i>ipso</i>
mg	miligramo
<i>et al.</i>	colaboradores
g	gramos
mL	mililitro
mm	milímetro
mmol	milimol
Ct	Centroide
M_w	peso molecular promedio en peso
M_w/M_n	polidispersidad
Hz	hertzio
J	constante de acoplamiento espín-espín en Hz
$^1J_{C-H}$	constante de acoplamiento carbono-hidrógeno
Pm	peso molecular
m	multiplete
s	singlete
d	doblete
t	triplete
ppm	partes por millón
t.a.	temperatura ambiente
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
T_m	temperatura de fusión
T_g	temperatura de transición vítrea
Å	ångstrom
<i>o</i> -	posición <i>orto</i> en un grupo arilo
<i>m</i> -	posición <i>meta</i> en un grupo arilo
<i>p</i> -	posición <i>para</i> en un grupo arilo
η^x	hapticidad

Capítulo I

Introducción general y Objetivos

I.1.- Introducción general

I.2.- Objetivos de la Tesis y Distribución de la Memoria

I.3.- Bibliografía

I.1 Introducción general

No fue hasta 1928 cuando los científicos se convencieron de la existencia de los polímeros, moléculas gigantes naturales o sintéticas formadas por cientos o miles de moléculas más pequeñas y de las cuales están constituidos los plásticos, algunas fibras, la silicona y una infinidad de cosas de uso tanto cotidiano como especializado. En ese año el profesor H. Staudinger, en un congreso celebrado en Düsseldorf (Alemania) demostró a sus colegas científicos la existencia de estas moléculas gigantes. La clasificación de Macromoléculas, así como el amplio estudio realizado dentro de la Química Macromolecular, le hicieron merecedor del Premio Nobel de Química en 1953. Sin duda alguna, fue él quien dio el primer paso para uno de los grandes fenómenos del siglo: el desarrollo de la polimerización.

La importancia de los polímeros sintéticos es tan grande que sin ellos nuestra calidad de vida se reduciría a niveles alarmantes. Sólo tomando los plásticos como ejemplo de los polímeros sintéticos, los beneficios son incalculables. Incluso algunos químicos han llamado a este siglo "el siglo de los plásticos". Sin duda, Sir A. R. Todd (Premio Nobel de Química en 1957) tenía razón cuando afirmó que la polimerización es quizás la contribución de la química que mayor impacto ha tenido en la vida diaria.

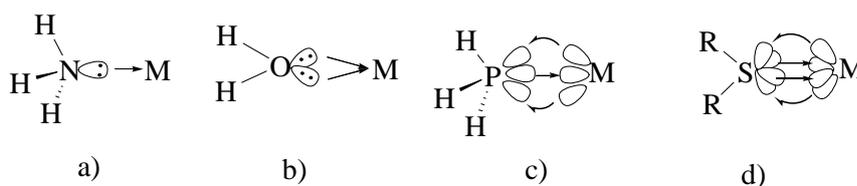
Conociendo la estructura química y arquitectura molecular de los polímeros sintéticos se pueden construir los materiales que se deseen. Una de las áreas de la química que se encuentra estrechamente ligada a esto es la química de los complejos organometálicos, debido a que a partir de ellos se pueden desarrollar especies catalíticamente activas en procesos de polimerización de olefinas. A continuación se hará una breve reseña histórica sobre la evolución que estos compuestos

organometálicos han ido sufriendo en los últimos años. También se introducirán conceptos que serán útiles para el seguimiento y lectura de esta Memoria de Tesis.

I.1.1- Complejos organometálicos

Los complejos que poseen al menos una interacción de enlace iónica o covalente, localizada o deslocalizada entre uno o varios átomos de carbono de una molécula orgánica (ligando) y un/os átomos metálicos, son conocidos como complejos organometálicos. Existen esencialmente dos tipos de ligandos, aquéllos que ceden uno o varios pares de electrones al metal y aquéllos que ceden un electrón o un número impar de electrones al metal. Se clasifican de diferentes formas según su denticidad, funcionalidad y tipo de enlace.^[1, 2] Tomando en cuenta esto último, los ligandos pueden ser (Esquema I.1):

- a) dadores σ
- b) dadores σ / dadores π
- c) dadores σ / aceptores π
- d) dadores σ / dadores π / aceptores π

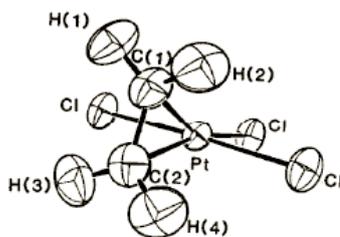


Esquema I. 1. Tipos de ligandos utilizados en la química organometálica

El anillo ciclopentadienilo (Cp) es uno de los ligandos más utilizados en la química organometálica para la estabilización de complejos de metales de transición.^[3] Se trata de un ligando que dispone de cinco orbitales cuya simetría (a_1 , e_1 , e_2) se corresponde con la que poseen los cinco orbitales d del metal, y de acuerdo con su naturaleza aniónica, es un buen dador de densidad electrónica.

Entre los años 1980 y 1990 se han desarrollado muchos avances en el diseño de catalizadores de metales de transición que contienen este anillo ciclopentadienilo, así como de los estudios mecanísticos relacionados con ellos.^[4-10] La introducción de diferentes sustituyentes en dicho anillo permite producir modificaciones significativas de los efectos estérico y electrónico sobre el metal de transición, modificando la reactividad del complejo y abriendo la posibilidad de acceder a nuevos sistemas.^[11-13] Además de este ligando, los ligandos imido [NR] y dieno ($X=C-C=X$) son también muy utilizados para la estabilización de complejos de metales de transición. Estos ligandos serán tratados en detalle en los capítulos siguientes.

El campo de la química organometálica de los metales de transición, como área independiente de la química, se comienza a desarrollar a partir de la primera mitad del siglo veinte cuando el químico danés W. C. Zeise prepara el primer complejo organometálico ($K[PtCl_3(C_2H_4)]$, Esquema I.2) a partir de una mezcla de cloruro de platino y etileno en presencia de cloruro de potasio.



Esquema I. 2. Sal de Zeise, primer complejo organometálico

Como se ha mencionado al principio de esta introducción, el interés por estos complejos y la avalancha de conocimientos que se han desarrollado en torno a la química organometálica, no sólo se debe a la diversidad de nuevas estructuras y clases de enlaces encontrados en ellos, sino también a las múltiples aplicaciones de los mismos en procesos de síntesis orgánica, y en especial, a su amplia intervención en procesos de polimerización de olefinas. Esto no es de extrañar si tenemos en cuenta que en los últimos años se ha incrementado la producción mundial de poliolefinas clásicas (PE, PP, PS) en 130×10^6 toneladas por año, provocando un aumento del 60% en la producción global de plásticos.^[14]

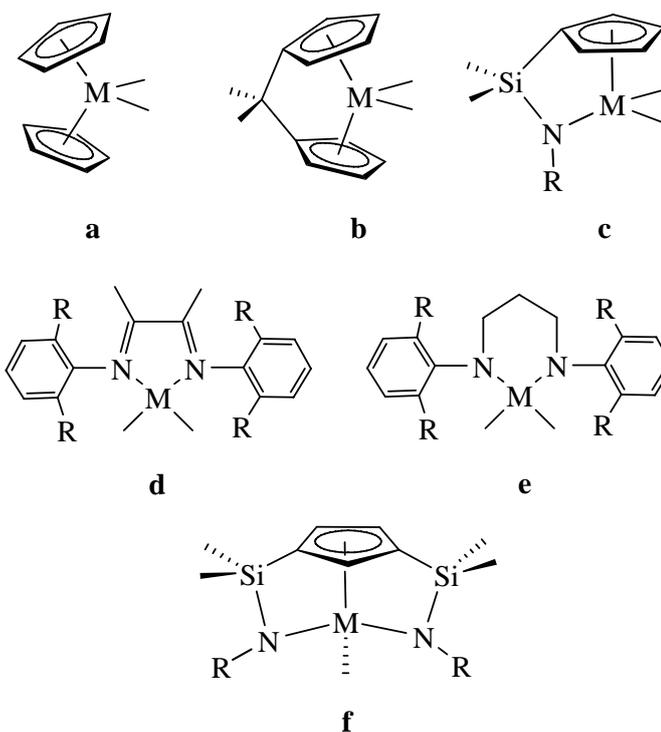
I.1.2.- Aplicación de los complejos organometálicos en procesos de polimerización de olefinas

En la sociedad moderna los materiales poliméricos son indispensables. Las potenciales aplicaciones de los polímeros son determinadas por sus propiedades físicas y mecánicas, las cuales son definidas por la morfología de cada polímero, es decir, por el arreglo en los empaquetamientos de las cadenas en estado sólido. Esta morfología depende de la composición y arquitectura del polímero, y por tanto, es

de interés científico el diseño de catalizadores capaces de polimerizar una amplia gama de monómeros con control sobre la estereoquímica y peso molecular de los polímeros resultantes.

Se puede decir que el descubrimiento de la actividad catalítica de los complejos organometálicos en procesos de polimerización de olefinas rompió los límites entre las áreas de la química organometálica, la síntesis de polímeros y su procesamiento. Consecuentemente, la catálisis es la clave de los avances aplicados a la ciencia de polímeros. En un sentido general, un catalizador es una sustancia, que sin ser consumida, está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, que favorece dicha reacción minimizando la energía de activación y que se recupera inalterada al final del proceso. En algunos casos, estos compuestos necesitan de un activador también llamado “cocatalizador”, que en la mayoría de los casos son ácidos de Lewis, como por ejemplo derivados alquil aluminio.

La aplicación de los complejos organometálicos como catalizadores de polimerización tiene su origen en el descubrimiento realizado por K. Ziegler *et al.*^[15, 16] que consiguió polimerizar etileno utilizando una mezcla de TiCl_4 (catalizador) y Et_2AlCl (cocatalizador) a baja presión. Poco tiempo después, G. Natta *et al.*^[17] descubrieron que ese mismo sistema catalítico era capaz de polimerizar propileno de manera estereoselectiva. La importancia de estos estudios hizo a estos dos investigadores ser merecedores del Premio Nobel de Química en 1963. Estos complejos denominados catalizadores Ziegler-Natta son sistemas heterogéneos, ya que los monómeros se encuentran en fase gaseosa o líquida y el catalizador en fase sólida, por lo que la reacción se produce en la superficie del catalizador.



Esquema I. 3. Algunos catalizadores organometálicos

A la vez que estos descubrimientos se daban a conocer, G. Wilkinson *et al.*^[18] sintetizaron los primeros complejos diciclopentadienilo de los elementos del grupo 4 (MCp₂), que posteriormente fueron probados por G. Natta *et al.*^[19] y D. S. Breslow *et al.*^[20] como catalizadores homogéneos en la polimerización de etileno (Esquema I.3-a). En condiciones similares a las utilizadas con catalizadores Ziegler-Natta en la polimerización heterogénea, se obtuvieron actividades moderadas para etileno y una actividad nula para propileno, hecho que provocó que durante varios años la catálisis homogénea permaneciera a la sombra de los catalizadores heterogéneos. Sin embargo, esta situación cambió a principios de 1980 cuando H. Sinn y W. Kaminsky *et al.*^[21, 22] descubrieron que los complejos metaloceno

aumentaban su capacidad catalítica para polimerizar etileno y propileno al adicionar pequeñas cantidades de agua al medio de reacción. La razón es que la hidrólisis parcial del AlMe_3 , el cual se utilizaba como activador del sistema, forma el complejo oligómero metilaluminoxano (MAO) que es utilizado desde entonces como cocatalizador en este tipo de complejos.

A partir de estos descubrimientos se han ido introduciendo numerosas modificaciones estructurales en los complejos ciclopentadienilo, con el fin de conseguir nuevos sistemas que ayuden tanto a mejorar las propiedades físicas de los polímeros como a comprender el mecanismo de reacción en el que participan. Entre dichas modificaciones se pueden mencionar la realizada por H. H. Brintzinger *et al.*,^[23] que introduce un puente entre los dos anillos ciclopentadienilo pertenecientes a un sistema metalloceno con uno o más grupos de átomos, restringiendo la rotación libre de dichos anillos. Estos sistemas se conocen como *ansa*-metalloceno (Esquema I.3-b).

Un nuevo sistema catalítico que posee un ligando quelato η^5 -ciclopentadienil-silil- η^1 -amido (Esquema I.3-c) fue diseñado por J. E. Bercaw^[24-26] en 1990 y utilizado para la formación de un complejo de escandio. Poco tiempo después J. Okuda *et al.* lo introdujeron a metales del grupo 4. Estos complejos denominados de “geometría forzada” (CGC) dieron un impulso al desarrollo industrial de la polimerización de olefinas en fase homogénea, dando lugar a numerosas patentes^[27-30] y a estudios relacionados con la influencia de distintos ligandos sustituidos.^[31-37] La modificación estructural de estos complejos CGC, que presentan un ángulo interno η^5 -ciclopentadienil-metal-amido (centroide-metal-nitrógeno) entre 25-30° más cerrado que el ángulo entre los centroides de los anillos en sistemas η^5 -ciclopentadienil-metal- η^5 -ciclopentadienil, propició que el acceso de la

olefina a la esfera de coordinación del metal fuese más fácil que en los complejos *ansa*-metaloceno.

El siguiente avance fue la aparición de los complejos denominados postmetaloceno, que se caracterizan por la ausencia del ligando ciclopentadienilo. Los primeros precursores de este tipo, realmente comparables en cuanto actividad catalítica con los sistemas metaloceno, fueron los complejos de níquel y paladio con ligandos diimino sintetizados por M. Brookhart *et al.*^[38] en 1995 (Esquema I.3-d). A raíz de esto D. H. McConville *et al.*^[39-42] realizaron la síntesis de complejos diamido quelato de titanio (Esquema I.3-e), los cuales presentaron interesantes comportamientos como la no desactivación del catalizador (polimerización viva) y la posibilidad de obtener copolímeros en bloques. Desde entonces no han dejado de prepararse complejos de este tipo con diversos metales como hierro, cobalto, níquel, o metales del grupo 4.^[43-54]

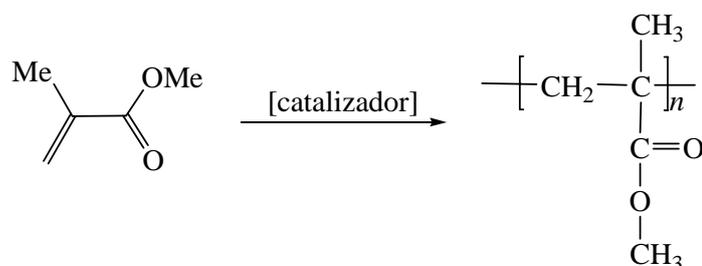
Las últimas líneas de investigación desarrolladas dentro del área de la catálisis homogénea, y en la que nuestro grupo de investigación es pionero, se basan en la formación de especies que presentan un único enlace metal-alquilo, como los complejos de doble geometría forzada^[12] (Esquema I.3-f). Algunas de estas especies presentan una importante actividad en los procesos de polimerización de olefinas.^[12, 55-58]

Como se puede concluir de los hechos anteriormente expuestos, el estudio de los complejos organometálicos aplicados a la catálisis no ha cesado. La modificación en los sistemas consiste en la introducción y combinación de diferentes tipos de ligandos en la esfera de coordinación del metal, buscando las condiciones electrónicas y estéricas adecuadas que permitan controlar el crecimiento del polímero.

I.1.3.- Polimerización de metil metacrilato (MMA)

Entre las diferentes posibles permutaciones para la modificación de propiedades físico-químicas de los polímeros, se encuentra la incorporación de grupos funcionales a los monómeros. Los grupos polares ejercen un control importante entre algunas propiedades de los polímeros, tales como: resistencia, adhesión, propiedades de barrera, propiedades de superficie (tinción, impresión, etc.), resistencia a disolventes, miscibilidad con otros polímeros, y propiedades reológicas.

Entre los polímeros polares provenientes de este tipo de monómeros se encuentra el polimetilmetacrilato (PMMA) (Esquema I.4), que pertenece a la familia de los plásticos de ingeniería constituida por: poliacetales, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, y polióxidos de fenileno.

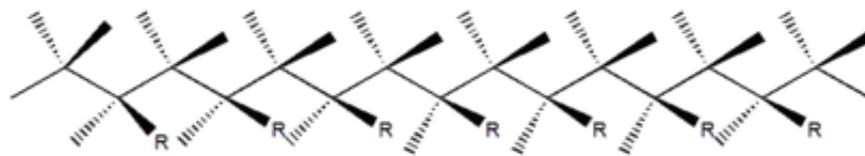


Esquema I. 4. Polimerización del monómero MMA

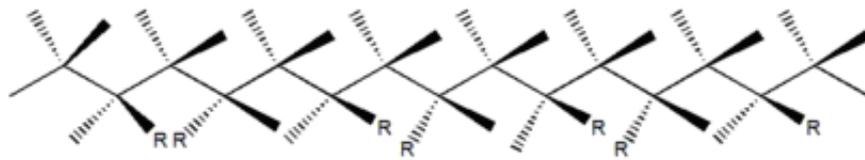
El PMMA es la base de los materiales de las familias Perspex®, Plexiglass® y Lucite®. Posee una amplia gama de usos, muchos de los cuales se deben a la alta transparencia óptica del polímero, por lo que es un buen sustituto del cristal además de poseer elevada rigidez y tenacidad, buena resistencia química, fácil moldeo, y buen comportamiento dieléctrico. Además, desde un punto de vista medioambiental posee la ventaja de ser uno de los pocos polímeros que

puede ser cien por ciento reconvertido (despolimerizado), por calentamiento, en el monómero de partida (MMA).

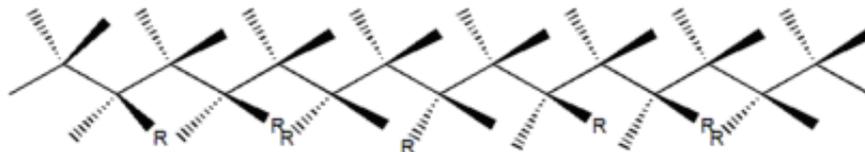
Desde un punto de vista tecnológico, el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las características más importantes de este material ya que determina las propiedades del mismo. La T_g está influenciada fuertemente por la tacticidad del polímero, es decir, por la colocación u orientación en el espacio de los grupos éster y metílicos a lo largo del esqueleto de la cadena polimérica. En el Esquema I.5 se representa de manera general las posibles disposiciones que pueden tener los grupos funcionales dentro de la cadena de un polímero.



Isotático



Sindiotático



Atático

Esquema I. 5. Tacticidad de las cadenas poliméricas

En el caso del PMMA, se ha observado que algunas propiedades mejoran cuando los grupos se encuentran dispuestos de manera alterna, en cadenas sindiotácticas.

El mecanismo de polimerización y la simetría del catalizador empleado determinan la tacticidad del polímero. Cuando el PMMA es generado por radicales libres se obtienen polímeros predominantemente atácticos que poseen una $T_g \sim 100^\circ\text{C}$. Sin embargo, si se aumenta la sindiotacticidad, la T_g también aumenta ($\sim 135^\circ\text{C}$) y este nuevo material posee la ventaja de soportar mayores temperaturas. Debido a esto, la búsqueda de catalizadores que permitan diseñar la estereoquímica de las cadenas poliméricas aumenta cada vez más.

En el capítulo IV (Polimerización), se profundizará más sobre los tipos de sistemas catalíticos útiles para polimerizar este monómero, y los tipos de mecanismos propuestos en su polimerización.

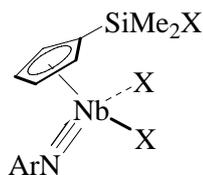
I.2.- Objetivos de la Tesis y Distribución de la Memoria

Como se ha documentado en la introducción anterior, la polimerización de olefinas con catalizadores organometálicos es de importancia primaria en la sociedad actual. Un importante número de estos catalizadores son complejos de metales del grupo 4 con al menos un ligando ciclopentadienilo. A pesar de su proximidad en la tabla periódica y que presentan un comportamiento químico parecido en muchos casos, los derivados análogos de metales del grupo 5 han mostrado mucha menor actividad en estos procesos. Esta diferencia se cree que es debida a la menor acidez del centro metálico, aunque por esta misma razón se podría esperar que presentaran mayor tolerancia hacia olefinas polares.

Nuestro grupo de investigación ha estado interesado en desarrollar la química de complejos de metales del grupo 5 estabilizados con ligandos ciclopentadienilo (Cp) e imido [NR]. Una característica importante del ligando imido es la posibilidad de diseñar compuestos con distintos sustituyentes R que permitan modificar alguna propiedad del complejo a estudiar. Además, la presencia en un mismo complejo de un ligando imido y un ligando ciclopentadienilo ha permitido establecer comparaciones entre fragmentos isolobulares e isoelectrónicos [MCp₂] (M = grupo 4) y [MCp(NR)] (M = grupo 5) (Capítulo II).

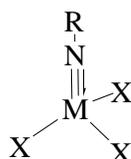
Por ello, en este trabajo nos propusimos abordar la síntesis de complejos de metales del grupo 5 que contuvieran en su esfera de coordinación un ligando ciclopentadienilo o/y un ligando imido y estudiar sus aplicaciones en la polimerización de metil metacrilato. A continuación se presentan los objetivos principales:

- † Síntesis de complejos de niobio que contengan a la vez un ligando ciclopentadienilo y un ligando imido (Esquema I. 6). Como ligando ciclopentadienilo se empleará un derivado funcionalizado con el sustituyente SiMe₂Cl, que permita utilizar estos complejos para formar nuevos compuestos de geometría forzada o dinucleares. Por otra parte, el sustituyente del ligando imido presentará un anillo aromático (2,6-Me₂C₆H₃, Ph, CH₂Ph) para que aumente la cristalinidad de los nuevos productos.



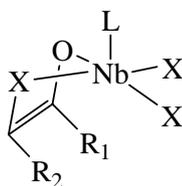
Esquema I. 6.

† Síntesis de complejos de niobio y tántalo que posean un ligando imido, en ausencia de ligando ciclopentadienilo (complejos postmetaloceno, Esquema I.7). Teniendo en cuenta la relación existente entre los ligandos ciclopentadienilo e imido será de esperar que estos complejos imido presenten importantes analogías con los correspondientes derivados monociclopentadienilo de metales del grupo 4 [MCpX₃].



Esquema I. 7.

† Síntesis de complejos de niobio que contengan en su esfera de coordinación olefinas funcionalizadas 1-oxo-1,3-dieno: CH₂=C(CH₃)COOCH₃ (MMA), CH₂=C(H)COOCH₃ (MA) y CMe₂=C(H)COCH₃ (MO) (Esquema I.8), ya que se considera que complejos que contienen un ligando enolato son especies activas en polimerización de acrilatos.



Esquema I. 8.

- † Aplicación de los complejos sintetizados como catalizadores en polimerización de MMA. Para ello, se realizará un estudio previo de los complejos obtenidos frente a ácidos de Lewis empleados como cocatalizadores ($E(C_6F_5)_3$, $E = B, Al$).

Esta Memoria se ha distribuido de la siguiente manera:

El **Capítulo I** es una introducción básica en la que se hace referencia a conceptos que luego aparecen en la Memoria. En ella se presenta una breve introducción histórica acerca de los antecedentes de los complejos organometálicos y su uso como catalizadores en procesos de polimerización de olefinas, así como una breve introducción a la polimerización de MMA. Finalmente, se plantean los objetivos que se tuvieron en cuenta al iniciar este trabajo de investigación.

El **Capítulo II** trata sobre la reactividad de los complejos imido sintetizados en este trabajo de Tesis, que para facilitar su lectura se han clasificado en dos grupos: complejos que contienen un anillo ciclopentadienilo y complejos no-ciclopentadienilo (postmetaloceno). Además, se incluyen los resultados obtenidos en las reacciones de hidrólisis, alquilación y formación de especies catiónicas, desarrolladas para estos complejos.

En el **Capítulo III** se describe la síntesis y caracterización estructural de los derivados dieno funcionalizados de niobio preparados en este trabajo de investigación, así como las pruebas de reactividad frente a distintos ácidos (HCl , $HOTf$, $E(C_6F_5)_3$, $E = B, Al$) y ligandos (CO , $ArNC$).

En el **Capítulo IV** se presenta una discusión de los resultados de nuestras medidas de actividad catalítica de los complejos sintetizados en esta Memoria, así como la caracterización estructural de los polímeros sintetizados.

Los Capítulos II, III y IV constan de un primer apartado en el que se recogen los antecedentes bibliográficos sobre el tema general objeto de estudio. A continuación se presenta la discusión de los resultados obtenidos junto con la caracterización estructural para cada tipo de complejo sintetizado. Cada uno de los capítulos termina con la recopilación de las citas bibliográficas a las que se hace referencia en el texto.

En el **Capítulo V** se describen las metodologías y procedimientos de síntesis, así como las técnicas estructurales utilizadas en la obtención y determinación estructural de los complejos que aparecen en esta Memoria, con el fin de facilitar su localización y rápida lectura, si bien los datos más significativos se comentan en el capítulo correspondiente de la Tesis. La Memoria concluye con un resumen de las **Conclusiones** más importantes que reflejan las aportaciones más significativas de la Tesis Doctoral. Al final se incluye una selección de espectros de RMN de los complejos que se han preparado.

Finalmente, el trabajo de investigación realizado ha sido parcialmente publicado y, hasta el momento, ha dado lugar a las siguientes aportaciones científicas:

- **“Aryl-imido niobium complexes with chloro-silyl and aryl- η -amidosilyl cyclopentadienyl ligands: X-ray structure of the constrained-geometry compound $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-NAr})(\text{NAr})\text{Cl}]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)”** Rocío Arteaga-Müller, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo, Marta E.G. Mosquera. *Polyhedron*, 24, **2005**, 1274-1279.
- XXII ICOMC International Conference on Organometallic Chemistry; Zaragoza, España (23-28 de julio de 2006)
- XVI FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry; Budapest, Hungría (3-8 de septiembre de 2005)

- XXII Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica; Ciudad Real, España (12-14 de julio de 2004)
- XX Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica; San Sebastián, España (17-19 de julio de 2002)

I.3 Bibliografía

- [1] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127.
- [2] V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1607.
- [3] F. G. A. Stone, G. Wilkinson, E. W. Abel, **1982**, Pergamon, London.
- [4] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [5] H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- [6] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253.
- [7] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.
- [8] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 85.
- [9] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- [10] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [11] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1.
- [12] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, 40, 2495.
- [13] H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1703.
- [14] *Plastics Europe Deutschland (Eds.), Plastics Business Data and Charts, Frankfurt, 2005, <http://www.vke.de>.*
- [15] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1955**, 67, 541.
- [16] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1955**, 67, 426.
- [17] G. Natta, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1956**, 68, 393.
- [18] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011.
- [19] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [20] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [21] A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1976**, 15, 630.
- [22] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1980**, 19, 390.
- [23] F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [24] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- [25] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74.
- [26] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623.

- [27] J. C. Stevens, F. J. Timmers, G. W. Rosen, G. W. Knight, S. Y. Lai, **1991**, Eur. Patent. Appl. EP 0416 815 A2 (Dow).
- [28] J. A. M. Canich, **1991**, Eur. Patent. Appl. EP 0420.
- [29] J. A. M. Canich, *U.S. Pat.* **1992**, 5,096,867 (Exxon).
- [30] R. B. Panell, J. A. M. Canich, G. G. Hlatky, **1994**, PCT Int. Appl. WO 94/00500 (Exxon).
- [31] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 1936.
- [32] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169.
- [33] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- [34] T. Eberle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237.
- [35] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, 15, 5577.
- [36] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Nuñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 93.
- [37] D. Kunz, G. Erker, R. Frohlich, G. Kehr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 409.
- [38] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- [39] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10008.
- [40] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules* **1996**, 29, 5241.
- [41] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1997**, 16, 4415.
- [42] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, 16, 1810.
- [43] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- [44] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728.
- [45] C. M. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, 17, 3149.
- [46] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, 288, 1750.
- [47] S. Matsui, T. P. Spaniol, Y. Takagi, Y. Yoshida, J. Okuda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4529.
- [48] Y. Yoshida, S. Matsui, Y. Takagi, M. Mitani, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 1270.
- [49] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6847.

-
- [50] J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, S. Ishii, Y. Yoshida, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2001**, 576.
- [51] N. Matsukawa, S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, K. Tsuru, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, 169, 99.
- [52] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 477.
- [53] T. Fujita, M. Mitani, Y. Yoshida, T. Matsugi, Y. Suzuki, S. Ishii, Y. Tohi, H. Makio, Y. Inoue, J. Saito, S. I. Kojoh, N. Kashiwa, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2002**, 223, D59.
- [54] J. Saito, M. Mitani, S. Matsui, Y. Tohi, H. Makio, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 59.
- [55] M. González-Maupoey, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, *Organometallics* **2003**, 22, 2694.
- [56] V. Tabernerero, T. Cuenca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 338.
- [57] J. Z. Jin, D. R. Wilson, E. Y. X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- [58] Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, 22, 1503.

Capítulo II

Complejos imido

II.1.- Características generales de los ligandos imido

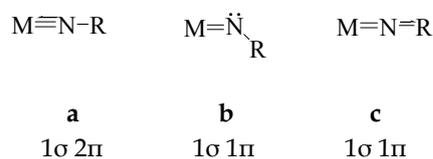
II.2.- Complejos monociclopentadienil imido de niobio (V)

II.3.- Complejos imido de niobio y tántalo (V) sin anillo ciclopentadienilo

II.4.- Bibliografía

II.1.- Características generales de los ligandos imido

En las últimas décadas se han intensificado los estudios relacionados con la química de los complejos de metales de transición que contienen en su estructura uno o más ligandos imido terminales $[\text{NR}]^{2-}$.^[1, 2] Este ligando dianiónico se enlaza al metal mediante donación del par de electrones situado en un orbital de simetría σ , produciendo un enlace que puede reforzarse por una o dos interacciones de enlace π . Por ello, la gran capacidad de donación σ y π que posee permite estabilizar complejos de metales en alto estado de oxidación. Así, de un modo general se pueden encontrar tres situaciones de enlace metal-imido (Esquema II.1), que dependen tanto del estado de oxidación del metal y resto de ligandos como del tipo de sustituyente R del grupo imido.



Esquema II. 1. Distintas disposiciones estructurales que puede adoptar un ligando imido terminal

La primera disposición (**a**) se observa generalmente para complejos de metales en alto estado de oxidación electrónicamente deficientes. Por tanto, el ligando imido presenta una estructura lineal producida por la cesión del par libre de electrones del átomo de nitrógeno al metal, adoptando una hibridación sp . La segunda disposición (**b**) es propia de complejos de metales en estado de oxidación bajo y/o electrónicamente saturados, por lo que el par libre de electrones del átomo de nitrógeno no participa en el enlace, provocando una disposición estructural angular, para la que el átomo de nitrógeno adopta una hibridación sp^2 . La tercera

disposición (c) se observa en complejos imido en los que el grupo R unido al átomo de nitrógeno forma parte de un sistema aromático, produciendo una interacción entre el par libre de electrones del nitrógeno y el orbital LUMO π^* de dicho sistema. En esta situación los enlaces metal-nitrógeno y nitrógeno-R adquieren carácter de enlace doble adoptando una disposición lineal, con hibridación *sp* del nitrógeno.

Una de las razones que justifican el interés que tiene el estudio y la síntesis de complejos imido es su presumible implicación en diversos procesos catalíticos, que comprenden desde aquéllos en los que un ligando imido presenta un comportamiento *espectador*, ya que se limita a mantener la estructura de la especie activa, hasta aquellos procesos catalíticos y estequiométricos en los que el fragmento $[M=NR]$ interviene y es responsable directo de alguna transformación (*no espectador*). En el primer caso se encuentran algunos complejos imido que se utilizan en reacciones de metátesis de alquenos y polimerización de olefinas o cicloolefinas,^[3-12] como los estudiados por R. R. Schrock, R. H. Grubbs e Y. Chauvin que han merecido recientemente el premio Nobel de química 2005.^[13] Por otro lado, el grupo imido de algunos complejos metálicos es un centro reactivo que puede participar en diversos procesos como: metátesis de iminas,^[14, 15] intercambio oxo-imido,^[16] amoxidación de propileno a acrilonitrilo,^[17] aziridinación de alquenos,^[18] hidroaminación de alquinos y alquenos,^[19-21] activación de enlaces C-H,^[22-27] transferencia del ligando imido a un sustrato orgánico,^[28] reacciones con enlaces insaturados C-C^[24, 29] o C-X^[30] y reacciones de cicloadición.^[31-33]

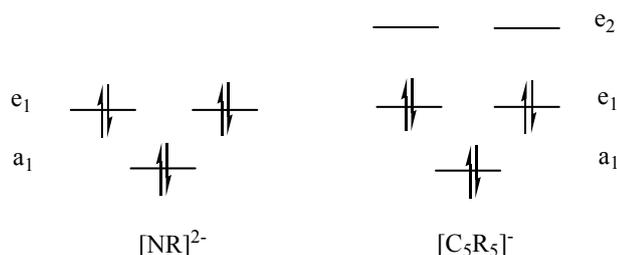


En general, los métodos de síntesis utilizados hasta ahora para la síntesis de complejos imido se basan en: a) ruptura de enlaces N-H en aminas y amidas de litio;^[34-37] b) ruptura de enlace Si-N en sililaminas o sililamidas;^[38-40] c) reacción con isocianuros;^[41, 42] d) adición oxidante de aminas primarias, amidas de litio e isocianatos.^[43, 44] En cualquier caso se

debe tener en cuenta que el proceso de formación del fragmento $[M=NR]$ varía para cada caso particular, según de qué metal se trate, del entorno y la naturaleza del sustituyente que posea el átomo de nitrógeno.

Cuando el ligando imido actúa como un ligando dianiónico dador de 6 electrones (disposición **a**), resulta ser isolobular con el ligando ciclopentadienilo $[\eta^5-C_5R_5]$ cuya importancia en la química organometálica está fuera de toda duda, ya que muchos de sus derivados han demostrado ser activos en procesos de polimerización de olefinas.^[45]

La relación isolobular que existe entre los fragmentos $[NR]^{2-}$ y $[C_5H_5]^-$ ^[46-48] ha despertado gran interés científico. Ambos aniones poseen seis electrones, distribuidos en un orbital de simetría a_1 y en dos orbitales degenerados de simetría e_1 , lo que puede dar lugar a una interacción de enlace σ y dos interacciones π . Además de éstos, el anillo ciclopentadienuro posee otros dos orbitales e_2 vacíos capaces de dar lugar a interacciones de enlace δ (Esquema II. 2).

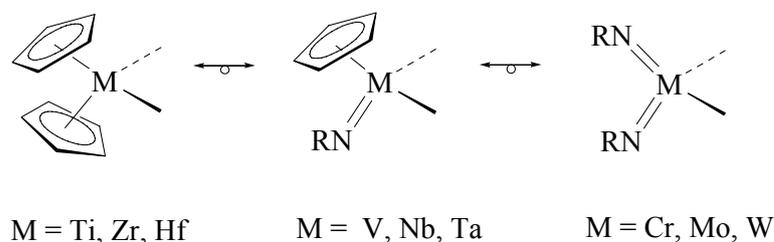


Esquema II. 2. Diagrama de orbitales moleculares perteneciente a los fragmentos isolobulares $[NR]^{2-}$ y $[C_5R_5]^-$

II.2.- Complejos monociclopentadienil imido de niobio (V)

Como consecuencia de esta relación isolobular, el fragmento monociclopentadienil imido $[\text{MCp}(\text{NR})]^{2+}$ (M = metal del grupo 5) resulta ser isolobular e isoelectrónico con los fragmentos $[\text{MCp}_2]^{2+}$ (M = metal del grupo 4) y $[\text{M}(\text{NR})_2]^{2+}$ (M = metal del grupo 6)^[49] (Esquema II. 3). Por ello, y teniendo en cuenta las aplicaciones catalíticas de los complejos del tipo MCp_2X_2 ^[45] y la relación isolobular entre los aniones $[\text{C}_5\text{R}_5]^-$ y $[\text{NR}]^{2-}$, los compuestos monociclopentadienilimido de metales del grupo 5 han merecido una atención preferente.

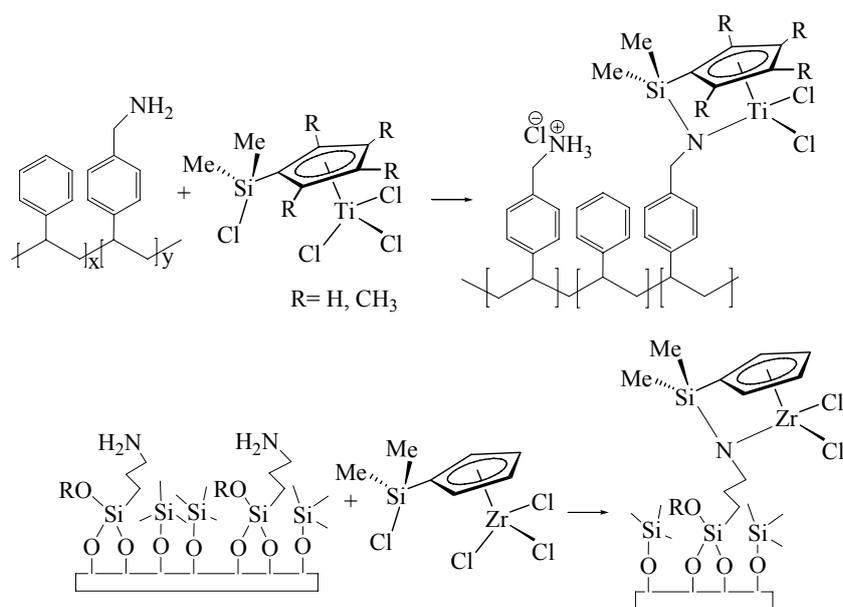
Aunque en los últimos años han sido preparados numerosos complejos imido de metales de transición de los grupos 4,^[50-54] 5^[34, 40, 55-60] y 6,^[61-65] los estudios catalíticos realizados para este tipo de especies han mostrado una actividad mucho menor en procesos de polimerización de olefinas^[66, 67] que los complejos típicos de Ziegler-Natta. Recientemente E. Y.-X Chen *et al.*^[37] encontraron que en condiciones adecuadas (mayor presión, mayor temperatura y cambio de cocatalizador) el comportamiento catalítico de estos compuestos $[\text{MCp}(\text{NR})\text{X}_2]$ se podría acercar al comportamiento de los derivados metaloceno $[\text{MCp}_2\text{X}_2]$ del grupo 4.



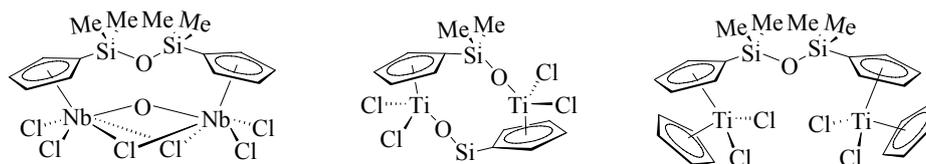
Esquema II. 3. Relación isolobular entre complejos ciclopentadienilo e imido

II.2.1.- Funcionalización del ligando ciclopentadienilo

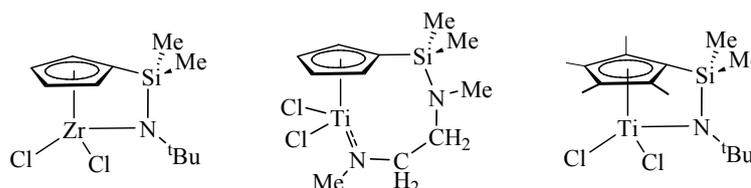
La sustitución de uno o más hidrógenos del anillo ciclopentadienilo en complejos en los que está presente este ligando ocasiona cambios estéricos y electrónicos que modifican significativamente el comportamiento del compuesto.^[68] Uno de los grupos sustituyentes más extensamente utilizado por nuestro grupo de investigación^[69] con este fin es el grupo [SiMe₂Cl], con el que se han llegado a preparar complejos de metales de los grupos 4 (Ti, Zr),^[70-75] 5 (Nb)^[76, 77] y 6 (Mo).^[78] Además del efecto electrónico que ocasionan este tipo de ligandos aceptores de densidad electrónica sobre el centro metálico, la reactividad adicional del enlace Si-Cl permite acceder a una amplia variedad de productos. Así, a partir de ellos se pueden llegar a obtener precatalizadores anclados a soportes sólidos,^[79-81] complejos dinucleares,^[36, 73, 75, 77] y especies que contienen puentes silil-amido entre el anillo ciclopentadienilo y el centro metálico^[77, 82, 83] (Esquema II. 4a-c).



Esquema II. 4a. Especies ancladas a soportes sólidos a través del enlace Si-Cl



Esquema II. 4b. Especies dinucleares formadas por hidrólisis del enlace Si-Cl



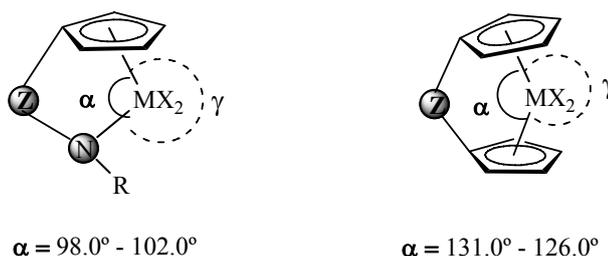
Esquema II. 4c. Complejos que contienen un puente sililamido entre el anillo ciclopentadienilo y el centro metálico

II.2.2.- Complejos ciclopentadienil sililamido y sus métodos de síntesis

Esta nueva generación de catalizadores utilizados para la polimerización de olefinas en fase homogénea es conocida como CGC (*Constrained Geometry Complexes*) y constituye uno de los últimos descubrimientos con mayor repercusión en la industria. Fueron descritos por primera vez en 1990 por J. E. Bercaw *et al.*^[84, 85] para un complejo de escandio y más tarde por J. Okuda *et al.*^[86] para complejos de metales de transición del grupo 4. A partir de estos modelos de precatalizadores que poseen el ligando quelato η^5 -ciclopentadienil-silil- η^1 -amido, han sido preparados sistemas catalíticamente activos en procesos de polimerización y copolimerización de olefinas. Prueba de ello son los sistemas patentados individualmente por Dow Chemical Co. y Exxon

Chemical^[87-90] relacionados principalmente con la polimerización de olefinas del tipo Ziegler-Natta en fase homogénea y la copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octeno.

Una diferencia significativa entre los complejos CGC y los tradicionales complejos ansa-metaloceno o dicitlopentadienilo, es el ángulo α Cp_c -M-N siendo Cp_c el centroide del anillo ciclopentadienilo. Éste es aproximadamente 25° a 30° más cerrado en los CGC que el ángulo Cp_c -M- Cp_c presente en los tradicionales sistemas metaloceno, lo que obliga a aumentar el ángulo γ de apertura del sistema (Esquema II.5).



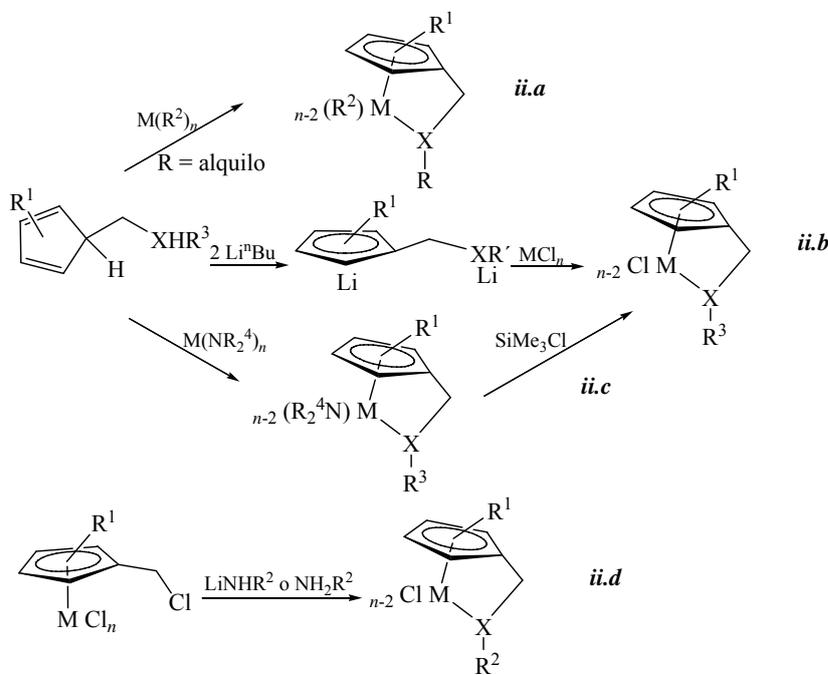
Esquema II. 5. Diferencia de ángulo entre los CGC y los sistemas metaloceno

A diferencia de los metales del grupo 4, son pocos los complejos CGC recogidos en la bibliografía para otros metales de transición, entre los que se encuentran descritos algunos complejos de escandio,^[91] ytrio,^[92, 93] cromo,^[94] y molibdeno,^[95] así como algunos complejos de metales del grupo 5.^[76, 77, 96-98]

Para introducir dicho ligando quelato se han utilizado diferentes métodos (Esquema II. 6) como:

- ii.a.* Desprotonación del anillo ciclopentadienilo funcionalizado con un grupo alquilo metálico a través de eliminación de alcanos.^[91, 99]
- ii.b.* Metátesis entre una sal dilitiada y el correspondiente haluro metálico.^[84-86]

- ii.c.* Desprotonación del anillo ciclopentadienilo funcionalizado con una amida metálica y posterior sustitución de los grupos metal-amido por cloruro.^[100-106]
- ii.d.* Reacción de amidas de litio o aminas primarias con un complejo metálico que contiene el anillo sustituido C₅H₄(SiMe₂Cl).



Esquema II. 6. Algunos métodos utilizados para la formación de CGC

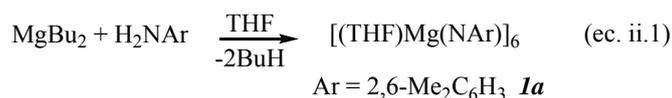
El método *ii.a* es muy atractivo para obtener en un solo paso y con altos rendimientos las especies precatalizadoras. Sin embargo, el aislamiento y manipulación de los alquilo y productos de partida no es muy fácil. Para el caso de complejos que contienen el anillo ciclopentadienilo sustituido, ya sea indenilo o fluorenilo, ha resultado efectiva la metodología *ii.b*, pero es ineficaz cuando se trata de anillos no sustituidos. En cuanto a la metodología *ii.c*, actualmente utilizada por

muchos autores, tiene como inconveniente la dificultad de transformación de las especies amido resultantes a los correspondientes derivados cloruro. Todos estos inconvenientes se pueden evitar siguiendo la metodología *ii.d* desarrollada en nuestro grupo de investigación y utilizada más tarde por otros autores,^[83, 107, 108] y que demuestra ser efectiva en la obtención con buenos rendimientos de las especies deseadas.

II.2.3.- Discusión y resultados

II.2.3.1.- Síntesis y caracterización estructural del complejo imidomagnesiano $[\text{Mg}(\text{NAr})(\text{THF})]_6$ (**1a**) (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

La síntesis de los complejos monociclopentadienil imido de niobio se basó en el uso del complejo imidomagnesiano $[\text{Mg}(\text{NAr})(\text{THF})]_6$ (**1a**), como agente para transferir el ligando imido. Esta sustancia se preparó con un 95 % de rendimiento siguiendo el método descrito por P. Power *et al.*^[109] para el compuesto homólogo fenilimido $[\text{Mg}(\text{NPh})(\text{THF})]_6$ (**1b**) (Ecuación ii.1), utilizado en la formación de complejos imido de titanio y circonio.^[110] El método de síntesis para la preparación del derivado imidomagnesiano consiste en hacer reaccionar la amina primaria con MgBu₂ utilizando THF como disolvente, produciendo la eliminación de butano y la precipitación del producto de reacción como un sólido blanco. Los complejos **1a** y **1b** son muy inestables en presencia de trazas de humedad, por lo que deben ser almacenados bajo atmósfera de argón dentro de una caja seca, en la que permanecen inalterados por tiempo indefinido. El cambio de color blanco a marrón es una clara indicación de la descomposición del complejo **1a**.



Este método ha resultado efectivo sólo cuando el sustituyente del ligando imido es un grupo aromático. Todos los esfuerzos realizados para preparar los imido magnesiano con otro tipo de sustituyentes, como el grupo bencilo (CH₂Ph) resultaron infructuosos.

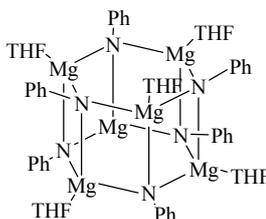
Los datos recogidos en el espectro de RMN-¹H (Tabla 1) registrado a temperatura ambiente para el compuesto **1a** muestran que los grupos metilo situados en posición *orto* del anillo fenilo son equivalentes, lo que hace pensar que en disolución el grupo arilo posee libertad de giro a través del enlace Mg-N propiciando la equivalencia entre ambos grupos metilo. Debido a la baja solubilidad del complejo **1a** aún en disolventes polares como THF-d₈, no ha sido posible obtener los datos espectroscópicos de RMN-¹³C{¹H}.

Tabla 1.- Datos de RMN-¹H y para el complejo imido de magnesio **1a** en C₆D₆ (δ en ppm y J en Hz).

δ (¹ H RMN)
1.40 (m, 4H, CH ₂)
2.34 (s, 6H, Me ₂ C ₆ H ₃)
3.55 (m, 4H, OCH ₂)
6.62 (t, J = 7.6, 1H, Me ₂ C ₆ H ₃)
6.71 (d, J = 7.6, 2H, Me ₂ C ₆ H ₃)

Aunque los datos espectroscópicos anteriores no permiten formular una estructura podemos aceptar que esta sustancia puede presentar una estructura hexámera análoga a la conocida para el derivado **1b** descrito por P. Power *et al.* (Esquema II. 7),^[109] la cual presenta una estructura prismática hexagonal en la que los átomos de nitrógeno y magnesio se encuentran dispuestos alternadamente en los

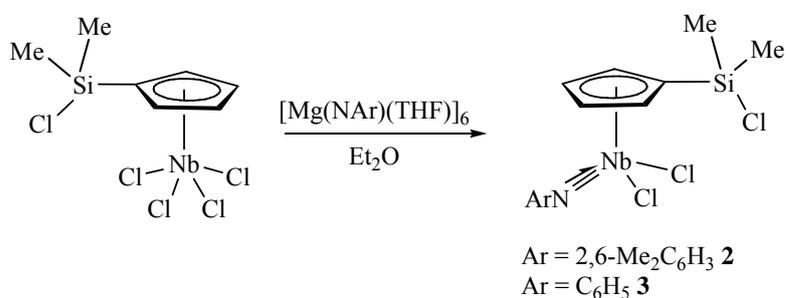
vértices y en la que cada átomo de nitrógeno posee un grupo fenilo, mientras que los átomos de magnesio se encuentran solvatados por una molécula de THF.



Esquema II. 7. Estructura en estado sólido del complejo $[\text{Mg}(\text{NPh})(\text{THF})]_6$

II.2.3.2.- Síntesis y caracterización estructural de los complejos $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2(\text{NAr})]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (2), C₆H₅ (3), Bz (4))

La reacción de las especies imidomagnesiano *1a* y *1b* con el complejo tetracloro ciclopentadienilo de partida $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ permitió obtener las especies ciclopentadienil imido de niobio $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2(\text{NAr})]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (2), C₆H₅ (3)) como aceites rojos con un 90 % de rendimiento (Esquema II.8).

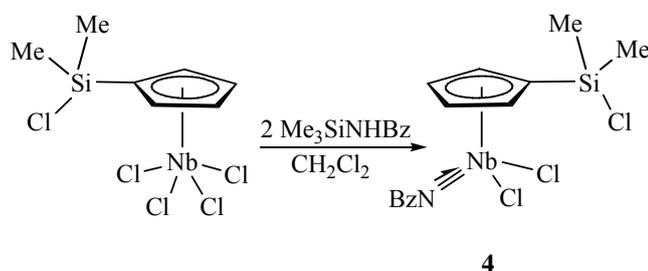


Esquema II. 8. Síntesis de los complejos imido 2 y 3

Estos aceites fueron tratados con hexano (medio en el que son insolubles) con la finalidad de aislar productos sólidos, pero todos los intentos realizados resultaron infructuosos, incluso cuando se tratan de cristalizar mediante mezclas de disolventes y disminución de temperatura.

La síntesis de estos dos complejos se llevó a cabo también utilizando los derivados litiados LiNHAr ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), aunque se observó que estos reactivos son menos aconsejables porque requieren mayor tiempo de reacción y conducen a la formación de H_2NAr ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) como subproducto de reacción, que es difícil de eliminar al poseer un alto punto de ebullición, al mismo tiempo que el residuo de LiCl resulta más difícil de separar.

Por otro lado, la preparación del complejo bencil imido $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2(\text{NBz})]$ (**4**) se abordó utilizando otras rutas alternativas. Primero se intentó por ruptura del enlace N-H de la amina o amida de litio (H_2NBz , LiNHBz) pero este procedimiento no permitió aislar el complejo deseado. La adición de la amina monosililada (Me_3SiNHBz) al complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ en CH_2Cl_2 permitió obtener el complejo **4**, después de un proceso de purificación por cristalización en una mezcla de hexano/ CH_2Cl_2 , como un sólido amarillo cristalino con un 90 % de rendimiento (Esquema II. 9).



Esquema II. 9. Síntesis del complejo bencilimido **4**

Los complejos imido **2-4**, presentan una simetría C_s cuyo plano contiene los átomos de niobio, nitrógeno, silicio, cloro y el carbono del grupo alquilimido, presentando en sus espectros de RMN- 1H y $^{13}C\{^1H\}$ un sistema similar de señales. En el caso del espectro de RMN- 1H se observa un singlete a campo alto que integra para seis átomos de hidrógeno correspondiente a los grupos metilo equivalentes unidos al átomo de silicio. El sistema de espín AA'BB' del anillo ciclopentadienilo muestra dos multipletes a valores habituales de desplazamiento ($\delta = 5.80-6.30$). En el caso del complejo **2** aparece una sola señal para los grupos metilo situados en *orto* del anillo $2,6-Me_2C_6H_3$, indicando que existe libertad de giro a temperatura ambiente de dicho anillo. El resto de las señales son las esperadas para este tipo de compuestos como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2.- Datos de RMN- 1H y $^{13}C\{^1H\}$ para los complejos **2-4** en C_6D_6 (δ en ppm).

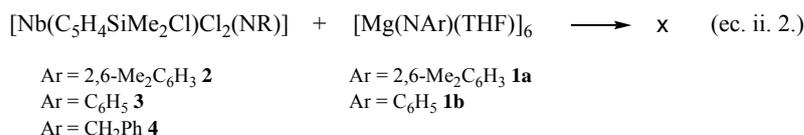
Compuesto	δ (RMN- 1H)	δ (RMN- $^{13}C\{^1H\}$)
2	0.53 (s, 6H, $SiMe_2$)	2.3 ($SiMe_2$)
	2.34 (s, 6H, $Me_2C_6H_3$)	19.3 ($Me_2C_6H_3$)
	5.81 (m, 2H, C_5H_4)	113.3 (C_5H_4)
	6.25 (m, 2H, C_5H_4)	122.0 (C_i , C_5H_4)
	6.67 (m, 1H, $Me_2C_6H_3$)	123.1 (C_5H_4)
	6.78 (m, 2H, $Me_2C_6H_3$)	126.1 ($Me_2C_6H_3$)
		129.8 ($Me_2C_6H_3$)
		135.1 ($Me_2C_6H_3$)
		154.1 (<i>i</i> - $Me_2C_6H_3$)
3	0.49 (s, 6H, $SiMe_2$)	2.5 ($SiMe_2$)
	5.86 (m, 2H, C_5H_4)	114.4 (C_5H_4)
	6.28 (m, 2H, C_5H_4)	122.2 (C_i , C_5H_4)
	7.02–6.80 (m, 5H, C_6H_5),	124.5 (C_5H_4)
		126.5 (C_6H_5)
		128.7 (C_6H_5)
		129.6 (C_6H_5)
	156.0 (<i>i</i> - C_6H_5)	

4	0.49 (s, 6H, SiMe ₂)	1.7 (SiMe ₂)
	4.69 (s, 2H, CH ₂ C ₆ H ₅)	65.6(CH ₂ C ₆ H ₅)
	5.81 (m, 2H, C ₅ H ₄)	112.6 (C ₅ H ₄)
	6.24 (m, 2H, C ₅ H ₄)	121.6 (C ₅ H ₄)
	6.98-7.17 (m, 5H, CH ₂ C ₆ H ₅)	126.1 (C ₆ H ₅)
		129.1 (C ₆ H ₅)
		129.2 (C ₆ H ₅)

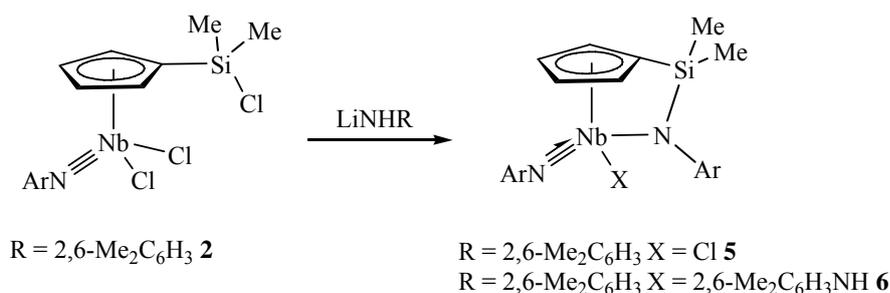
II.2.4.- Reactividad del enlace Si-Cl

II.2.4.1.- Complejos [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂η¹-NAr)X(NAr)] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃; X = Cl (5), NAr (6))

La posibilidad de formar el puente silil-η¹-amido entre el ligando CpSiMe₂Cl y el metal de transición se estudió utilizando como agente de transferencia del fragmento [NAr] los complejos imidomagnesiano [Mg(NAr)(THF)]₆ (**1**). Sin embargo, en ningún caso fue posible aislar los complejos deseados observándose la descomposición de los productos de partida (ecuación ii.2).



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente en nuestro grupo para la formación de complejos que poseen uno o más puentes sililamido,^[70, 76, 83, 111-113] se prepararon los complejos de geometría forzada [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂-η¹-NAr)X(NAr)] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃; X = Cl (**5**), NAr (**6**)) siguiendo una metodología de síntesis similar^[76] (Esquema II.10).

Esquema II. 10. Síntesis de los complejos ciclopentadienilsilil- η^1 -amido **5** y **6**

Así, mediante la reacción del derivado imido **2** con un exceso de LiNHAr (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) en éter etílico a temperatura ambiente durante 16 horas es posible obtener **5** como un sólido cristalino amarillo con un 60 % de rendimiento.

Sin embargo, siguiendo esta misma metodología no fue posible introducir un puente sililamido análogo en los complejos fenilo **3** y bencilimido **4** utilizando las correspondientes amidas de litio. Por otro lado, tampoco fue posible combinar diferentes grupos imido/amido, ya que producen reacciones de interconversión entre los fragmentos [NR], por lo que es recomendable utilizar en las amidas de litio un grupo sustituyente igual al del grupo imido presente en la molécula.^[114, 115]

Es importante mencionar que el cierre del puente silil- η^1 -amido es observado sólo si se utiliza un exceso de LiNHAr. Con menos equivalentes la reacción no se llega a completar y con más de 3 equivalentes y mayor tiempo de reacción ocurre una total sustitución de los ligandos cloro que posee el centro metálico, formándose así el complejo [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂- η^1 -NAr)(NHAr)(NAr)] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (**6**) como un aceite de color amarillo con un 30 % de rendimiento.

Debido a la presencia del átomo estereogénico de niobio estas moléculas resultan ser quirales, y por tanto sus espectros de RMN-¹H presentan dos señales para los hidrógenos de los grupos metilo unidos al

átomo de silicio, dos señales para los hidrógenos de los grupos metilo situados en *orto* del anillo fenilo perteneciente al puente silil- η^1 -amido y una señal para los metilos situados en *orto* del grupo fenilo perteneciente al grupo imido (indicando que a temperatura ambiente el anillo posee libertad de giro como en el caso del complejo 2). En la Tabla 3 se recogen los datos de desplazamiento de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos 5 y 6.

Tabla 3.- Datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de geometría forzada 5 y 6 en C_6D_6 (δ en ppm).

Compuesto	δ (RMN- ^1H)	δ (RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
5	0.07 (s, 3H, SiMe_2)	-1.3 (SiMe_2)
	0.28 (s, 3H, SiMe_2),	0.2 (SiMe_2)
	1.94 (s, 3H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	18.9 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ imido)
	2.12 (s, 6H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	19.4 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ amido)
	2.23 (s, 3H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	19.4 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ amido)
	6.23 (m, 1H, C_5H_4)	109.5, 112.0 112.3, 118.2,
	6.33 (m, 1H, C_5H_4)	121.1, 124.3, 130.1, 132.1,
	6.46 (m, 2H, C_5H_4)	($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ y C_5H_4)
	6.69-6.96 (m, 6H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	
6	0.23 (s, 3H, SiMe_2)	-0.5 (SiMe_2)
	0.41 (s, 3H, SiMe_2),	1.8 (SiMe_2)
	1.84 (s, 6H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	18.5 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ imido)
	2.05 (s, 3H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	19.3 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ sililamido)
	2.10 (s, 6H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	20.4 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ amido)
	2.26 (s, 3H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	20.8 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
	6.08 (m, 1H, C_5H_4)	110.3, 110.4, 112.4, 118.2,
	6.20 (m, 1H, C_5H_4)	118.9, 121.5, 122.3, 122,4,
	6.40 (m, 1H, C_5H_4)	130.1, 132.1, ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ y
	6.50 (m, 1H, C_5H_4)	C_5H_4)
6.62-7.02 (m, 9H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)		

Mediante el enfriamiento de una disolución en éter etílico a -38°C se obtuvieron cristales adecuados para el estudio por rayos X de los complejos 5 y 6. En el capítulo V (Parte Experimental, Tabla 3) se recogen

los datos cristalográficos para ambos complejos. Las Figuras II.1a-b y II.2a-b muestran las vistas ortep para dichos complejos. Una selección de los datos de longitudes y ángulos de enlace más relevantes para cada una de las estructuras moleculares se recogen en las Tablas 4 y 5.

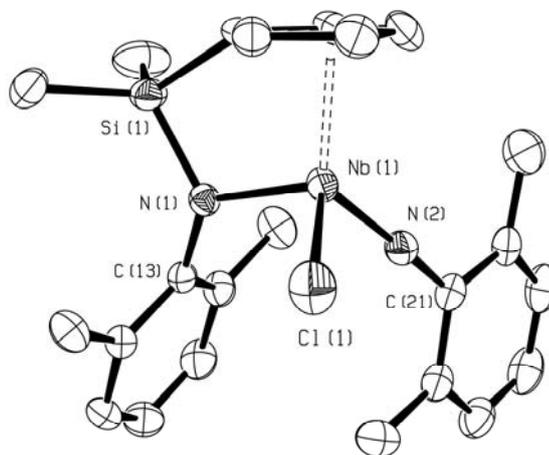


Figura II.1a.- Vista lateral del diagrama ortep de la estructura molecular de 5

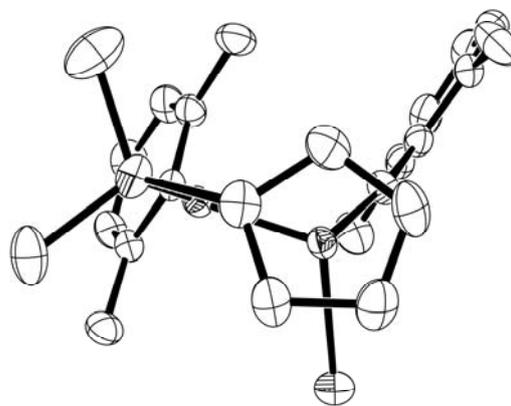


Figura II.1b.- Vista superior del diagrama ortep de la estructura molecular de 5

Tabla 4.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo 5

Nb(1)-N(1)	2.016(2)	N(1)-Nb(1)-Ct	100.76
Nb(1)-N(2)	1.786(2)	N(1)-Nb(1)-Cl(1)	107.83(7)
Nb(1)-Cl(1)	2.3796(9)	N(1)-Si(1)-C(1)	91.86(12)
Nb(1)-Ct	1.789	Nb(1)-N(1)-C(13)	124.76(17)
N(1)-Si(1)	1.754(2)	Nb(1)-N(2)-C(21)	172.8(2)
N(1)-C(13)	1.431(3)	N(2)-Nb(1)-Ct	130.20
N(2)-C(21)	1.391(4)	N(2)-Nb(1)-Cl(1)	101.05(8)
Si(1)-C(1)	1.874(3)	Cl(1)-Nb(1)-Ct	112.85

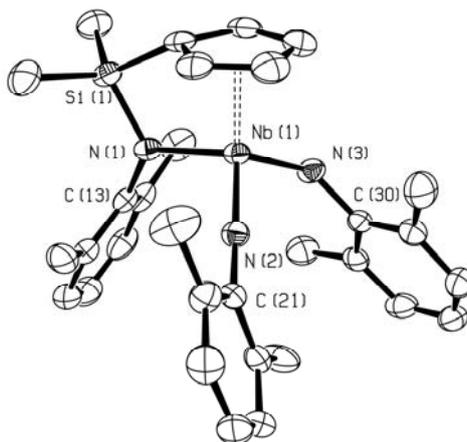


Figura II.2a.- Vista lateral del diagrama ortep de la estructura molecular de 6

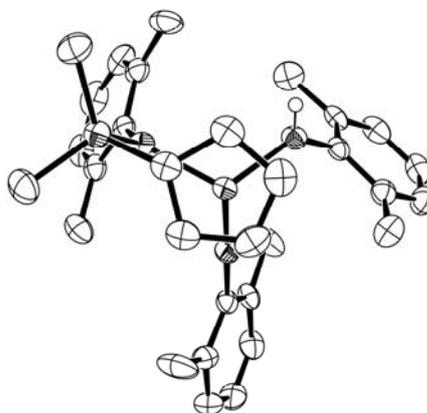


Figura II.2b.- Vista superior del diagrama ortep de la estructura molecular de 6

Tabla 5.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **6**

Nb(1)-N(1)	2.077(3)	N(1)-Nb(1)-Ct	98.93
Nb(1)-N(2)	1.805(3)	N(1)-Nb(1)-N(2)	106.39(13)
Nb(1)-Ct	1.819	N(1)-Si(1)-C(1)	92.12(15)
Nb(1)-N(3)	2.026(3)	Nb(1)-N(1)-C(13)	124.4(2)
N(3)-C(20)	1.442(4)	Nb(1)-N(2)-C(21)	174.7(2)
N(1)-Si(1)	1.748(3)	Nb(1)-N(3)-C(30)	134.5(2)
N(1)-C(13)	1.436(4)	N(2)-Nb(1)-Ct	127.53
N(2)-C(21)	1.412(4)	N(2)-Nb(1)-N(3)	100.84(13)
Si(1)-C(1)	1.875(4)	N(3)-Nb(1)-Ct	113.23

La estructura molecular de los complejos de niobio **5** y **6** es la habitual para especies monociclopentadienilo, y puede ser descrita como una estructura pseudotetraédrica en la que las cuatro posiciones de coordinación se encuentran ocupadas por el centroide del anillo ciclopentadienilo, el átomo de nitrógeno del grupo imido, el átomo de nitrógeno del sistema puente silil- η^1 -amido y el ligando cloro en el caso del complejo **5** o el ligando amido en el caso del complejo **6**. Esta situación ocasiona que los complejos **5** y **6** presenten pocas diferencias entre sí en cuanto a las distancias de enlace y ángulos.

Las características más destacables de estas estructuras son: la distorsión geométrica producida por la formación del puente silil- η -amido entre el anillo ciclopentadienilo y el átomo de niobio. El ángulo N(1)-Nb(1)-Ct (silil-amido) de 100.76° para **5** y 98.93° para **6** son más cerrados que los encontrados en bibliografía para compuestos análogos pero sin dicho puente, que presentan valores en el rango 106.60°-116.67°.^[41, 49, 58, 72, 76, 98, 102, 116-118] Este ángulo es también más cerrado que los hallados en complejos de geometría forzada de metales del grupo 4.^[102, 117] Además, el ángulo N(2)-Nb(1)-Ct (imido) es más abierto que el correspondiente ángulo en complejos monociclopentadienil imido de metales del grupo 5.^[41, 49, 58, 76, 116] En cuanto a los ángulos Ct-Nb(1)-X (X = Cl, NHAr) y N(1)-Nb(1)-Cl(1) y N(2)-Nb(1)-Cl(1) en el complejo **5**, N(1)-Nb(1)-N(2), N(2)-Nb(1)-N(3) en

el complejo **6**, se encuentran en el rango esperado para complejos monociclopentadienil imido del grupo 5.

Como consecuencia de la formación del puente silil-amido, el átomo de silicio tiene un entorno tetraédrico distorsionado y el átomo de nitrógeno unido a él N(1) un entorno plano distorsionado. Además, las distancias Nb-N(1) y Si-N(1) son algo más largas que las que presentan complejos con sustituyentes parecidos pero sin la formación de puentes, como los derivados [NbCp'Cl(NHR)(NR)]^[55, 58] y [NbCp'Cl₂(N^tBu)] (Cp' = C₅H₄(SiMe₂NH^tBu), Si-N = 1.719(9) Å),^[76] situación que se acentúa en el derivado **6** por la presencia de otro grupo amido unido al metal, lo que indica una menor contribución π de los enlaces N-Nb y N-Si. Esta situación junto con la coplanaridad de los átomos Nb, N(1), C(13) y Si, es consistente con el comportamiento conocido para complejos de geometría forzada de metales del grupo 4.^[113, 117]

Los valores en los ángulos entre los átomos de Nb-N(2)-C(21) de 172.8(2)° en **5** y 174.7(2)° en **6**, correspondientes al fragmento metal-imido, concuerdan con una hibridación *sp* en el átomo de nitrógeno y, por tanto, con una disposición casi lineal del grupo imido. Este hecho junto con los valores de las distancias de enlace Nb-N(imido) (1.786(2)° en **5** y 1.805(3)° en **6** indican que el par libre de electrones del nitrógeno participa en el enlace con el metal, actuando por tanto el grupo imido como ligando donador de 4 electrones (1σ 2π). Respecto al grupo amido presente en el complejo **6**, el ángulo de 134.5(2)° y la distancia Nb-N(3) = 2.026(3) Å es la habitual para una situación de enlace 1σ 1π, como los observados en otros complejos similares.^[55]

En cuanto a la disposición estructural, es importante mencionar que el grupo 2,6-Me₂C₆H₃ perteneciente al ligando imido se encuentra situado perpendicular al plano que contiene al centroide del anillo ciclopentadienilo, al átomo de nitrógeno del sistema puente y al átomo de silicio, situación que no se observa en otros complejos monociclopentadienil imido de niobio descritos en la bibliografía.^[55, 58, 119]

Esto quizá se deba al impedimento estérico que producen los grupos en *orto* alrededor de la esfera de coordinación del metal. En la Tabla siguiente se hace una comparación entre algunas distancias y ángulos de enlace de las estructuras de los complejos 5 y 6.

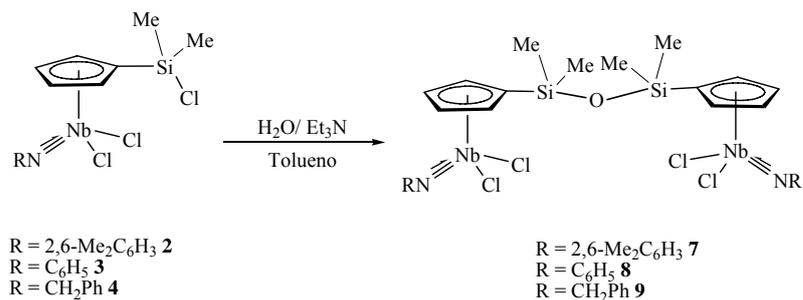
Tabla 6.-

Distancias (Å) y ángulos (°)	Complejo 5	Complejo 6
Nb(1)-N(1)(sililamido)	2.016(2)	2.077(3)
Nb(1)-N(2)(imido)	1.786(2)	1.805(3)
Nb(1)-Ct	1.789	1.819
N(1)-C(13)	1.431(3)	1.436(4)
N(1)-Si(1)	1.754(2)	1.748(3)
Si(1)-C(1)	1.874(3)	1.875(4)
N(2)-C(21)	1.391(4)	1.412(4)
Ct-Nb-N(2)(imido)	130.20	127.53

II.2.4.2.- Síntesis y caracterización estructural de los complejos con puente Si-O-Si: $[\{\text{NbCl}_2(\text{NAr})\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)\}]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (7), Ar = C₆H₅ (8), y Ar = Bz (9))

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, la reactividad del enlace Si-Cl del grupo sililo que sustituye el anillo ciclopentadienilo permite transformar estos complejos en especies dimetálicas puenteadas por un puente Si-O-Si, sin excluir la posibilidad de que los enlaces Nb-Cl presentes en la molécula puedan competir en estas reacciones de hidrólisis. Las especies dicloroimido 2-4 reaccionan por hidrólisis selectiva del enlace Si-Cl a temperatura ambiente con 0.5 equivalentes de agua en tolueno en presencia de NEt₃ como base para atrapar el HCl desprendido, produciendo así a través del acoplamiento intermolecular de los grupos sililo las especies dinucleares $[\{\text{NbCl}_2(\text{NAr})\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)\}]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (7), C₆H₅

(8), Bz (9)) como sólidos de color marrón con un 30 % de rendimiento (Esquema II. 11).



Esquema II.11. Síntesis de las especies 7, 8 y 9

La adición de otros 0.5 equivalentes de agua sobre las especies dinucleares no produce la hidrólisis selectiva del enlace Nb-Cl, conduciendo a productos que no pudieron ser identificados, situación ya observada en complejos similares estudiados en nuestro grupo de investigación.^[120]

Los datos obtenidos por espectroscopia de RMN (Tabla 7) para los complejos 7-9 ponen de manifiesto que se trata de moléculas que poseen un plano de simetría, que contiene a los átomos de niobio, nitrógeno, silicio y oxígeno. En el espectro de RMN-¹H, se observan dos multipletes correspondientes al sistema de espín AA'BB' de los dos anillos ciclopentadienilo equivalentes, un singlete para los dos metilos enlazados a cada átomo de silicio, así como las señales características de los grupos aromáticos que posee el fragmento imido (2,6-Me₂C₆H₃, C₆H₅, Bz). Debido a la baja solubilidad que presentan estos complejos fue imposible obtener los espectros de RMN-¹³C{¹H}.

Tabla 7.- Datos de RMN-¹H para los complejos con puente Si-O-Si 7-9 en C₆D₆ (δ en ppm).

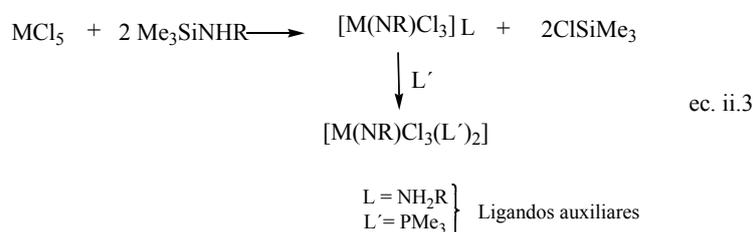
Compuesto	δ (¹ H-RMN)
7	0.37 (s, 12H, SiMe ₂)
	2.39 (s, 12H, Me ₂ C ₆ H ₃)
	5.91 (m, 4H, C ₅ H ₄)
	6.35 (m, 4H, C ₅ H ₄)
	6.73 (m, 2H, Me ₂ C ₆ H ₃)
	6.78 (m, 4H, Me ₂ C ₆ H ₃)
8	0.33 (s, 12H, SiMe ₂)
	5.96 (m, 4H, C ₅ H ₄)
	6.40 (m, 4H, C ₅ H ₄)
	6.92-6.70 (m, 10H, C ₆ H ₅)
9	0.35 (s, 12H, SiMe ₂)
	4.69 (m, 4H, CH ₂ C ₆ H ₅)
	5.82 (m, 4H, C ₅ H ₄)
	6.28 (m, 4H, C ₅ H ₄)
	6.98-7.17 (m, 10H, CH ₂ C ₆ H ₅)

II.3.- Complejos imido de niobio y tántalo (V) sin anillo ciclopentadienilo

II.3.1.- Introducción y antecedentes

La introducción de ligandos en la esfera de coordinación de un centro metálico resulta estar controlada por el número de coordinación, la geometría de coordinación y la estabilización del estado de oxidación que éste presenta. Como se ha mencionado al principio de este capítulo, el modo de conseguir la formación del fragmento [M=NR] varía para cada caso particular, dependiendo siempre de la situación electrónica del metal y de la naturaleza del sustituyente R del átomo de nitrógeno.

Desde hace unos años diversos autores han desarrollado distintos métodos para la formación de complejos imido de metales del grupo 5 que no contienen ligandos ciclopentadienilo. Uno de los galardonados en 2005 con el premio Nobel de química, R. R. Schrock,^[13] describió en 1982 que es posible conseguir la formación de este tipo de complejos a través de la reacción de metátesis de iminas con complejos alquilideno, aunque es un método poco habitual por la difícil manipulación y baja estabilidad de las especies alquilideno. Por otro lado los investigadores D. E. Wigley y A. J. Nielson *et al.* llegaron a obtener una gran variedad de complejos imido (Ecuaciones ii.3) a través de la reacción de aminas sililadas con haluros metálicos.^[51, 121-123]

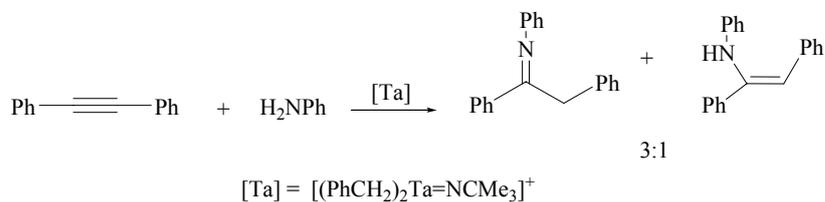


Una modificación de esta ruta de síntesis fue realizada más adelante por D. S. Williams *et al.*^[124]; consiste en hacer reaccionar directamente los haluros metálicos con las correspondientes aminas, y para evitar la síntesis previa de sililaminas utilizaron como base Na_2SiO_3 para los casos en que el ligando auxiliar fuese piridina, mientras que para introducir otro tipo de ligandos (como DME) se utiliza piridina como base aceptora de protones y ZnCl_2 para estabilizar y eliminar el hidrocloreuro de piridinio formado como $[\text{pyH}][\text{ZnCl}_3]$. Con un método similar J. Sundermeyer *et al.* han obtenido y caracterizado con éxito una variedad de complejos imido de este tipo.^[63]

La reactividad de los complejos tricloro imido de metales del grupo 5 es un campo escasamente explorado. Mayoritariamente se han realizado estudios de reactividad frente a derivados

ciclopentadienilo,^[125] alcoholes^[126] y amidas de litio.^[127-129] Más escasas son las reacciones de alquilación y de introducción de ligandos alcoxo en la esfera de coordinación del metal. D. Wigley *et al.* utilizaron la reacción con un arilóxido de litio para formar las primeras especies de este tipo.^[123] En cuanto a las reacciones de alquilación, R. R. Schrock y S. M. Rocklage^[130] sintetizaron el primer derivado trialquil imido de metal del grupo 5 a partir de un complejo tricloro imido y un alquil magnesiano. Algunos de los complejos obtenidos han resultado poseer actividad catalítica en procesos de polimerización de olefinas, polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) y en hidroaminación de alquinos.^[21, 126, 131-134]

Al tiempo que se desarrollaba el presente trabajo de investigación, R. G. Bergman^[21] *et al.* describieron la preparación del complejo [Ta(N^tBu)Bz₃] (**10**) también descrito en esta Memoria, utilizando la misma metodología que habíamos aplicado para obtener los complejos **11** y **12** incluidos en el presente capítulo. Dicho complejo se comporta como un catalizador efectivo en reacciones de hidroaminación de alquinos después de su activación con la sal de tritilo [Ph₃C][B(C₆F₅)₄](Esquema II. 12).



Esquema II. 12. Reacción de hidroaminación utilizando [(PhCH₂)₂Ta=NCMe₃]⁺ como catalizador^[21]

Finalmente, teniendo en cuenta una vez más la relación isolobular entre los ligandos imido y ciclopentadienilo, se podría pretender

establecer la misma relación entre los complejos imido $[M(NR)X_3]$ ($M =$ metal del grupo 5) y los complejos $[MCpX_3]$ ($M =$ metal del grupo 4) que son catalizadores efectivos en procesos de polimerización de olefinas.

II.3.2.- Introducción del ligando ariloxo

Una significativa cantidad de trabajos de investigación relacionados con la química inorgánica y organometálica de los metales del grupo 5 está orientada a la introducción de ligandos ariloxo estéricamente voluminosos. Se ha confirmado, entre otros aspectos, que, de forma general, si se compara con otros tipos de ligandos aniónicos electrodonadores como alquilalcoxo o amido, la introducción de este tipo de ligandos en complejos imido sin anillo ciclopentadienilo aumenta, la actividad catalítica de los complejos de metales de transición que los contienen. La razón por la que dicho grupo otorga una capacidad catalítica superior a dichas especies no ha sido bien determinada, pero se cree que se debe a la naturaleza electrónica de los grupos ariloxo. La alta eficiencia catalítica y la habilidad para producir un amplio rango de polímeros no obtenidos mediante procesos catalíticos convencionales, permite predecir que la familia de catalizadores basados en ligandos ariloxo podría constituir un buen recurso para el desarrollo de una nueva generación de catalizadores de polimerización de olefinas.^[135]

Entre otros investigadores dedicados al estudio de esta familia de complejos I. P. Rothwell *et al.* han llegado a preparar numerosas especies del tipo $M(OR)_xCl_{5-x}$ ($M = Nb, Ta; R = Ar$),^[136] que han mostrado ser catalizadores eficientes de hidrogenación. Además, recientemente K. Nomura *et al.* estudiaron la actividad catalítica de complejos de vanadio $[V(NAr)(OAr)X_2(py)_2]$ ($X = Cl, alquilo$), análogos a los complejos imido ariloxo (13-18) estudiados en esta Memoria, obteniendo bajo condiciones

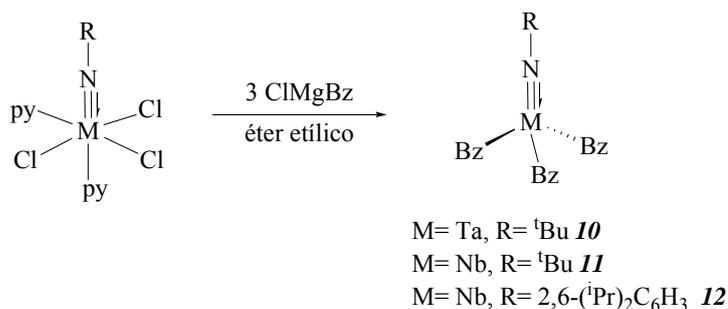
adecuadas, una buena actividad en procesos de polimerización de olefinas y ROMP de norborneno.^[126]

Otro tipo de reactividad estudiada para complejos imido ariloxo de metales del grupo 5 ha sido la desarrollada por D. Wigley *et al.* para complejos de tántalo de fórmula general $[Ta(NAr)(OAr)Cl_2(L)_2]$, que mediante reacciones de reducción permite sintetizar complejos alquino y metalaciclopenteno.^[123]

II.3.3.- Discusión y resultados

II.3.3.1.- Complejos trialquil imido de niobio y tántalo $[M(NR)Bz_3]$ (M = Ta; R = ^tBu (**10**). M = Nb; R = ^tBu (**11**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**12**))

Utilizando como productos de partida los complejos tricloro imido de niobio y tántalo $[M(NR)Cl_3(py)_2]$ (M = Nb, Ta; R = ^tBu, 2,6-ⁱPr₂C₆H₃)^[121-123] fue posible preparar los complejos tribencilo $[M(NR)Bz_3]$ (M = Ta, R = ^tBu (**10**). M = Nb; R = ^tBu (**11**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**12**)) por reacción con 3 equivalentes del reactivo de Grignard BzMgCl en éter etílico y posterior recristalización en hexano a -38° C, obteniéndose como sólidos cristalinos de color amarillo con un 80 % de rendimiento (Esquema II. 13). El almacenamiento de estas sustancias en atmósfera inerte en ausencia de luz favorece su conservación por un período largo de tiempo, observándose en disolución y a temperatura ambiente su paulatina descomposición.

Esquema II. 13. Síntesis de las especies neutras **10**, **11** y **12**

La sustitución de los ligandos cloro por los grupo bencilo conlleva a su vez la pérdida de los ligandos piridina presentes en los complejos tricloro imido de partida (especies de 16 electrones), hecho que podría deberse al mayor carácter dador σ y el mayor tamaño de los grupos bencilo en relación con los ligandos cloro.

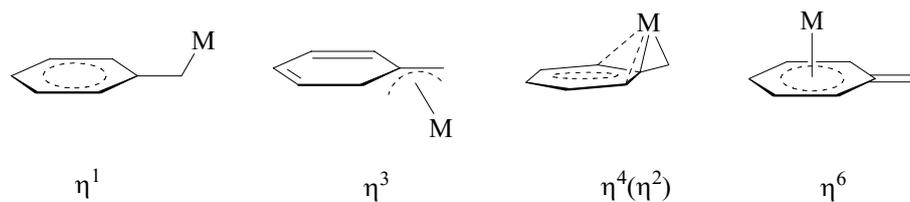
Por otro lado, todos los intentos realizados con la finalidad de preparar las especies trimetilo $[\text{M}(\text{NR})\text{Me}_3]$ por reacción de las especies $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ (M = Nb, Ta; R = ^tBu, 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) con MeLi y MeMgCl en diferentes condiciones resultaron infructuosas. En este caso, el menor tamaño del grupo metilo puede ser la razón de su inestabilidad, a pesar de la presencia de ligandos dadores como THF o py en el medio de reacción.

Las especies **10-12** presentan una simetría C_{3v} , lo que hace equivalentes entre sí a los átomos de hidrógeno metilénicos de los grupos bencilo, registrándose a campo alto del espectro de RMN-¹H un singlete que integra para seis átomos de hidrógeno. De igual forma dicha simetría se deduce en los espectros de RMN-¹³C{¹H}(Tabla 8).

Tabla 8.- Datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **10-12** en C_6D_6 (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (RMN- ^1H)	δ (RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
10	1.36 (s, 9H, CMe_3)	33.0 (CMe_3)
	1.71 (s, 6H, CH_2Ph)	68.3 (CH_2Ph)
	6.74 (m, 3H, CH_2Ph)	69.1 (CMe_3)
	7.05 (m, 12H, CH_2Ph)	125.4 (<i>p</i> - CH_2Ph)
		129.7 (<i>m</i> - CH_2Ph)
		129.9 (<i>o</i> - CH_2Ph)
		137.5 (<i>i</i> - CH_2Ph)
11	1.35 (s, 9H, CMe_3)	31.8 (CMe_3)
	1.68 (s, 6H, CH_2Ph)	53.3 (CH_2Ph)
	6.57 (m, 3H, CH_2Ph)	125.4 (<i>p</i> - CH_2Ph)
	6.98 (m, 12H, CH_2Ph)	129.4 (<i>m</i> - CH_2Ph)
		130.1 (<i>o</i> - CH_2Ph)
		136.0 (<i>i</i> - CH_2Ph)
12	1.34 (d, J = 6.9, 12H, $\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$)	24.4 ($\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$)
	1.90 (s, 6H, CH_2Ph)	28.4 (CH_2Ph)
	4.20 (m, 2H, $\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$)	123.0, 124.5, 126.2,
	6.62 (m, 3H, CH_2Ph)	128.5, 128.8, 130.3,
	7.00-7.20 (m, 15H, CH_2Ph , $\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$)	($\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$, CH_2Ph)
		134.9 (<i>i</i> - CH_2Ph)
		144.9 (<i>i</i> - $\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$)

Aunque son numerosos los complejos de metales de los grupos 4 y 5 descritos en la bibliografía^[137-143] que poseen un ligando bencilo con interacción η^1 al metal, este tipo de ligandos poseen además la capacidad de coordinarse a un centro metálico con distinta hapticidad, η^n ($n \geq 1$) (Esquema II.14). La distinción entre los diferentes modos de coordinación se puede realizar a partir de los valores de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ y del desplazamiento químico tanto de los carbonos como de los hidrógenos de dicho ligando.



Esquema II. 14. Tipos de coordinación M-Bz

Se ha visto para otros complejos similares que la coordinación de un ligando bencilo de manera η^n ($n \geq 2$) produce un cambio en la hibridación del grupo metileno, provocando un aumento en el valor de la constante de acoplamiento $^1J_{C-H}$ como consecuencia del aumento del carácter *s* en el átomo de carbono, respecto a la coordinación η^1 ($^1J_{C-H} \approx 125$ Hz).^[144, 145] Otro cambio importante que se produce al aumentar la hapticidad del ligando bencilo es el desplazamiento a campo alto del carbono *ipso* del anillo aromático.

En nuestro caso, los complejos **10-12** presentan unos valores de $^1J_{C-H}$ del grupo metileno en torno a 133 Hz. Este dato junto con los valores de desplazamiento para los carbonos *ipso* del anillo aromático encontrados a campo alto ($\delta \approx 138$) sugieren que puede existir una coordinación de tipo η^2 al metal, confirmada por el estudio de difracción de rayos X del complejo **10**^[146] y **11**. Estos datos concuerdan con los observados para otros complejos bencilo descritos en la bibliografía, en los que al menos un grupo bencilo unido al metal presenta una coordinación del tipo η^2 .^[140, 144, 145, 147-150]

El enfriamiento de una disolución en hexano a -38°C del complejo **11** permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (Figuras II.3a-b, Tabla 9). En el capítulo V (Parte Experimental, Tabla 4) sección V.2.4.1 se recogen los datos cristalográficos para este complejo.

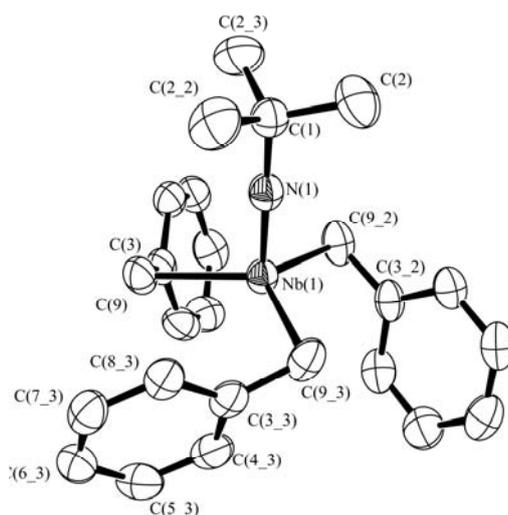


Figura II.3a.- Vista lateral de diagrama ortep de la estructura molecular de **11**

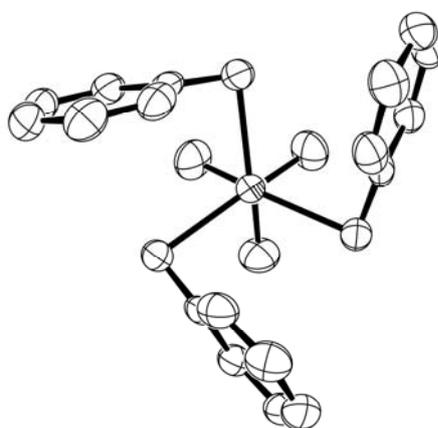


Figura II.3b.- Vista superior de diagrama ortep de la estructura molecular de **11**

El complejo **11** cristaliza en el grupo espacial $P31c$ con una simetría C_{3v} en estado sólido, lo que convierte a los ligandos bencilo en grupos cristalográficamente equivalentes. Las distancias y ángulos de enlace se asemejan mucho a las encontradas en la estructura cristalina del

complejo homólogo de tántalo **10** (Tabla 9) descrito recientemente por R. G. Bergman et al.^[146]

La disposición pseudotetraédrica del complejo **11** se ve confirmada por los valores de los tres ángulos N(1)-Nb(1)-C(9) de 98.20(9)° y C(9)-Nb(1)-C(9') de 118.00(4)° que se encuentran por debajo y por encima respectivamente de 109.5°. El ángulo que presenta el fragmento imido Nb(1)-N(1)-C(1) (180°) facilita la contribución 1σ 2π del átomo de nitrógeno al centro metálico, en el que el par libre de electrones del nitrógeno participa aportando en total 4 electrones. Esta situación se ve confirmada por la distancia de 1.748(4) Å entre los átomos de niobio y nitrógeno, ligeramente más pequeña que la observada para el fragmento imido de los complejos monociclopentadienil imido **5** y **6** descritos en esta Memoria y de otros complejos monociclopentadienil imido de niobio encontrados en bibliografía.^[55, 58, 60, 61]

Tabla 9.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo **11**

Nb(1)-N(1)	1.748(4)
Nb(1)-C(9)	2.245(3)
Nb(1)-C(3)	2.678(3)
N(1)-C(1)	1.469(7)
C(3)-C(9)	1.479(5)
C(3)-C(4)	1.416(5)
C(4)-C(5)	1.388(5)
C(5)-C(6)	1.404(5)
C(6)-C(7)	1.391(5)
C(7)-C(8)	1.391(5)
C(8)-C(3)	1.425(4)
Nb(1)-C(9)-C(3)	89.53(18)
C(1)-N(1)-Nb(1)	180.00(1)
N(1)-Nb(1)-C(9)	98.20(9)
C(9)-Nb(1)-C(9')	118.00(4)
N(1)-Nb(1)-C(3)	110.85(7)

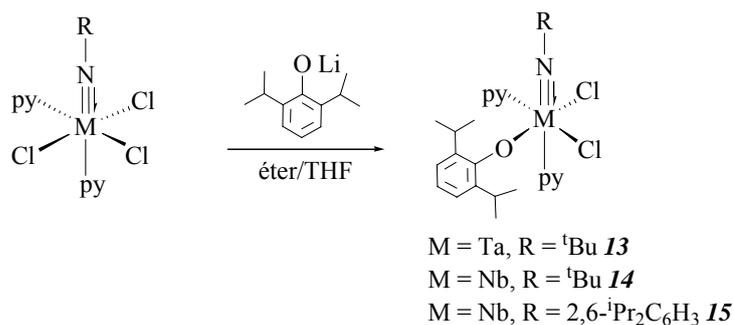
La interacción η^2 -bencilo propuesta en el estudio de RMN se ve confirmada por los valores de las distancias entre el átomo metálico y el carbono *ipso* (*Ci*) del anillo aromático (2.679 Å (**10**), 2.678(3) Å (**11**)) y los ángulos M-CH₂-*Ci* de 90.71° en **10** y de 89.53(18)° en **11**.

Tabla 10.- Comparación de distancias y ángulos de las estructuras cristalinas de los complejos [Ta(N^tBu)Bz₃]^[146] (**10**) y [Nb(N^tBu)Bz₃] (**11**)

Distancias (Å) y ángulos (°)	10	11
M-N	1.737	1.748(4)
M-CH ₂	2.216	2.245(3)
M- <i>Ci</i>	2.679	2.678(3)
M-CH ₂ - <i>Ci</i>	90.71	89.53(18)
M-N-CMe ₃	180.00	180.00(1)

II.3.3.2.- Complejos dicloro imido ariloxo [M(N^tBu)(OAr)Cl₂(Py)₂] (M = Ta (**13**), Nb (**14**)) y [Nb(NAr)(OAr)Cl₂(Py)₂] (**15**) (Ar = N2,6-*i*Pr₂C₆H₃).

La metátesis de uno de los ligandos cloro que poseen los complejos de partida [M(NR)Cl₃(py)₂] (M= Nb, Ta; R= ^tBu, 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) por el ligando ariloxo se efectúa utilizando una metodología parecida a la anteriormente descrita por D. Wigley *et al.*^[123] para la síntesis del complejo [Ta(NAr)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃). Así, la adición de una disolución en éter etílico/THF del derivado de litio LiOAr sobre una disolución en éter/THF de los complejos tricloro imido de partida conduce a la formación de las especies [Ta(N^tBu)(OAr)Cl₂(py)₂] (**13**) y [Nb(NR)(OAr)Cl₂(py)₂] (R= ^tBu (**14**), 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**15**)) como especies poco solubles en disolventes no polares que se aíslan como sólidos de color naranja con un 80 % de rendimiento (Esquema 15).

Esquema II. 15. Síntesis de las especies dicloro imido ariloxo **13-15**

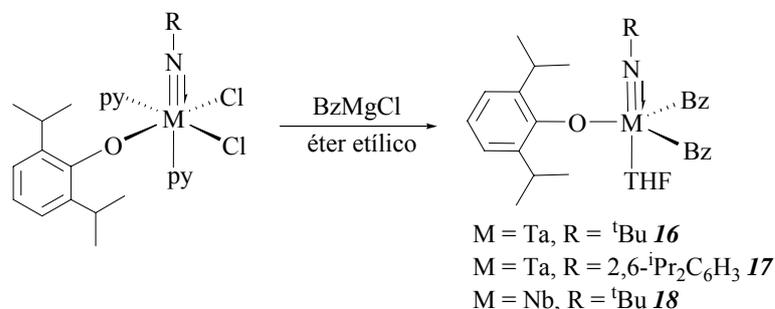
De los ocho estereoisómeros que se pueden formular para los complejos octaédricos $[\text{M}(\text{NR})(\text{OAr})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ (**13-15**) solamente cinco, que disponen los dos ligandos py y los ligandos imido ariloxo localizados en posiciones *cis*, cumplen la inequivalencia que se observa en los datos espectroscópicos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los ligandos piridina, aunque mediante esta técnica no es posible hacer una asignación estructural definitiva a favor de alguna de estas cinco estructuras. Sin embargo, se encuentra descrito en la bibliografía el complejo similar $[\text{Ta}(\text{NAr})(\text{OAr})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), así como su estructura de rayos X, que presenta una disposición octaédrica en la que los ligandos imido y ariloxo se disponen en posiciones *cis*.^[123] Dicha orientación *cis* de los ligandos ariloxo e imido fortalece las interacciones π de ambos ligandos con el metal d^0 , de tal modo que proporcionan una mayor estabilización de los pares libres de los átomos de nitrógeno y oxígeno respecto a la que se obtendría si la disposición fuera *trans*. Ello supone considerar a los complejos **13-15** como especies de 18 electrones, tratando a los ligandos imido y ariloxo como donadores de 4 y 3 electrones respectivamente. En la Tabla 11, se recogen los datos espectroscópicos para los complejos imido-ariloxo **13-15**.

Tabla 11.- Datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **13-15** en C_6D_6 (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (RMN- ^1H)	δ (RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
13	1.31 (s, 9H, CMe_3)	24.5 ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	1.44 (d, J = 6.9, 12H, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	26.3 ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	4.41 (m, 2H, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	32.4 (CMe_3)
	6.36 y 6.51 (m, 4H, <i>m</i> -py)	68.1 (CMe_3)
	6.69 y 6.79 (m, 2H, <i>p</i> -py)	121.7 (<i>p</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	7.04 (m, 1H, <i>p</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	123.6 (<i>m</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	9.11 (m, 4H, <i>o</i> -py)	123.9 y 124.3 (<i>m</i> -py)
	7.28 (m, 2H, <i>m</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	137.8 y 138.2 (<i>p</i> -py)
		137.9 (<i>o</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$) 151.2 y 153.3 (<i>o</i> -py) 160.0 (<i>i</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
14	1.24 (s, 9H, CMe_3)	24.3 ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	1.44 (d, J = 6.9, 12H, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	26.4($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	4.46 (m, 2H, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	30.3 (CMe_3)
	6.45 (m, 4H, <i>m</i> -py)	68.5 (CMe_3)
	6.75 (m, 2H, <i>p</i> -py)	121.9 (<i>p</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	7.05 (m, 1H, <i>p</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	123.6 (<i>m</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	7.25 (m, 2H, <i>m</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)	123.7 y 127-6 (<i>m</i> -py)
	9.14 (m,2H, <i>o</i> -py)	137.3n (<i>o</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$) 137.8 y 137.9 (<i>p</i> -py) 151.9 y 152.8 (<i>o</i> -py) 162.0 (<i>i</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
	15	1.25 (m, 24H, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)
4.33 (m, 4H, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)		26.1 y 28.0 (Me_2CHAr)
6.28-6.50 (m, 8H, py)		122.4, 122.9, 123.6, 124.3, 125.67, 137.6, 138.1, 147.2, 150.8, 152.6 (py, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArN}$, $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
7.00 (m, 2H, <i>p</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)		151.3 (<i>i</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArN}$), 160.4 (<i>i</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{ArO}$)
7.05 (m, 4H, <i>m</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)		
8.80 (m, 4H, <i>o</i> - $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{Ar}$)		
9.10 (m,2H, <i>o</i> -py)		

II.3.3.3.- Complejos dibencil imido ariloxo de niobio y tántalo $[MBz_2(NR)(OAr)THF]$ ($M = Ta$; $R = tBu$ (**16**), Ar (**17**). $M = Nb$; $R = tBu$ (**18**). $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$)

La reacción de alquilación de las especies dicloruro $[Ta(N^tBu)(OAr)Cl_2(Py)_2]$ (**13**), $[Ta(NAr)(OAr)Cl_2(Py)_2]$ ^[123] y $[Nb(N^tBu)(OAr)Cl_2(Py)_2]$ (**14**) se realizó por metátesis de los ligandos cloro con $BzMgCl$ a baja temperatura utilizando éter etílico como disolvente, aislándose los complejos dibencilo $[TaBz_2(N^tBu)(OAr)THF]$ (**16**), $[TaBz_2(NAr)(OAr)THF]$ (**17**) y $[NbBz_2(N^tBu)(OAr)THF]$ (**18**) después de 16 horas de reacción como sólidos de color amarillo (Esquema II.16).



Esquema II. 16. Alquilación de la especie dicloruro imido ariloxo

Para la síntesis de las especies **16-18** es necesario ajustar adecuadamente la cantidad de $MgClBz$ que se añade, ya que un exceso de este reactivo provoca la sustitución del ligando ariloxo, habiéndose observado de este modo la formación del correspondiente derivado tribencilo. Un comportamiento análogo se produce en las reacciones de alquilación estudiadas por I. P. Rothwell^[151] para los complejos $[M(OAr)_3Cl_2]$ ($M = Nb, Ta$).

Los complejos **16-18** se obtienen con rendimientos comprendidos entre 20 y 30 % tratándose de sustancias que requieren estrictas condiciones anhidras en su manipulación. En el caso del complejo **17**, fue imposible registrar los datos espectroscópicos de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ debido a la imposibilidad de purificarlo.

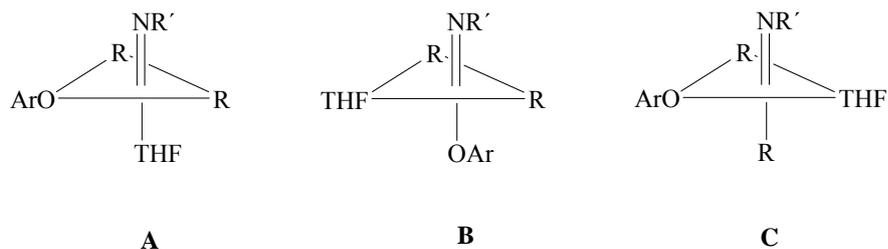
Otra metodología que se probó para la síntesis de estos complejos se basa en la reacción de los derivados tribencilo $[\text{M}(\text{NR})\text{Bz}_3]$ **10-12** con un equivalente del 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$. Aunque en algunos casos se observaba por espectroscopía de RMN- ^1H indicios de la formación del complejo deseado a temperatura ambiente, este método no permitía completar la reacción. El aumento de la temperatura de reacción producía en todos los casos la descomposición de los complejos trialquilo de partida.

A diferencia de los derivados imido trialquilo **10-12** y de los derivados dicloro imido ariloxo **13-15**, que coordinan dos moléculas de piridina para dar especies de 18 electrones, estos complejos dibencilo **16-18** presentan una molécula de THF coordinada al centro metálico, formando especies de 16 electrones (considerando al ligando ariloxo como dador de 3 electrones). Esto indicaría que tal contribución π por parte del ligando ariloxo no sería tan importante para la estabilización de este tipo de complejos si se compara con lo observado en los derivados tribencilo **10-12**, en los cuales a pesar de la ausencia de un ligando con supuesta alta capacidad dadora π , como es el grupo ariloxo, no presentan en su esfera de coordinación otros ligandos auxiliares.

La propuesta estructural más aceptable para este tipo de complejos imido pentacoordinados es la que resulta de situar el ligando imido fuertemente dador σ y π , en una de las posiciones axiales de un entorno bipiramidal trigonal, como se indica en el Esquema II.17. Con esta disposición sólo existen dos estructuras (A y B) que posean un plano de

simetría, mientras que la estructura C corresponde a una molécula quiral.

Los datos espectroscópicos observados en los espectros de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, que se muestran en la Tabla 12, confirman que los complejos **16-18** contienen dos grupos bencilo equivalentes, cuyos grupos metileno presentan dos protones diastereotópicos que originan dos dobletes en el espectro de RMN- ^1H , pero una única señal en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, lo que nos permite descartar la estructura C.



Esquema II. 17. Diferentes disposiciones para los complejos imido ariloxo **16-18**

Para distinguir entre las dos estructuras A y B, se realizó un experimento de RMN-NOE en el cual al irradiar la frecuencia correspondiente al grupo *tert*-butilo del ligando imido se ven afectadas todas las señales del complejo (grupos isopropilo situados en *orto*, anillo ariloxo y los metilenos de los grupos bencilo) excepto las señales de los grupos metileno del ligando THF (Figura II.4). De este modo, queda respaldada la disposición del grupo ariloxo en una posición ecuatorial respecto al grupo imido. Además, la disposición A con los grupos imido y ariloxo dispuestos en posición *cis* es en la que se encuentra más favorecida la interacción π con el metal de ambos ligandos en una geometría de bipirámide trigonal.

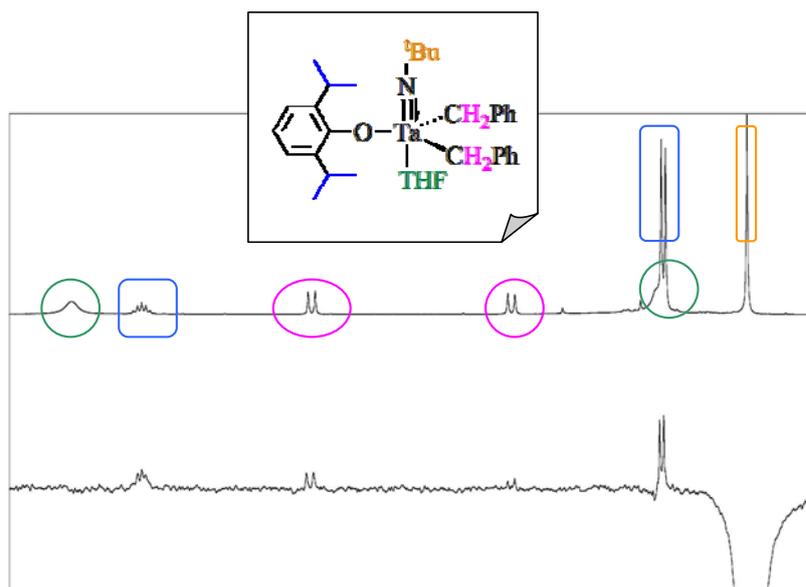


Figura II.4. Espectro RMN-NOE del complejo **16**

La determinación del desplazamiento químico correspondiente a los carbonos $\text{CH}_2\text{-M}$ y $\text{CH}_2\text{-O}$ se realizó mediante un experimento de RMN-gHMBC debido a que ambos carbonos resuenan a campo muy próximo. Las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ observadas para los grupos metileno pertenecientes al ligando bencilo muestran valores próximos a 120 Hz que apoyan la hibridación sp^3 de este átomo de carbono, hecho que descarta una posible interacción η^2 con el metal. Además, esta situación también se confirma por el desplazamiento a campo bajo del carbono *ipso* del grupo CH_2Ph , tal y como sucede con los complejos tribencilo **10** y **11**.

Tabla 12.- Datos de RMN-¹H y ¹³C{¹H} para los complejos **16-18** en C₆D₆ (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (¹ H-RMN)	δ (¹³ C{ ¹ H}-RMN)
16	0.92 (s, 9H, CMe ₃)	23.5 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	1.29 (d, J = 6.9, 12H, ((Me ₂ CH) ₂ Ar)	25.4 (THF)
	1.30 (m, 4H, THF)	27.3((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	1.90 (d, J = 11.4, 2H, CH ₂ Ph)	32.6 (CMe ₃)
	2.74 (d, J = 11.4, 2H, CH ₂ Ph)	66.0 (CMe ₃)
	3.44 (m, 2H, (Me ₂ CH) ₂ Ar)	69.2 (CH ₂ Ph)
	3.66 (m, 4H, THF)	69.5 (THF)
	6.96-7.12 (m, 13H, (Me ₂ CH) ₂ ArO y CH ₂ Ph)	121.8, 123.2, 123.5, 129.6, 129.9, 135.9 ((Me ₂ CH) ₂ ArO y CH ₂ Ph)
		146.0 (<i>i</i> -CH ₂ Ph)
		160.6 (<i>i</i> -(Me ₂ CH) ₂ ArO)
17	1.25 (m, 24H, (Me ₂ CH) ₂ Ar)	
	1.28 (m, 4H, THF)	
	2.80 (m, 4H, CH ₂ Ph)	
	3.57 (m, 4H, THF)	
	3.91 y 4.10 (m, 4H, (Me ₂ CH) ₂ ArN y (Me ₂ CH) ₂ ArO)	
	6.08-7.18 (m, 16H, (Me ₂ CH) ₂ Ar y CH ₂ Ph)	
18	0.92 (s, 9H, CMe ₃)	23.3 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	1.31 (d, J = 6.9, 12H, (Me ₂ CH) ₂ Ar)	25.3 (THF)
	1.36 (m, 4H, THF)	27.1((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	1.96 (d, J = 10.0, 2H, CH ₂ Ph)	31.3 (CMe ₃)
	2.94 (d, J = 10.0, 2H, CH ₂ Ph)	69.1 (THF)
	3.46 (m, 2H, (Me ₂ CH) ₂ Ar)	69.2 (CH ₂ Ph)
	3.70 (m, 4H, THF)	121.3, 123.1, 123.9,
	6.98-7.20 (m, 13H, (Me ₂ CH) ₂ Ar y CH ₂ Ph)	128.9, 129.1, 135.7 ((Me ₂ CH) ₂ ArO y CH ₂ Ph)
		144.0 (<i>i</i> -CH ₂ Ph)
		162.1 (<i>i</i> -(Me ₂ CH) ₂ ArO)

II.3.3.4.- Síntesis y caracterización estructural de las especies iónicas $[\text{MBz}_2(\text{N}^t\text{Bu})\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (M = Ta; E= B (19), Al (20). M = Nb; E= B (21), Al (22))

Cuando a temperatura ambiente se añade el correspondiente ácido de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (E= Al, B) en proporción molar 1:1 a una disolución amarilla en C_6D_6 de los derivados tribencilo $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Bz}_3]$ (10) y $[\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Bz}_3]$ (11) contenida en un tubo de RMN, se observa la formación de las especies iónicas $[\text{MBz}_2(\text{N}^t\text{Bu})\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (M = Ta; E= B (19), Al (20). M = Nb; E= B (21), Al (22)) como especies de color amarillo intenso solubles en C_6D_6 . Mediante espectroscopía de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se comprueba que en los cuatro complejos, después de la extracción de uno de los grupos bencilo por el ácido de Lewis, el fragmento catiónico $[\text{MBz}_2(\text{N}^t\text{Bu})]^+$ formado se encuentra estabilizado mediante la coordinación η^6 -areno al centro metálico del grupo bencilo perteneciente al anión borato o aluminato (Esquema II. 18). De este modo, la coordinación η^6 -areno del anión convierte a los derivados 19-22 en especies de 16 electrones, aunque se ha observado que son más estables cuando el anión es borato y el metal es tántalo.

En cambio, a partir del complejo tribencilo $[\text{Nb}(\text{NAr})\text{Bz}_3]$ (Ar = 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (12)) no ha sido posible obtener la correspondiente especie iónica, en la que además de la influencia del metal está presente el efecto del grupo fenilo unido directamente al átomo de nitrógeno del ligando imido, que provocaría un aumento en la acidez del metal y por lo tanto, una mayor inestabilidad de la especie catiónica.

para los complejos [MCpBz₃] (M = metal del grupo 4),^[152] en los cuales se ha observado que algunas especies catiónicas formadas también son estabilizadas mediante coordinación del anillo del grupo bencilo del anión formado. Este hecho pone de manifiesto la analogía isolobular que existe entre ambos tipos de complejos. Sin embargo, para estos derivados de metales del grupo 4, el espectro de RMN-¹H no muestra el desplazamiento a campo alto de los protones aromáticos (*orto*, *meta* y *para*) que participan en la interacción η⁶ descrita para los derivados del grupo 5. Esta notoria diferencia podría atribuirse a una coordinación no simétrica del anillo coordinado al átomo de niobio o tántalo.

Tabla 14.- Datos de RMN-¹H y ¹³C{¹H} para los complejos **19-22** en C₆D₆ (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (¹⁹ F-RMN)	δ (¹ H-RMN)	δ (¹³ C { ¹ H}-RMN)
19	-129.9	0.88 (s, 9H, CMe ₃)	31.7 (CMe ₃)
	-159.5	1.13 (d, J = 10.5 2H,	36.9 (PhCH ₂ B)
	-163.7	PhCH ₂ Ta)	48.7 (PhCH ₂ Ta)
		1.62 (d, J = 10.5, 2H,	68.5 (CMe ₃)
		PhCH ₂ Ta)	116.9 (<i>p</i> -PhCH ₂ B)
		3.31 (m, 2H, PhCH ₂ B)	123.0 (<i>o</i> -PhCH ₂ B)
		5.45 (m, 1H, <i>p</i> -PhCH ₂ B)	126.3 (<i>m</i> -PhCH ₂ B)
		5.62 (m, 2H, <i>m</i> -PhCH ₂ B)	128.7 (PhCH ₂ Ta)
		6.46 (m, 4H, <i>o</i> -PhCH ₂ Ta)	129.7 (PhCH ₂ Ta)
		6.54 (m, 2H, <i>o</i> -PhCH ₂ B)	132.2 (PhCH ₂ Ta)
		6.85 (m, 4H, <i>m</i> -PhCH ₂ Ta)	133.1 (PhCH ₂ Ta)
		6.99 (t, 2H, <i>p</i> -PhCH ₂ Ta)	137.6 (Ar _F)
			138.9 (Ar _F)
		148.6 (Ar _F)	
		157.1 (Ar _F)	
20	-120.9	0.80 (s, 9H, CMe ₃)	32.0 (CMe ₃)
	-154.3	0.98 (d, J = 10.5, 2H,	34.0 (PhCH ₂ Al)
	-161.7	PhCH ₂ Ta)	50.7 (PhCH ₂ Ta)
		1.69 (d, J = 10.5, 2H,	68.1 (CMe ₃)
		PhCH ₂ Ta)	109.6 (<i>p</i> -PhCH ₂ Al)
		2.83 (m, 2H, PhCH ₂ Al)	120.4 (<i>o</i> -PhCH ₂ Al)
	5.18 (m, 1H, <i>p</i> -PhCH ₂ Al)	125.0 (<i>m</i> -PhCH ₂ Al)	

		5.80 (m, 2H, <i>m</i> -PhCH ₂ Al)	128.9 (<i>Ph</i> CH ₂ Ta)
		6.29 (m, 2H, <i>o</i> -PhCH ₂ Al)	129.7 (<i>Ph</i> CH ₂ Ta)
		6.43 (m, 4H, <i>o</i> -PhCH ₂ Ta)	131.7 (<i>Ph</i> CH ₂ Ta)
		6.84 (m, 4H, <i>m</i> -PhCH ₂ Ta)	133.7 (<i>Ph</i> CH ₂ Ta)
		7.10 (t, 2H, <i>p</i> -PhCH ₂ Ta)	137.1 (<i>Ar</i> _F)
			141.3 (<i>Ar</i> _F)
			150.1 (<i>Ar</i> _F)
			160.7 (<i>Ar</i> _F)
21	-129.5	0.80 (s, 9H, <i>CMe</i> ₃)	30.6 (<i>CMe</i> ₃)
	-159.2	1.02 (d, J = 9.0, 2H, PhCH ₂ Nb)	36.0 (PhCH ₂ B)
	-163.4	1.74 (d, J = 9.0, 2H, PhCH ₂ Nb)	45.7 (PhCH ₂ Nb)
		1.74 (d, J = 9.0, 2H, PhCH ₂ Nb)	71.2 (<i>CMe</i> ₃)
		3.28 (m, 2H, PhCH ₂ B)	117.2 (<i>p</i> -PhCH ₂ B)
		5.44 (m, 1H, <i>p</i> -PhCH ₂ B)	122.9 (<i>o</i> -PhCH ₂ B)
		5.67 (m, 2H, <i>m</i> -PhCH ₂ B)	126.2 (<i>m</i> -PhCH ₂ B)
		6.34 (m, 4H, <i>o</i> -PhCH ₂ Nb)	128.4 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
		6.49 (m, 2H, <i>o</i> -PhCH ₂ B)	129.6 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
		6.84 (m, 4H, <i>m</i> -PhCH ₂ Nb)	131.2 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
		6.98 (m, 2H, <i>p</i> -PhCH ₂ Nb)	135.0 (<i>Ar</i> _F)
			137.5 (<i>Ar</i> _F)
			138.9 (<i>Ar</i> _F)
			148.0 (<i>Ar</i> _F)
22	-119.9	0.71 (s, 9H, <i>CMe</i> ₃)	30.8 (<i>CMe</i> ₃)
	-153.5	0.84 (d, J = 8.7, 2H, PhCH ₂ Nb)	47.7 (PhCH ₂ Nb)
	-160.8	1.83 (d, J = 8.7, 2H, PhCH ₂ Nb)	70.9 (<i>CMe</i> ₃)
		2.76 (m, 2H, PhCH ₂ Al)	110.4 (<i>p</i> -PhCH ₂ Al)
		5.21 (m, 1H, <i>p</i> -PhCH ₂ Al)	120.6 (<i>o</i> -PhCH ₂ Al)
		5.81 (m, 2H, <i>m</i> -PhCH ₂ Al)	124.9 (<i>m</i> -PhCH ₂ Al)
		6.24 (m, 2H, <i>o</i> -PhCH ₂ Al)	125.6 (<i>i</i> -PhCH ₂ Al)
		6.30 (m, 4H, <i>o</i> -PhCH ₂ Nb)	128.5 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
		6.81 (m, 4H, <i>m</i> -PhCH ₂ Nb)	129.3 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
		6.99 (m, 2H, <i>p</i> -PhCH ₂ Nb)	129.7 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
			130.9 (<i>Ph</i> CH ₂ Nb)
			137.2 (<i>Ar</i> _F)
			141.2 (<i>Ar</i> _F)
			150.4 (<i>Ar</i> _F)
			159.6 (<i>Ar</i> _F)

La diferencia de desplazamiento químico, observado por RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ entre el carbono cuaternario y los carbonos metílicos del grupo *terc*-butilo perteneciente al ligando imido, se emplea como medida comparativa de la interacción metal-imido. Como se puede observar en la Tabla 15, entre las especies neutras y catiónicas no existe una diferencia significativa para dicho parámetro, indicando que la capacidad dadora π del ligando imido es similar en ambos complejos. Este comportamiento se podría explicar si se tiene en cuenta que la deficiencia electrónica asociada al carácter catiónico del metal en las especies zwitteriónicas queda compensada por el aumento del número de electrones debido a la interacción η^6 -areno.

Tabla 15.- Comparación de $\Delta\delta$ en ppm entre C_{ipso} y metilo del grupo $-\text{CMe}_3$ en las especies **10**, **11**, **19-22**.

Complejos	δCMe_3	δCMe_3	$\Delta\delta$	
Ta	10 (neutro)	69.1	33.0	36.1
	19 (catiónico)	68.5	31.7	36.8
	20 (catiónico)	68.1	32.0	36.1
Nb	11 (neutro)	No se observa	31.9	-
	21 (catiónico)	71.2	30.6	40.6
	22 (catiónico)	70.9	30.8	40.1

Los datos recogidos en los espectros de RMN- ^{19}F sugieren que los complejos **19** y **21** cumplen con el criterio introducido por A. D. Horton *et al.*^[153-155] para determinar la existencia de interacción entre el anión y el catión, mediante la diferencia de desplazamiento entre las resonancias de los átomos de flúor en posición *meta* y *para* del anión $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ formado $[\Delta\delta(p,m-F)]$. Se dice que cuando este parámetro presenta valores de $\Delta\delta \geq 3$ existe una interacción entre el anión y el catión, mientras que valores inferiores sugieren la ausencia de ésta. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio que determine esta misma situación, cuando el ácido de Lewis utilizado sea $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. En la Tabla

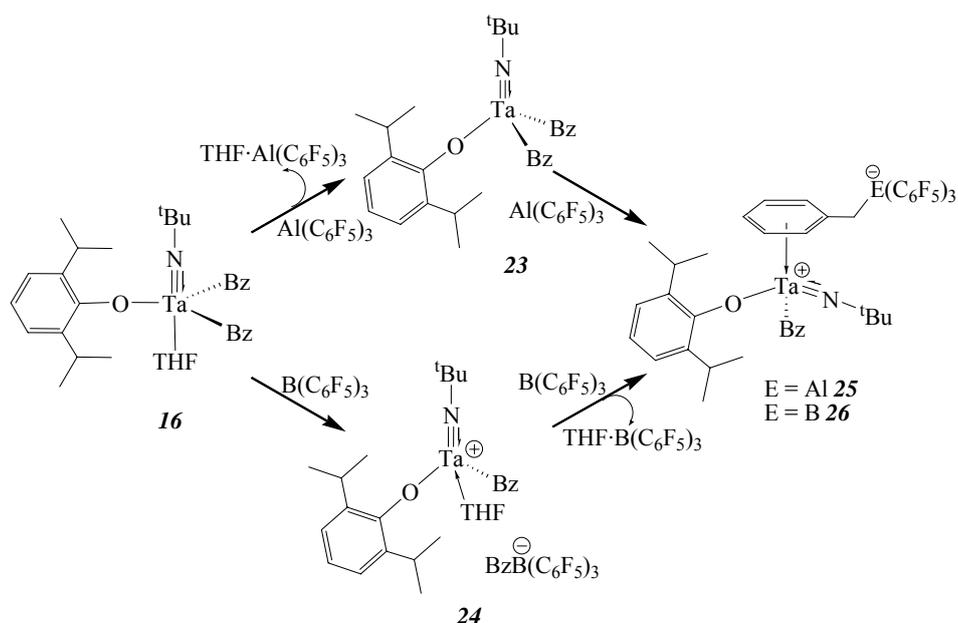
16 se muestran los datos de RMN-¹⁹F registrados para las especies **19** y **21** y el parámetro $[\Delta\delta(p,m-F)]$.

Tabla 16.- Datos de RMN-¹⁹F para los complejos **19** y **21** en C₆D₆ (δ en ppm).

RMN- ¹⁹ F	Complejo 19	Complejo 21
<i>o</i> -C ₆ F ₅	-129.9	-129.5
<i>p</i> -C ₆ F ₅	-159.5	-159.2
<i>m</i> -C ₆ F ₅	-163.7	-163.4
$[\Delta\delta(p,m-F)]$	4.2	4.2

II.3.3.5.- Síntesis y caracterización estructural de las especies iónicas [TaBz(N^tBu)(OAr){ η^6 -C₆H₅CH₂E(C₆F₅)₃}] (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃; E = B (**25**), Al (**26**))

La adición de 2 equivalentes de los ácidos de Lewis E(C₆F₅)₃ (E = Al, B) a una disolución en C₆D₆ del complejo neutro **16** en un tubo de RMN, da lugar a la formación de las especies zwitteriónicas de color amarillo [TaBz(N^tBu)(OAr){ η^6 -C₆H₅CH₂E(C₆F₅)₃}] (E = Al, (**25**) E = B (**26**)) solubles en C₆D₆, al mismo tiempo que se produce la formación de los correspondientes aductos THF·E(C₆F₅)₃. Estas especies son muy inestables, y se descomponen al poco tiempo para dar productos no identificados, cuando se mantienen a temperatura ambiente en atmósfera inerte. Un estudio más detallado de esta reacción, a través de la adición del ácido de Lewis en dos etapas consecutivas, muestra un comportamiento diferente para ambos tipos de ácidos (Esquema II.16).



Esquema II. 16. Síntesis de las especies iónicas 23-26

La adición de un equivalente del derivado alano $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ al complejo **16** produce en un primer paso la transferencia de THF desde el átomo de tántalo al átomo de aluminio, formando así el complejo neutro **23** y el aducto $\text{THF} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. El siguiente equivalente de $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ abstrae un grupo bencilo formando el complejo zwitteriónico $[\text{TaBz}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (**25**).

Por otro lado, el mismo proceso realizado con el derivado borano produce la precipitación de un aceite insoluble en C_6D_6 , que una vez separado y redisoluto en BrC_6D_5 se identifica como el complejo iónico $[\text{TaBz}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})(\text{THF})][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**24**). Este compuesto reacciona con un segundo equivalente de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ formando el derivado **26** por eliminación de la molécula de THF de la esfera de coordinación del metal, generando el aducto $\text{THF} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, y coordinación del anillo aromático del grupo bencilo extraído.

La diferencia de reactividad entre estos ácidos de Lewis podría deberse a la mayor oxofilia del átomo de aluminio en relación con el átomo de boro. Similares reacciones se realizaron para los complejos neutros **17** y **18** pero en ningún caso fue posible caracterizar especies iónicas estables, puesto que se produce la inmediata descomposición de dichos compuestos.

En la formación del complejo **23** se observa por espectroscopía de RMN-¹H un ligero desplazamiento a campo bajo de las señales respecto a las del complejo de partida **16**, provocadas por la descoordinación del ligando THF del centro metálico. Cabría esperar que después de la abstracción de la molécula de THF por el Al(C₆F₅)₃ aumentara la deficiencia electrónica en el complejo **23**, haciendo factible una posible estabilización mediante el aumento de la hapticidad entre el metal y el grupo bencilo. Sin embargo, las constantes de acoplamiento observadas ¹J_{C-H} para el grupo metileno unido a tántalo ¹J_{C-H} = 128 Hz y el desplazamiento químico del carbono *ipso* de los grupos bencilo a δ 139 concuerdan mejor con una interacción η¹ al metal.

Al adicionar un equivalente más de Al(C₆F₅)₃ al complejo **23** y producirse la formación de **25** por eliminación de uno de los grupos bencilo, se puede observar por espectroscopía de RMN-¹H la pérdida de simetría en la molécula. Los dos protones diastereotópicos del grupo metileno perteneciente al bencilo que queda unido al átomo de tántalo se desplazan a campo más bajo (δ = 2.33 y 3.61 ppm) que los cuatro protones pertenecientes a los ligandos bencilo en el complejo neutro **23** (δ = 1.87 y 2.61 ppm). La coordinación η⁶-areno del bencilo perteneciente al fragmento aniónico se confirma por el desplazamiento a campo alto (δ = 6.15-6.67) en el que aparecen los protones *orto*, *meta* y *para* de dicho anillo, de forma similar a la situación que se observa en las especies catiónicas **19-22**.

El espectro de RMN-¹H del compuesto iónico [TaBz(N^tBu)(OAr)(THF)][BzB(C₆F₅)₃] (**24**) muestra como resonancias más

significativas dos dobletes para los hidrógenos del grupo M-CH₂, dos multipletes pertenecientes a los grupos metileno del ligando THF y una señal ancha para el grupo B-CH₂. Su espectro de RMN-¹⁹F muestra una diferencia de desplazamiento de $\Delta\delta(p,m-F) = 2.9$, que indicaría que no existe interacción entre el anión [BzB(C₆F₅)₃]⁻ y el fragmento catiónico.

La adición del segundo equivalente de B(C₆F₅)₃ produce la formación del complejo **26**, por descoordinación de la molécula de THF del centro metálico de **24**. Esta especie muestra en sus espectros de RMN-¹H y ¹⁹F desplazamientos similares a los observados para el complejo homólogo **25**. La interacción entre el anión y el catión en el complejo **26** es confirmada no solo por el desplazamiento químico a campo alto de los protones aromáticos que participan en la coordinación η⁶-areno, sino también por el valor del parámetro [$\Delta\delta(p,m-F)$] = 7.2 que se observa en el espectro de RMN-¹⁹F. En la Tablas 17-20 se muestran los datos de caracterización espectroscópica por RMN-¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F para los complejos **23-26**.

Tabla 17.- Datos de RMN-¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F en C₆D₆ para el complejo **23** (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (¹ H-RMN)	δ (¹³ C-RMN)
23	0.98 (m, 4H, THF)	23.5 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	1.12 (s, 9H, (s, 9H, CMe ₃))	24.9 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	1.20 (d, J = 6.9, 12H, (Me ₂ CH) ₂ ArO)	27.1 (THF)
	1.87 (2d, J = 11.4 Hz, 2H, PhCH ₂ Ta)	33.8 (CMe ₃)
	2.61 (2d, J = 11.4 Hz, 2H, PhCH ₂ Ta)	65.1 (THF)
	3.40 (m, 6H, (Me ₂ CH) ₂ ArO y THF)	67.5 (CMe ₃)
	6.90-7.15 (m, 18H, (Me ₂ CH) ₂ ArO, PhCH ₂ , PhCH ₃)	73.8 (CH ₂ Ph)
		122.9, 123.3, 125.3, 125.6,
		128.5 129.3, 129.5, 129.7,
		136.9, 147.1, (Me ₂ CH) ₂ ArO,
		PhCH ₂ , PhCH ₃)
		139.8 (<i>i</i> -CH ₂ Ph)
		158.4 (<i>i</i> -Me ₂ CH) ₂ ArO)
	137.1 (Ar _F)	
	142.0 (Ar _F)	
	150.0 (Ar _F)	

Tabla 18.- Datos de RMN-¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F en C₆D₅Br para el complejo **24** (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (¹⁹ F-RMN)	δ (¹ H-RMN)	δ (¹³ C-RMN)
24	-128.9	1.09 (m, 21H, CMe ₃ ,	23.4 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	-162.3	(Me ₂ CH) ₂ ArO)	25.6 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	-165.2	1.33 (m, 4H, THF)	26.4 (THF)
	[Δδ _(p,m-F)] = 2.9	1.50 (m, 2H, PhCH ₂ Ta)	32.0 (PhCH ₂ B)
		3.27 (m, 2H, PhCH ₂ B)	33.6 (CMe ₃)
		3.43 (m, 2H,	65.0 (THF)
		Me ₂ CHArO)	68.7 (CMe ₃)
		3.83 (m, 4H, THF)	74.8 (PhCH ₂ Ta)
		6.70-7.10 (m, 13H,	123.2, 124.6, 125.3,
		(Me ₂ CH) ₂ ArO, PhCH ₂ B,	127.5, 129.4, 132.5,
		PhCH ₂ Ta)	149.3, ((Me ₂ CH) ₂ ArO,
			PhCH ₂ B, PhCH ₂ Ta)
			137.6 (<i>i</i> -CH ₂ PhTa)
			154.7

Tabla 19.- Datos de RMN-¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F en C₆D₆ para el complejo **25** (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (¹⁹ F-RMN)	δ (¹ H-RMN)	δ (¹³ C-RMN)
25	-123.3	0.98 (m, 4H, THF)	21.2 (PhCH ₃)
	-151.5	1.16 (m, 12H,	23.4 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	-161.1	(Me ₂ CH) ₂ ArO)	24.8 ((Me ₂ CH) ₂ ArO)
	[Δδ _(p,m-F)] = 9.6	1.19 (s, 9H, CMe ₃)	27.0 (THF)
		2.34 (d, J = 8.7, 1H,	29.0 (PhCH ₂ Al)
		PhCH ₂ Ta)	33.0 (CMe ₃)
		3.20 (m, 2H, PhCH ₂ Al)	65.0 (THF)
		3.43 (m, 6H,	67.2 (CMe ₃)
		(Me ₂ CH) ₂ ArO, THF)	74.0 (PhCH ₂ Ta)
		3.62 (d, J = 8.7, 1H,	122.8, 123.2, 125.2,
		PhCH ₂ Ta)	125.5, 128.4 129.1,
		6.10-7.20 (m, 18H,	129.4, 129.6, 131.2,
		(Me ₂ CH) ₂ ArO,	136.2, 136.8, 137.7,
		PhCH ₂ Ta, PhCH ₂ Al,	142.4, 146.9,
	PhCH ₃)	((Me ₂ CH) ₂ ArO,	
		PhCH ₂ Al, PhCH ₂ Ta,	

$PhCH_3$
 139.6 ($i-CH_2Ph$)
 158.3
 ($i-(Me_2CH)_2ArO$)
 137.2 (Ar_F)
 142.0 (Ar_F)
 150.5 (Ar_F)

Tabla 20.- Datos de RMN- 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y ^{19}F en C_6D_6 para el complejo **26** (δ en ppm y J en Hz).

Compuesto	δ (^{19}F -RMN)	δ (1H -RMN)	δ (^{13}C -RMN)	
26	-130.2	1.10 (m, 4H, THF)	22.9 ($(Me_2CH)_2ArO$)	
	-154.2	1.18 (m, 21H, $(Me_2CH)_2ArO$ y CMe_3)	23.1 ($(Me_2CH)_2ArO$)	
	-161.4		27.3 (THF)	
	[$\Delta\delta_{(p,m-F)}$] = 7.2		2.33 (d, J = 8.7, 1H, $PhCH_2Ta$)	29.0 ($PhCH_2B$)
			3.24 (m, 6H. THF, $PhCH_2B$)	32.9 (CMe_3)
			3.46 (m, 2H, $(Me_2CH)_2ArO$)	59.0 (THF)
			3.62 (d, J = 8.7, 1H, $PhCH_2Ta$)	76.0 ($PhCH_2Ta$)
			6.20-7.20 (m, 13H, $(Me_2CH)_2ArO$, $PhCH_2Ta$, $PhCH_2B$)	123.3, 123.5, 124.8, 125.6, 126.3, 129.3, 130.5, 131.5, 136.4, 146.3, ($(Me_2CH)_2ArO$, $PhCH_2Al$, $PhCH_2Ta$)
				141.6 ($i-CH_2Ph$)
				152.0 ($i-(Me_2CH)_2ArO$)
				137.3 (Ar_F)
				144.8 (Ar_F)
				148.5 (Ar_F)

II.4. Bibliografía

- [1] D. E. Wigley, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 42, Karlin, K. D., Ed.; Interscience: New York ed., **1994**, pp. 239.
- [2] W. A. Nugent, J. M. Mayer, in *Metal-Ligand Multiple Bonds* (Ed.: W.-I. N. York), **1998**.
- [3] S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, *14*, 2627.
- [4] C. Lorber, B. Donnadiou, R. Choukroun, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 4497.
- [5] D. S. La, J. G. Ford, E. S. Sattely, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11603.
- [6] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [7] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [8] R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2686.
- [9] R. R. Schrock, R. T. Depue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423.
- [10] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771.
- [11] R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1169.
- [12] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907.
- [13] P. Ahlberg, *Information on the Nobel Prize in Chemistry*
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/.
- [14] K. E. Meyer, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 974.
- [15] J. M. McInnes, P. Mountford, *Chem. Commun.* **1998**, 1669.
- [16] W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965.
- [17] E. A. Maatta, Y. H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8249.
- [18] D. Mansuy, J. P. Mahy, A. Dureault, G. Bedi, P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1161.
- [19] A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, **1993**, *115*, 2753.
- [20] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1999**, *38*, 3389.
- [21] L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2519.

- [22] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557.
- [23] J. Dewith, A. D. Horton, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1993**, *32*, 903.
- [24] J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13405.
- [25] J. L. Polse, A. W. Kaplan, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6316.
- [26] Y. L. Sun, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5877.
- [27] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10696.
- [28] E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 186.
- [29] P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708.
- [30] S. M. Pugh, D. J. M. Trosch, D. J. Wilson, A. Bashall, F. G. N. Cloke, L. H. Gade, P. B. Hitchcock, M. McPartlin, J. F. Nixon, P. Mountford, *Organometallics* **2000**, *19*, 3205.
- [31] Z. K. Sweeney, J. L. Salsman, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **2000**, *39*, 2339.
- [32] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 3705.
- [33] R. I. Michelman, R. A. Andersen, R. G. Bergman, **1991**, *113*, 5100.
- [34] S. Schmidt, J. Sundermeyer, **1994**, *472*, 127.
- [35] M. Gómez, P. Gómez-Sal, M. P. Nicolás, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 121.
- [36] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144.
- [37] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [38] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gomez, F. Sanchez, **1999**, *580*, 161.
- [39] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831.
- [40] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739.
- [41] M. V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, M. A. Pellinghelli, P. Royo, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1994**, *13*, 1564.
- [42] M. V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1995**, *14*, 1901.

- [43] A. Antiñolo, P. Espinosa, M. Fajardo, P. Gómez-Sal, C. López mardomingo, A. Martín alonso, A. Otero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1007.
- [44] D. M. Antonelli, W. P. Schaefer, G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 213.
- [45] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, **1980**, 19, 390.
- [46] D. S. Williams, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, 12, 4560.
- [47] G. I. Nikonov, P. Mountford, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, D. M. Roitershtein, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 25.
- [48] V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1607.
- [49] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739.
- [50] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1990**, 29, 669.
- [51] D. J. Arney, M. A. Bruck, S. R. Huber, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3749.
- [52] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1143.
- [53] R. D. Profilet, C. H. Zambrano, P. E. Fanwick, J. J. Nash, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4363.
- [54] K. A. Butakoff, D. A. Lemenovskii, P. Mountford, L. G. Kuzmina, A. V. Churakov, *Polyhedron* **1996**, 15, 489.
- [55] M. J. Humphries, M. L. H. Green, M. A. Leech, V. C. Gibson, M. Jolly, D. N. Williams, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4044.
- [56] A. D. Poole, D. N. Williams, A. M. Kenwright, V. C. Gibson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, *Organometallics* **1993**, 12, 2549.
- [57] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 161.
- [58] M. J. Humphries, M. L. H. Green, R. E. Douthwaite, L. H. Rees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555.
- [59] A. Schorm, J. Sundermeyer, **2001**, 2947.
- [60] A. Antiñolo, M. Fajardo, C. Huertas, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 154.

- [61] N. J. Bailey, J. A. Cooper, H. Gailus, M. L. H. Green, J. T. James, M. A. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3579.
- [62] F. Amor, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, A. Martín, A. I. Pérez, P. Royo, A. V. de Miguel, *Organometallics* **1996**, *15*, 2103.
- [63] J. Sundermeyer, J. Puttelik, M. Foth, J. S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1201.
- [64] J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1994**, *33*, 1255.
- [65] M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2851.
- [66] M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, I. R. Little, E. L. Marshall, M. H. R. da Costa, S. Mastroianni, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 78.
- [67] M. P. Coles, V. C. Gibson, *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 529.
- [68] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
- [69] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 447.
- [70] M. Sudupe, J. Cano, P. Royo, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074.
- [71] A. Sebastian, P. Royo, P. Gómez-Sal, E. Herdtweck, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 511.
- [72] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.
- [73] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1055.
- [74] G. Ciruelo, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, G. Rodríguez, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 287.
- [75] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.
- [76] M. I. Alcalde, M. P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, *18*, 546.
- [77] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274.
- [78] F. J. de la Mata, P. Giner, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 155.
- [79] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- [80] R. M. Kasi, E. B. Coughlin, *Organometallics* **2003**, *22*, 1534.

- [81] K. Q. Yu, M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 4089.
- [82] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- [83] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [84] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867.
- [85] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [86] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649.
- [87] J. A. M. Canich, **1991**, Eur. Patent. Appl. EP 0420.
- [88] J. C. Stevens, F. J. Timmers, G. W. Rosen, G. W. Knight, S. Y. Lai, **1991**, Eur. Patent. Appl. EP 0416 815 A2 (Dow).
- [89] R. B. Panell, J. A. M. Canich, G. G. Hlatky, **1994**, PCT Int. Appl. WO 94/00500 (Exxon).
- [90] P. N. Nickias, M. H. McAdon, J. T. Patton, **1997**, PCT Int. Appl. WO 97/15583 (Dow).
- [91] Y. Mu, W. E. Piers, D. C. MacQuarrie, M. J. Zaworotko, V. G. Young, *Organometallics* **1996**, *15*, 2720.
- [92] K. C. Hultzsich, H. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 227.
- [93] K. C. Hultzsich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 485.
- [94] Y. F. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5284.
- [95] W. A. Herrmann, W. Baratta, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, C4.
- [96] W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357.
- [97] P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10561.
- [98] M. C. Maestre, V. Taberner, M. E. G. Mosquera, G. Jimenez, T. Cuenca, *Organometallics* **2005**, *24*, 5853.
- [99] Y. X. Chen, P. F. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958.
- [100] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.

- [101] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169.
- [102] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- [103] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1994**, 33, 1946.
- [104] Y. Mu, W. E. Piers, L. R. Macgillivray, M. J. Zaworotko, *Polyhedron* **1995**, 14, 1.
- [105] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, 16, 2879.
- [106] A. K. Hughes, S. M. B. Marsh, J. A. K. Howard, P. S. Ford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 195.
- [107] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 93.
- [108] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.-Recl.* **1997**, 130, 209.
- [109] T. Hascall, K. Ruhlandtsenge, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1994**, 33, 356.
- [110] W. J. Grigsby, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 173.
- [111] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, 24, 2424.
- [112] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, 40, 2495.
- [113] J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463.
- [114] F. Amor, J. Sanchez-Nieves, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2810.
- [115] P. Royo, J. Sánchez-Nieves, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 61.
- [116] J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 258.
- [117] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 93.

- [118] M. Dahlmann, J. Schottek, R. Frohlich, D. Kunz, M. Nissinen, G. Erker, G. Fink, R. Kleinschmidt, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 1881.
- [119] A. D. Poole, D. N. Williams, A. M. Kenwright, V. C. Gibson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, *Organometallics* **1993**, *12*, 2549.
- [120] M. I. Alcalde, **1999**, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá.
- [121] P. A. Bates, A. J. Nielson, J. M. Waters, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1391.
- [122] T. C. Jones, A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1984**, 205.
- [123] Y. W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3860.
- [124] A. V. Korolev, A. L. Rheingold, D. S. Williams, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2647.
- [125] A. Antiñolo, I. Dorado, M. Fajardo, A. Garcés, I. López-Solera, C. López-Mardomingo, M. M. Kubicki, A. Otero, S. Prashar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1299.
- [126] K. Nomura, A. Sagara, Y. Imanishi, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1583.
- [127] H. T. Chiu, S. H. Chuang, C. E. Tsai, G. H. Lee, S. M. Peng, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2187.
- [128] M. E. G. Skinner, D. A. Cowhig, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2000**, 1167.
- [129] Y. W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4592.
- [130] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3077.
- [131] J. Yamada, K. Nomura, *Organometallics* **2005**, *24*, 3621.
- [132] J. Yamada, M. Fujiki, K. Nomura, *Organometallics* **2005**, *24*, 2248.
- [133] L. H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*, 65.
- [134] S. M. Pugh, D. J. M. Trosch, M. E. G. Skinner, L. H. Gade, P. Mountford, *Organometallics* **2001**, *20*, 3531.
- [135] Y. Suzuki, H. Terao, T. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1493.
- [136] D. C. Bradley, R. C. Mehrota, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals* **2001**, Academic Press: San Diego CA.
- [137] M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1986**, 1118.
- [138] C. Floriani, S. Ciurli, A. Chiesivilla, C. Guastini, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1987**, *26*, 70.

- [139] S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics* **2003**, *22*, 3793.
- [140] C. J. Piersol, R. D. Proffitt, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1779.
- [141] R. W. Chesnut, G. G. Jacob, J. S. Yu, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1991**, *10*, 321.
- [142] R. R. Schrock, L. W. Messerle, C. D. Wood, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3793.
- [143] L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6744.
- [144] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, *12*, 633.
- [145] R. F. Jordan, R. E. Lapointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- [146] L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 3394.
- [147] V. J. Murphy, H. Turner, *Organometallics* **1997**, *16*, 2495.
- [148] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 902.
- [149] J. Scholz, F. Rehbaum, K. H. Thiele, R. Goddard, P. Betz, C. Kruger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 93.
- [150] S. Prashar, M. Fajardo, A. Garces, I. Dorado, A. Antinolo, A. Otero, I. Lopez-Solera, C. Lopez-Mardomingo, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1304.
- [151] L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1987**, 155.
- [152] C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473.
- [153] A. D. Horton, J. DeWith, A. J. vanderLinden, H. vandeWeg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- [154] A. D. Horton, J. deWith, *Chem. Commun.* **1996**, 1375.

- [155] J. M. Wright, C. R. Landis, M. Ros, A. D. Horton, *Organometallics* **1998**, *17*, 5031.

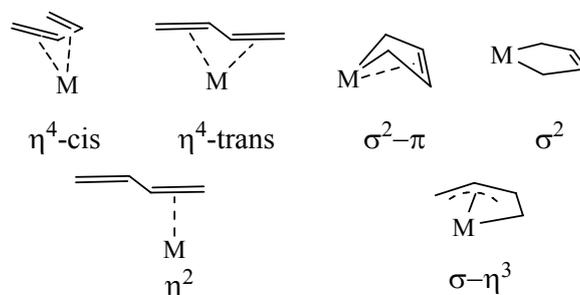
Capítulo III
Complejos dieno

III.1.- Introducción

III.2.- Discusión y resultados

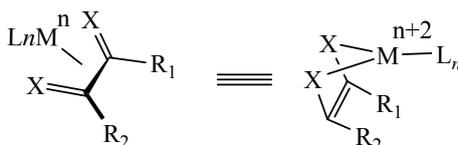
III.3.- Bibliografía

La contribución relativa de los orbitales moleculares del ligando butadieno en la formación de enlaces en un complejo metálico depende tanto de los sustituyentes que presente el dieno como del estado de oxidación del metal y de los ligandos unidos a él.^[12] La presencia de dos enlaces dobles C=C conjugados da lugar a diversos modos de coordinación al metal como se representa en el Esquema III.2.



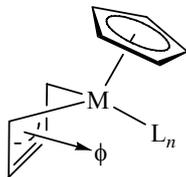
Esquema III. 2. Diferentes tipos de coordinación de ligandos dieno a un centro metálico

De este modo, es posible obtener complejos de metales en bajo estado de oxidación en los que el ligando dieno actúa como un ligando neutro y especies en las que el ligando 1,3-dieno se comporta como un ligando dianiónico (Esquema III.3). La distinta contribución de cada una de las dos disposiciones resultantes dependerá tanto del átomo metálico y sus sustituyentes como del tipo de ligando dieno.



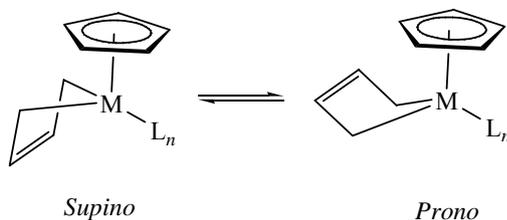
Esquema III. 3. Formas resonantes del ligando 1,3-dieno en un complejo metálico

metileno extremos del dieno y el plano que contiene a dichos átomos y a los dos átomos de carbono internos directamente unidos a éstos. Esta ausencia de planaridad se interpreta como consecuencia de la donación de densidad electrónica del doble enlace del ligando al centro metálico.



Esquema III. 5. Ángulo diedro presente en los complejos metalociclo

La nomenclatura estructural que describe la disposición de estas especies dieno quelato ($\sigma^2 \pi$ coordinados) en derivados monociclopentadienilo fue introducida por Nakamura *et al.*^[12] tomando como referencia al anillo ciclopentadienilo presente en la molécula, para denominar conformación *supino*, si la parte abierta del ciclo formado se encuentra orientado hacia el anillo ciclopentadienilo y conformación *prono*, si la parte abierta del metalociclo formado se orienta hacia el lado opuesto del anillo ciclopentadienilo (Esquema III.6).



Esquema III. 6. Confórmeros *supino* y *prono* para ligandos quelato $\sigma^2 \pi$ coordinados

En la mayoría de los casos, los complejos monociclopentadienilo de metales de los primeros grupos de transición que contienen en su estructura un ligando 1,3-dieno coordinado, presentan una conformación *supino*. Según los estudios de energía (OM) realizados por A. Nakamura *et al.*^[1, 14] esta disposición favorece que el solapamiento σ del metal con los carbonos terminales sea mayor, fortaleciendo este enlace. Además de ello, el impedimento estérico provocado, tanto por los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo, como por los sustituyentes que presenta el ligando dieno determinan la adopción de una u otra conformación.

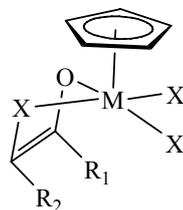
III.2.- Complejos dieno funcionalizados. Especies oxometalaciclo

La introducción de un heteroátomo en el ligando 1,3-dieno ha sido utilizada para preparar diversos tipos de heterodienos particularmente interesantes debido a su versatilidad, flexibilidad de coordinación al centro metálico, y a su capacidad para estabilizar diferentes precursores catalíticos de polimerización y de diferentes reacciones orgánicas.

Además, esta funcionalización del ligando 1,3-dieno tiene una profunda influencia sobre la estructura, estabilidad y reactividad del complejo alquil-metálico formado, facilitando su participación en nuevos tipos de reacciones.^[15] Así, se ha podido acceder a diferentes complejos monociclopentadienilo que contienen ligandos 1,4-ditio-1,3-butadieno,^[16] 1-aza-1,3-butadieno,^[17-19] 1,4-diaza-1,3-butadieno,^[20-23] y más recientemente a complejos que combinan dos ligandos funcionalizados en un mismo complejo (1-oxo-1,3-dieno y 1,4-diaza-1,3-butadieno).^[24]

La funcionalización del ligando con un átomo de oxígeno da lugar a especies oxometalacíclicas (Esquema III.7) en las que está presente un fragmento enolato particularmente interesante, ya que juega un papel

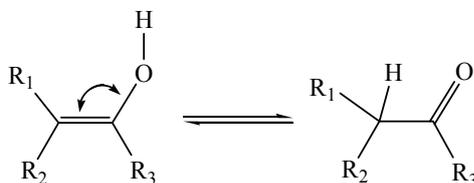
importante en procesos de polimerización de monómeros polares, como se comentará en el capítulo de estudios de polimerización (capítulo IV).



M = Metal del grupo 5

Esquema III. 7. Estructura general para un complejo monociclopentadienilo oxometalaciclo

Los complejos formados por introducción de un ligando 1,3-dieno funcionalizado con un átomo de oxígeno se conocen también como complejos enolato ya que poseen un enlace C=C insaturado adyacente a un átomo de oxígeno. Esta situación es parecida a la observada en la tautomería ceto-enólica (Esquema III.8).

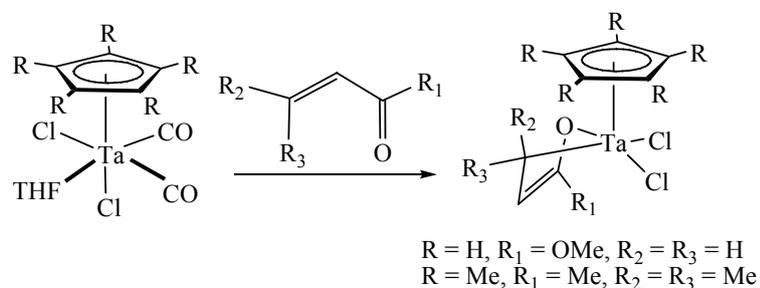


Esquema III. 8. Equilibrio ceto-enólico

La preparación de este tipo de especies enolato para metales del grupo 5 ha sido realizada siguiendo distintas rutas basadas en la coordinación de ligandos orgánicos (ésteres o cetonas) a los centros

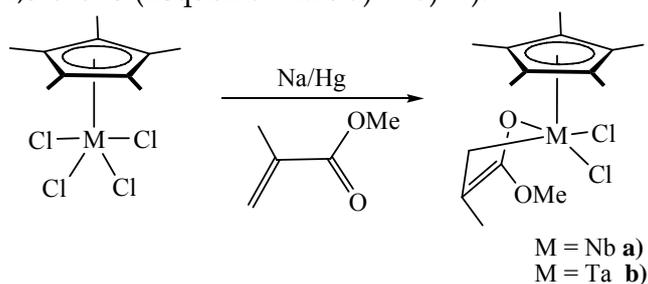
metálicos. Se pueden mencionar entre las metodologías encontradas en la bibliografía:

- El desplazamiento de ligandos lábiles, tales como CO de la esfera de coordinación y posterior coordinación del ligando 1-oxo-1,3-dieno^[25, 26] (Esquema III.9).



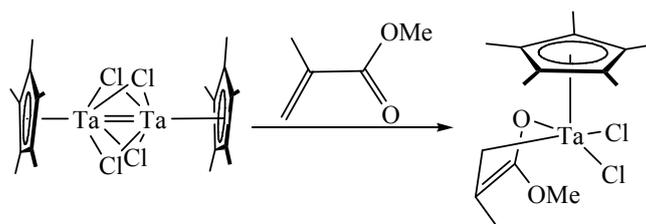
Esquema III. 9.

- La reducción de un haluro metálico en presencia del ligando 1-oxo-1,3-dieno (Esquema III.10 a)^[27] b)^[24]).



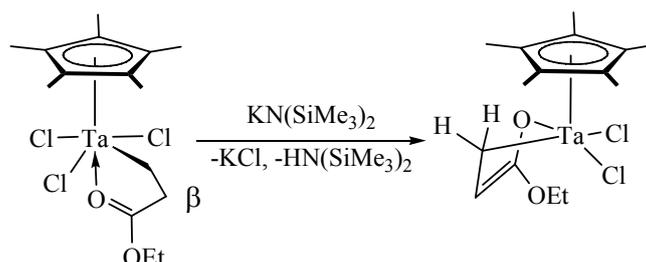
Esquema III. 10.

- El tratamiento de un complejo dinuclear en estado de oxidación (III) con el ligando 1-oxo-1,3-dieno (Esquema III.11).^[24]



Esquema III. 11

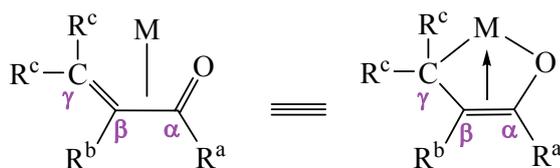
- La desprotonación con una amida metálica de un ligando β funcionalizado (Esquema III.12).^[28]



Esquema III. 12.

III.3.- Discusión y resultados

En este apartado se comentarán primero los aspectos comunes de todos los complejos dieno sintetizados en este trabajo de investigación, como son sus métodos de preparación y sus características estructurales, continuando con las particulares para cada tipo de complejo, clasificándolas de acuerdo con la naturaleza del ligando 1,3-dieno utilizado, como metilmetacrilato (MMA), metilacrilato (MA) y óxido de mesitilo (MO). En el Esquema III.13 se muestra la nomenclatura utilizada para designar los átomos de carbono del fragmento dieno, con el objetivo de facilitar el seguimiento de la discusión estructural de estos complejos.

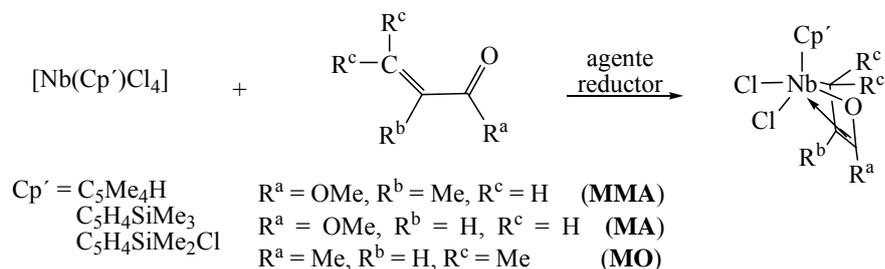


Esquema III. 13.

La incorporación de dichos ligandos a la esfera de coordinación del centro metálico se realizó siguiendo un método anteriormente descrito por nuestro grupo de investigación y empleado más tarde por otros autores en la formación de especies metalacíclicas.^[24, 27] Este procedimiento consiste en la reducción de un complejo metálico en presencia del ligando dieno correspondiente. La principal ventaja que tiene esta ruta de síntesis es que se pueden obtener los productos deseados sin necesidad de aislar ninguna sustancia intermedia en estado de oxidación inferior (como especies dinucleares o derivados carbonilo). Este método no solo es útil para introducir ligandos dieno simples, tales como derivados del butadieno, que se transfieren normalmente mediante uso de derivados magnesianos, sino que también es útil para introducir dienos funcionalizados como los acrilatos. Sin embargo, mediante esta metodología se pueden llegar a producir procesos de polimerización o dimerización del ligando dieno, por lo que solo deben utilizarse ligandos estables bajo condiciones reductoras, aunque en nuestro caso no hemos tenido este tipo de inconvenientes.

Para la síntesis de estos complejos se emplearon como productos de partida los derivados monociclopentadienilo de niobio $[\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp}')\text{Cl}_4]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$,^[29] $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$,^[30] $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ^[31]), dos equivalentes de amalgama de sodio como agente reductor y los compuestos $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (MMA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_3$ (MA) y $\text{CMe}_2=\text{C}(\text{H})\text{COCH}_3$ (MO) como ligandos 1-oxo-1,3-dieno, utilizando

tolueno como disolvente y un tiempo de reacción de 18 horas en todos los casos (Esquema III. 14).



Esquema III. 14. Síntesis general de los complejos oxometalaciclo aislados

Los complejos dieno sintetizados en esta Memoria resultaron ser, de un modo general, estables a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón e insolubles en disolventes alifáticos (hexano, pentano). La pureza con que se obtienen estos complejos es alta, permaneciendo inalterados por un período prolongado de tiempo, si se tiene especial cuidado con los complejos que poseen el anillo ciclopentadienilo sustituido por el grupo SiMe_2Cl debido a la tendencia que presenta el enlace $\text{Si}-\text{Cl}$ a ser hidrolizado.

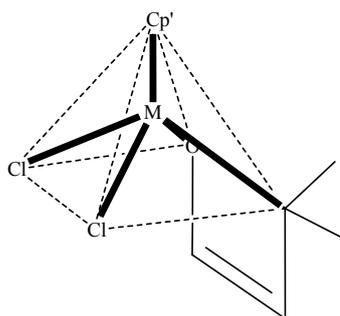
Los rendimientos de reacción varían en función del ligando dieno a introducir, resultando por razones estéricas menos favorables cuando el ligando dieno presenta sustituyentes distintos de hidrógeno sobre el carbono γ .

Estos complejos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y análisis elemental. Además, en aquellos complejos en los que se obtuvieron cristales adecuados se realizó su estudio por difracción de rayos X. En general, los espectros de RMN de estos complejos presentan un sistema parecido de señales.

La asimetría de los ligandos 1-oxo-1,3-dieno es responsable de que todos estos complejos sean moléculas asimétricas de simetría C_1 , y por ello en sus espectros de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa un sistema ABCD para los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo (hidrógeno o metilo) y un sistema de espín AB para los hidrógenos diastereotópicos del grupo metileno directamente unido al metal (derivados de MMA y MA).

En espectroscopía IR, las bandas más reseñables para estos compuestos son las correspondiente a los enlaces $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ y Nb-O, que se observan en torno a 1515 cm^{-1} y 750 cm^{-1} respectivamente.

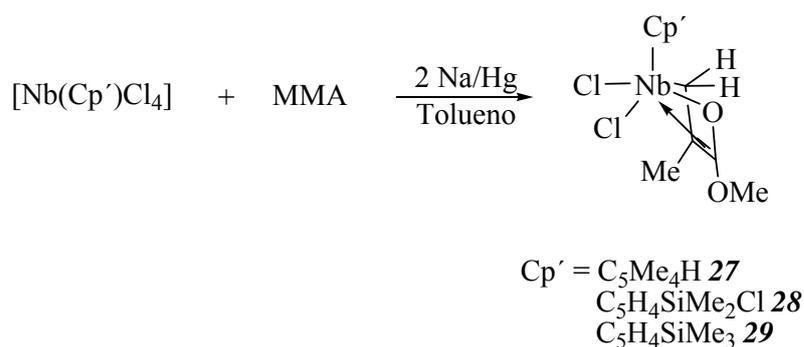
En cuanto a la disposición estructural, se puede esperar que igual que en los complejos monociclopentadienil dieno de niobio y tántalo descritos en la bibliografía,^[17-19, 21, 23, 24, 27, 32, 33] estos complejos presenten una estructura σ^2,π -metalaciclo-3-penteno doblado, adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada, considerando que el centroide del anillo ciclopentadienilo ocupa la posición axial de coordinación y los átomos de oxígeno y carbono de los extremos del sistema dieno ocupan dos de las posiciones de la base (Esquema III.15).



Esquema III. 15. Posible disposición estructural para los complejos metalaciclo-3-penteno sintetizados en esta Tesis

III.3.1.- Síntesis y caracterización estructural de los complejos oxometalaciclo 27-29 con metil metacrilato (MMA)

La reducción con amalgama de sodio de los correspondientes complejos monociclopentadienil tetracloruro de niobio $[\text{Nb}(\text{Cp}')\text{Cl}_4]$ en presencia de un ligero exceso de MMA permite obtener los complejos $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{MMA})\text{Cl}_2]$ **27**, $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{MMA})\text{Cl}_2]$ **28**, y $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{MMA})\text{Cl}_2]$ **29** (Esquema III.16) con un 85% de rendimiento como sólidos de color verde (**27**) y marrón (**28** y **29**).

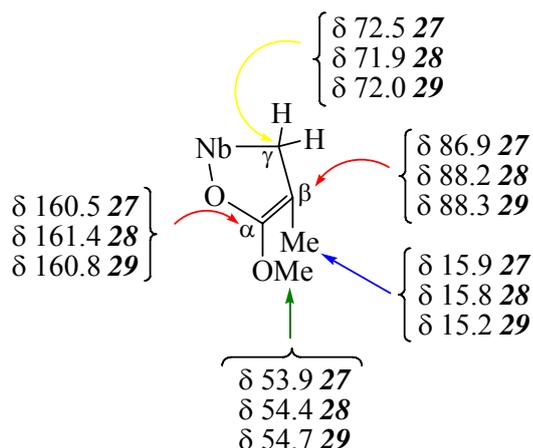


Esquema III. 16. Síntesis de los derivados de MMA 27-29

Los espectros de RMN de los tres complejos **27-29** presentan el mismo sistema de señales con desplazamientos químicos parecidos, como se representa en el Esquema III.17. y en los datos recogidos en la Tabla 1. Los espectros obtenidos por espectroscopía de RMN- ^1H a temperatura ambiente de los complejos **27-29** muestran, a campo alto, el sistema de espín AB correspondiente a los protones diastereotópicos del grupo metileno unido al átomo de niobio, δ 0.80 y 1.58 ($J = 6.3$ Hz) (**27**), δ 1.15 y 1.81 ($J = 9.9$ Hz) (**28**), y δ 1.21 y 1.88 ($J = 6.6$ Hz) (**29**). Los valores de la constante de acoplamiento geminal son acordes con los esperados para el aumento del carácter sp^3 del carbono al que se encuentran unidos, lo que consecuentemente confirma una coordinación tipo $\sigma^2\text{-}\pi$ del ligando MMA al átomo metálico. De no ser así, el grupo metileno (CH_2)

presentaría mayor carácter sp^2 propiciando valores de acoplamiento geminal menores (1-2 Hz) y desplazamientos químicos a campo más bajo (5-7 ppm).

Los datos obtenidos en los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Esquema III. 17) corroboran la formulación oxometalacíclica de estos complejos, observando un claro desplazamiento a campo más alto del C_γ una vez coordinado al metal, desde $\delta \sim 130$ a $\delta \sim 70$. Además, el valor de la constante $^1J_{\text{C-H}}$ para este carbono disminuye de 159 Hz a 150 Hz.



Esquema III. 17. Comparación de valores de δ de las resonancias RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ observadas para los complejos 27-29

Tabla 1.- Datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos 27-29 en C_6D_6 (δ en ppm y J en Hz).

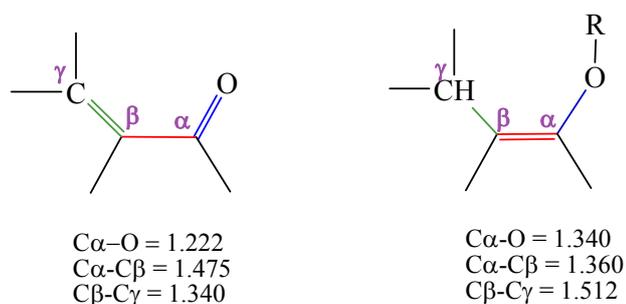
Compuesto	δ (RMN- ^1H)	δ (RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
27	0.80 (d, J = 6.3, 1H, $\text{CH}_2\text{-Nb}$)	11.3, 13.2, 13.4, 13.9
	1.58 (d, J = 6.3, 1H, $\text{CH}_2\text{-Nb}$)	($\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$)
	1.76, 1.80, 1.87, 2.05 (4s, 12H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$)	15.9 (MeOC=CMe)
		53.9 (MeOC=CMe)
	2.40 (s, 3H, MeOC=CMe)	72.5 ($\text{CH}_2\text{-Nb}$)
	3.40 (s, 3H, MeOC=CMe)	86.9 (MeOC=CMe)
	5.79 (s, 1H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$)	116.9, 121.2, 122.2, 123.6,
		125.6 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) 160.5 (MeOC=C)

28	0.65 (s, 3H, SiMe ₂ Cl)	2.3 (SiMe ₂ Cl)
	0.71 (s, 3H, SiMe ₂ Cl)	2.5 (SiMe ₂ Cl)
	1.15 (d J = 9.9, 1H, CH ₂ -Nb)	15.8 (MeOC=CMe)
	1.81 (d J = 9.9, 1H, CH ₂ -Nb)	54.4 (MeOC=CMe)
	2.33 (s, 3H, MeOC=CMe)	71.9 (CH ₂ -Nb)
	3.28 (s, 3H, MeOC=CMe)	88.2 (MeOC=CMe)
	5.86 (m, 1H, C ₅ H ₄)	119.0, 120.3, 121.0,
	6.10 (m, 1H, C ₅ H ₄)	124.3, 125.6 (C ₅ H ₄)
	6.53 (m, 2H, C ₅ H ₄)	161.4 (MeOC=CMe)
	29	0.26 (s, 9H, SiMe ₃)
1.21 (d J = 6.6, 1H, CH ₂ -Nb)		15.2 (MeOC=CMe)
1.88 (d J = 6.6, 1H, CH ₂ -Nb)		54.7 (MeOC=CMe)
2.36 (s, 3H, MeC=C)		72.0 (CH ₂ -Nb)
3.36 (s, 3H, MeOC=C)		88.3 (MeOC=CMe)
5.80 (m, 1H, C ₅ H ₄)		118.5, 122.1, 122.2,
6.31 (m, 1H, C ₅ H ₄)		124.1, 127.9 (C ₅ H ₄)
6.54 (m, 1H, C ₅ H ₄)		160.8 (MeOC=CMe)
6.71 (m, 1H, C ₅ H ₄)		

La formulación oxometalacíclica de estos complejos fue confirmada mediante el estudio de difracción de rayos X de los complejos [Nb(η^5 -C₅Me₄H)(MMA)Cl₂] **27** y [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)(MMA)Cl₂] **28**.

El complejo **27** de fórmula empírica C₁₄H₂₁Cl₂NbO₂ cristalizó en un sistema monoclinico (grupo espacial C2/c) por enfriamiento de una disolución en tolueno, encontrando en la celdilla unidad un par de enantiómeros, de los cuales solo se discutirán los datos encontrados para uno de ellos. Por otro lado, el complejo **28** de fórmula empírica C₁₂H₂₀Cl₃NbO₂Si cristalizó en un sistema monoclinico, (grupo espacial P21/n) por enfriamiento de una disolución en tolueno/hexano. En el capítulo V (Parte Experimental, Tabla 5) se recogen los datos cristalográficos de estos complejos. Las Figuras III. 1 y III.2 muestran las representaciones de los diagramas ortep para las estructuras moleculares de **27** y **28** y en la Tabla 2 se recoge una selección de longitudes y ángulos de enlace.

Además, la comparación de los valores de distancias correspondientes al ligando MMA coordinado al metal con los valores medios para compuestos 1-oxo-1,3-dieno y enolato, permitiría justificar cuál de las dos formas resonantes propuestas para este tipo de complejos contribuye principalmente. En el Esquema III.18 se recogen los valores medios de distancia de enlace para compuestos de tipo 1-oxo-1,3-dieno y enolato encontrados en la bibliografía.^[34]



Esquema III. 18. Valores medios de distancias para ligandos 1-oxo-1,3-dieno

Así, los valores encontrados para el derivado tetrametilciclopentadienilo **27** ($C_{\gamma}-C_{\beta} = 1.487(12)\text{\AA}$, $C_{\beta}-C_{\alpha} = 1.362(12)\text{\AA}$ y $C_{\alpha}-O = 1.321(10)$) se ajustan a los que corresponderían con un sistema metalacilo con un doble enlace localizado entre los carbonos α y β , mientras que los observados para el derivado clorodimetilsililciclopentadienilo **28** ($C_{\gamma}-C_{\beta} = 1.446(6)\text{\AA}$, $C_{\beta}-C_{\alpha} = 1.408(6)\text{\AA}$ y $C_{\alpha}-O = 1.305(5)$) se alejan más de esta situación. Esta diferencia podría ser atribuida al diferente efecto electrónico del ligando ciclopentadienilo.

Tabla 2.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los complejos 27 y 28

Complejo 27		Complejo 28	
Nb(2)-O(1)	2.062(6)	Nb(1)-O(1)	2.056(3)
Nb(2)-C(21)	2.198(9)	Nb(1)-C(8)	2.209(4)
Nb(2)-Ct	1.764	Nb(1)-Ct	1.750
Nb(2)-Cl(3)	2.453(2)	Nb(1)-Cl(1)	2.4480(13)
Nb(2)-Cl(4)	2.412(2)	Nb(1)-Cl(2)	2.4046(12)
C(21)-C(22)	1.487(12)	C(8)-C(6)	1.446(6)
C(22)-C(23)	1.362(12)	C(6)-C(7)	1.408(6)
C(22)-C(24)	1.502(12)	C(6)-C(61)	1.501(6)
C(23)-O(1)	1.321(10)	C(7)-O(1)	1.305(5)
C(23)-O(2)	1.352(10)	C(7)-O(7)	1.314(5)
C(20)-O(2)	1.463(10)	C(71)-O(7)	1.453(5)
O(1)-Nb(2)-C(21)	75.7(3)	O(1)-Nb(1)-C(8)	75.37(14)
Cl(14)-Nb(2)-Cl(13)	86.27(8)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	85.29(4)
Nb-MMA ^a	103.14	Nb-MMA ^b	102.21
Nb(2)-O(1)-C(23)	88.8(5)	Nb(1)-O(1)-C(7)	89.6(2)
Nb(2)-C(21)-C(22)	78.7(5)	Nb(1)-C(8)-C(6)	77.4(3)
O(1)-C(23)-C(22)	122.1(8)	O(1)-C(7)-C(6)	116.0(4)
C(21)-C(22)-C(23)	113.8(8)	C(8)-C(6)-C(7)	114.4(4)

Nb-MMA^a: ángulo diedro entre el plano que contiene a los átomos O(1)-Nb(2)-C(21) y el plano que contiene a los átomos O(1)-C(23)-C(22)-C(21). Nb-MMA^b: ángulo diedro entre el plano que contiene a los átomos O(1)-Nb(1)-C(8) y el plano que pasa por los átomos O(1)-C(7)-C(6)-C(8).

Los valores encontrados para el complejo 27 son además muy próximos a los del complejo análogo de tántalo con el ligando pentametilciclopentadienilo $[\text{Ta}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{MMA})\text{Cl}_2]$,^[24] aunque en este caso habría que tener en cuenta la mayor estabilidad del máximo estado de oxidación para el tántalo frente al niobio. Una comparación entre una selección de distancias y ángulos de enlace para estos complejos se recoge en la Tabla siguiente.

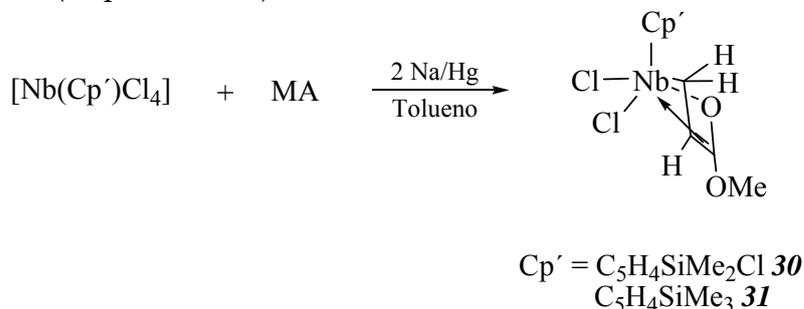
Tabla 3.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para los complejos **27**, **28** y [Ta(C₅Me₅)(MMA)Cl₂]

ángulos y enlaces	27	28	[Ta(C ₅ Me ₅)(MMA)Cl ₂]
M-O	2.062(6)	2.056(3)	2.043(3)
M-C _γ	2.198(9)	2.209(4)	2.174(5)
M-C _α	2.425(8)	2.429(4)	2.419(5)
M-C _β	2.402(8)	2.362(4)	2.403(5)
Cl-M-Cl	86.27(8)	85.29(4)	85.39(5)
O-M-C _γ	75.7(3)	75.37(14)	76.32
Nb-MMA ^a	103.14	102.21	104.2(3)

Nb-MMA^a **27**: ángulo diedro entre el plano que pasa por los átomos O(1)-Nb(2)-C(21) y el plano que pasa por O(1)-C(23)-C(22)-C(21). Nb-MMA^a **28**: ángulo diedro entre el plano que pasa por los átomos O(1)-Nb(1)-C(8) y el plano que pasa por O(1)-C(7)-C(6)-C(8). Ta-MMA^a: ángulo diedro entre el plano que pasa por los átomos O(1)-Ta(1)-C(13) y el plano que pasa por O(1)-C(11)-C(12)-C(13).

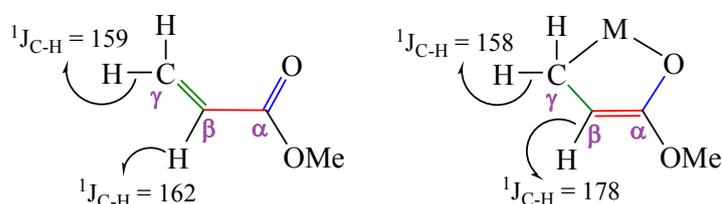
III.3.2.- Síntesis y caracterización estructural de los complejos oxometalaciclo **30** y **31** con metil acrilato (MA)

Siguiendo la metodología presentada anteriormente, los derivados de MA [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)(MA)Cl₂] **30** y [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)(MA)Cl₂] **31** se obtuvieron como sólidos de color marrón con un 85 % de rendimiento (Esquema III.19).

Esquema III. 19. Síntesis de los derivados de MA **30** y **31**

Teniendo en cuenta los datos de caracterización por espectroscopía de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos se puede postular una formulación σ^2,π -metalaciclo-3-penteno del ligando dieno (MA) al centro metálico. En estas moléculas el sistema de espín AB de los hidrógenos diastereotópicos del grupo CH_2 unido al metal, con desplazamientos químicos parecidos a los observados en los complejos **27-29** (δ 1.03 y 1.88 (**30**), δ 1.09 y 1.97 (**31**)), se ve afectado por el hidrógeno que posee el carbono β vecino, presentando la multiplicidad que corresponde a un doblete de dobletes. La simetría C_1 que poseen estos complejos es responsable del carácter diastereotópico de los dos grupos metilo unidos al átomo de silicio que originan dos señales para el complejo **30**.

El valor de la constante $^1J_{\text{C-H}}$ del carbono γ en los complejos **30** y **31** no varía respecto a los de la constante $^1J_{\text{C-H}}$ del ligando libre MA, mientras que la constante $^1J_{\text{C-H}}$ del carbono β muestra un aumento significativo del carácter sp^2 (Esquema III. 20). Además, el C_γ se desplaza a campo alto respecto al ligando libre, desde $\sim\delta$ 130 a $\sim\delta$ 70. Estos datos respaldarían la formulación como metalaciclo de estos complejos. En la Tabla 4, se recogen los datos espectroscópicos para cada uno de los complejos.



Esquema III. 20. Valores de constante $^1J_{\text{C-H}}$ para el ligando MA libre y el fragmento enolato de los complejos metalaciclo **30** y **31**

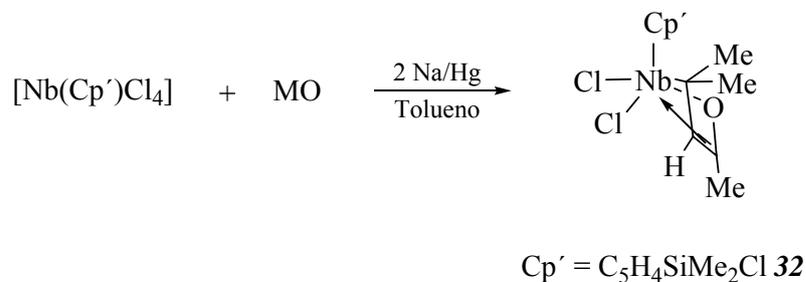
Tabla 4.- Datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el complejo **30** en C_6D_6 (δ en ppm).

Compuesto	δ (RMN- ^1H)	δ (RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
30	0.65 (s, 3H, SiMe_2Cl)	1.9 (SiMe_2Cl)
	0.70 (s, 3H, SiMe_2Cl)	2.1 (SiMe_2Cl)
	1.03 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-Nb}$)	54.5 (MeOC=CH)
	1.88 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-Nb}$)	62.6 ($\text{CH}_2\text{-Nb}$)
	3.27 (s, 3H, MeOC=CH)	76.1 (MeOC=CH)
	5.00 (m, MeOC=CH)	119.0, 121.5, 125.45,
	5.83 (m, 1H, C_5H_4)	125.64, 137.8 (C_5H_4)
	6.08 (m, 1H, C_5H_4)	166.0 (MeOC=CH)
	6.54 (m, 2H, C_5H_4)	
31	0.26 (s, 9H, SiMe_3)	-0.5 (SiMe_3)
	1.09 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-Nb}$)	54.7 (MeOC=CH)
	1.97 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-Nb}$)	68.3 ($\text{CH}_2\text{-Nb}$)
	3.35 (s, 3H, MeOC=CH)	76.2 (MeOC=CH)
	5.05 (m, MeOC=CH)	119.3, 121.5, 125.3, 125.6
	5.81 (m, 1H, C_5H_4)	(C_5H_4)
	6.27 (m, 1H, C_5H_4)	166.0 (MeOC=CH)
	6.55 (m, 1H, C_5H_4)	
	6.70 (m, 1H, C_5H_4)	

III.3.3.- Síntesis y caracterización estructural del complejo oxometalacido **32** con óxido de mesitilo (MO)

Siguiendo la misma metodología que para el resto de complejos enolato descritos en esta Memoria, se introdujo como ligando dieno funcionalizado una cetona conjugada (óxido de mesitilo), obteniendo así el complejo **32** como un sólido marrón (Esquema III.21), que a diferencia de los complejos **27-31** es soluble en disolventes alifáticos. Este complejo se obtiene con un rendimiento muy bajo ($\sim 10\%$), posiblemente debido al impedimento estérico que producen los grupos metilo unidos al átomo de carbono sp^3 enlazado al metal, que dificultaría la interacción con el

átomo metálico. Esta característica también se observó en la síntesis del complejo análogo de tántalo ($[\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{MO})\text{Cl}_2]$) descrito por W. A. Herrmann *et al.*,^[26] obtenido a partir de la reducción con sodio del complejo tetracloruro $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ en presencia de CO (370 bar) y la subsecuente reacción del complejo carbonilo formado $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_x\text{Cl}_y$ con el MO (~ 20%).



Esquema III. 21 Síntesis del derivado de MO **32**

Como el resto de derivados enolato sintetizados en esta Tesis, este complejo presenta una simetría C_1 como se refleja en los datos espectroscópicos de RMN- ^1H (Tabla 5). A campo alto del espectro aparecen las señales correspondientes a los grupos metilo diastereotópicos que posee el átomo de C_ν , los metilos del ligando SiMe_2Cl que posee el anillo ciclopentadienilo, así como el metilo que posee el C_α del ligando enolato. Como es de esperar, el resto de señales para el anillo ciclopentadienilo aparecen a campo habitual en la zona de hidrógenos aromáticos. La caracterización de este complejo por RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no se realizó debido a los bajos rendimientos con que se obtiene esta especie, la baja reproducibilidad de la reacción y la imposibilidad de obtener muestras puras por su alta solubilidad.

Tabla 5.- Datos de RMN-¹H para el complejo **32** en C₆D₆ (δ en ppm).

δ (RMN- ¹ H)
0.73 (s, 3H, SiMe ₂ Cl)
0.80 (s, 3H, SiMe ₂ Cl)
1.11 (CMe ₂ -Nb)
1.76 (CMe ₂ -Nb)
2.08 (s, 3H, MeC=CH)
5.11 (m, MeC=CH)
5.66 (m, 1H, C ₅ H ₄)
5.85 (m, 1H, C ₅ H ₄)
6.48 (m, 1H, C ₅ H ₄)
6.67 (m, 1H, C ₅ H ₄)

El estudio de la estructura molecular del complejo **32** por difracción de rayos X permitió comprobar su formulación oxometalacíclica. El complejo **32** de fórmula empírica C₁₃H₂₀Cl₃NbOSi cristaliza en un sistema monoclinico (grupo espacial *P21/c*) mediante el enfriamiento de una disolución en hexano. En el capítulo V (Parte Experimental, Tabla 6) se recogen los datos cristalográficos de este complejo.

El complejo **32** presenta una geometría de pirámide de base cuadrada. Como en el resto de complejos enolato descritos en esta Memoria, el ligando MO coordinado al metal se encuentra doblado por el vector O-C_γ generando una disposición *supino* de dicho ligando. Esta disposición junto con las distancias Nb-C_α y Nb-C_β indican una clara interacción del tipo η⁴-MO con el metal.

Las distancias C_α-O = 1.364(5), C_α-C_β = 1.371(7) y C_γ-C_β = 1.462(2) se aproximan a los valores medios estadísticos que presentaría una disposición metalacíclica del ligando 1-oxo-1,3-dieno (Figura III.3). Estos valores y los correspondientes a las distancias de enlace Nb-O = 2.005(3) y Nb-C_γ = 2.319(4) son muy parecidos a los encontrados en el complejo de tántalo [Ta(C₅H₅)(MO)Cl₂],^[26] como se observa en los datos comparativos entre ambas estructuras moleculares (Tabla 6).

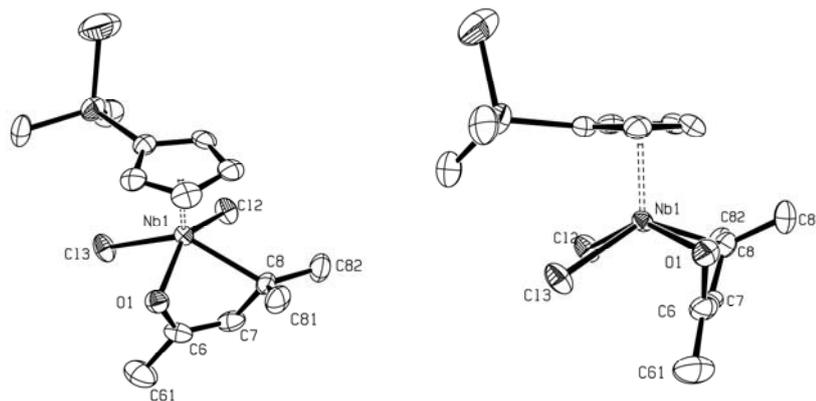


Figura III.3. Diagramas ortep de la estructura molecular de 32

Tabla 6.- Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para los complejos 32 y $[\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{MO})\text{Cl}_2]$.

Complejo 32		Complejo $[\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{MO})\text{Cl}_2]$ ^[26]	
Nb(1)-O(1)	2.005(3)	Ta(1)-O(1)	2.005(6)
Nb(1)-C γ (8)	2.319(4)	Ta(1)-C γ (4)	2.262(15)
O(1)-C α (6)	1.364(5)	O(1)-C α (2)	1.380(16)
C α (6)-C β (7)	1.371(7)	C α (2)-C β (3)	1.358(16)
C γ (7)-C β (8)	1.462(6)	C γ (3)-C β (4)	1.490(21)
Nb(1)-Ct	1.752	Ta(1)-Ct	1.743
Nb(1)-Cl(2)	2.4143(12)	Ta(1)-Cl(1)	2.388(3)
Nb(2)-Cl(3)	2.4778(11)	Ta(1)-Cl(2)	2.440(6)
C(6)-C(61)	1.509(7)	C(2)-C(1)	1.534(25)
C(8)-C(81)	1.545(6)	C(4)-C(5)	1.550(14)
C(8)-C(82)	1.533(6)	C(4)-C(6)	1.547(26)
O(1)-Nb(1)-C(8)	76.66(14)	O(1)-Ta(1)-C(4)	77.25
Cl(2)-Nb(1)-Cl(3)	84.92(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	84.18(16)
Nb-MO ^a	102.28	Ta-MO ^b	102.99
Nb(1)-O(1)-C(6)	87.6(2)	Ta(1)-O(1)-C(2)	87.96(56)
Nb(1)-C(8)-C(7)	76.0(3)	Ta(1)-C(4)-C(3)	77.4(9)

Nb-MO^a: ángulo diedro entre el plano que pasa por los átomos O(1)-Nb(1)-C(8) y el plano que pasa por los átomos O(1)-C(6)-C(7)-C(8). Ta-MO^b: ángulo diedro entre el plano que pasa por los átomos O(1)-Ta(1)-C(4) y el plano que pasa por los átomos O(1)-C(2)-C(3)-C(4).

III.3.4.- Reactividad de las especies oxometalacíclicas 27-32

Los complejos enolato obtenidos en el apartado anterior presentan dos tipos de sustituyentes reactivos enlazados al centro metálico: los ligandos cloro y el sustituyente enolato. Nuestro interés inicial en este tipo de derivados se basaba en obtener compuestos que, una vez coordinado el ligando enolato, pudieran emplearse como catalizadores en procesos de polimerización de olefinas polares.

Se ha descrito anteriormente^[24] que para generar estas especies activas es necesario sustituir los ligandos cloro presentes en el complejo por otro tipo de ligandos estabilizadores, como los 1,4-diaza-1,3-dieno. Además de ello, nos interesamos por introducir grupos alquilo que permitieran poder estudiar el comportamiento de estos nuevos complejos frente a los tradicionales ácidos de Lewis, para generar de este modo una vacante de coordinación susceptible de servir como punto de partida en la etapa de coordinación de la olefina a polimerizar.

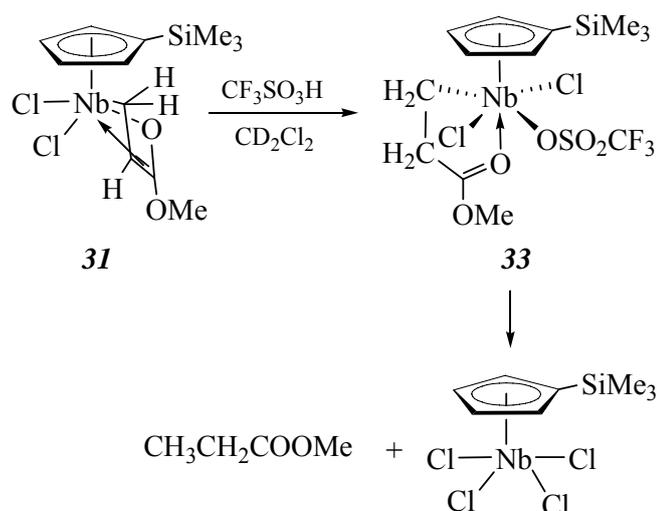
Sin embargo, todos los intentos realizados para sustituir los átomos de cloro unidos a niobio por grupos alquilo, alcoxo, amido, imido y ligandos diaza en los complejos **28-31** condujeron a su descomposición.

En cambio, sí se ha podido estudiar el comportamiento de estos complejos en lo que respecta a la reactividad del ligando enolato coordinado al átomo de niobio, como se describe a continuación.

Es importante recordar, como se ha comentado en la introducción y se ha discutido en la sección anterior de este Capítulo, que estos complejos enolato se pueden describir como la contribución de dos formas resonantes, dieno o metalaciclo, que afectará a su comportamiento químico.

III.3.4.1.- Reacción con ácidos próticos

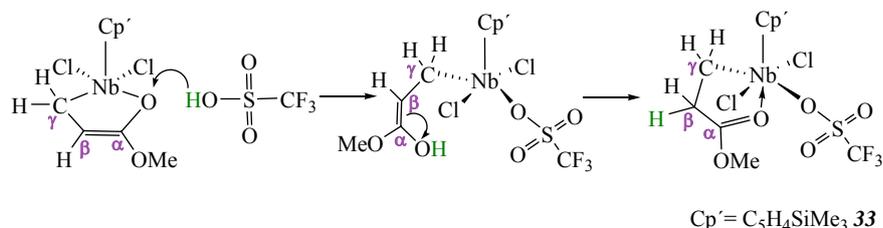
En un tubo de RMN valvulado con cierre de teflón tipo Young se hizo reaccionar a temperatura ambiente el complejo **31** con un equivalente de ácido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) utilizando CD_2Cl_2 como disolvente. El seguimiento de esta reacción por espectroscopía de RMN permitió observar la formación del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOMe})(\text{OTf})\text{Cl}]$ **33** (Esquema III.22), que al cabo de 1 h resultó ser el único producto de reacción.



Esquema III. 22. Síntesis del complejo **33**

Este complejo es inestable en CD_2Cl_2 , produciéndose la total transformación, después de 24 h, en el complejo tetracloruro de partida con eliminación de propionato de metilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}$). Esta transformación se ve favorecida cuando el disolvente de reacción aumenta su carácter halogenante, como sucede en CDCl_3 , que permite alcanzar una transformación total en aproximadamente 20 min.

La primera etapa de esta reacción podría consistir en el ataque electrofílico del protón del ácido trifílico al átomo de oxígeno unido a niobio, produciéndose su protonación y originando un fragmento enólico inestable, que desplaza su equilibrio hacia la forma cetónica, estabilizándose el complejo resultante por coordinación del anión triflato al centro metálico.



Esquema III. 23. Mecanismo propuesto para la formación del complejo **33**

Según los datos espectrocópicos que aparecen en la Tabla 7, los protones del anillo ciclopentadienilo $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ presentan un sistema de espín AA'BB', y además, los dos protones de cada uno de los grupos metileno son equivalentes entre sí, lo que confirma que la molécula posee un plano de simetría. Este comportamiento exige que los dos ligandos cloruro ocupen posiciones *trans* de la base cuadrada de una pirámide (Esquema III.23), cuya posición axial estaría ocupada por el anillo ciclopentadienilo, tanto si el oxígeno del grupo carbonilo del ester se encuentra coordinado (disposición octaédrica) como si se encuentra libre (pirámide de base cuadrada). Las señales de los protones del grupo metileno situado en posición β se desplazan a campo más bajo del espectro ($\delta \sim 3.39$) respecto al complejo de partida. De la misma forma el carbono γ aumenta el carácter sp^3 propiciando que los protones unidos a él se desplacen a campo alto ($\delta \sim 1.90$). Las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo aparecen como es de esperar en la zona aromática.

Tabla 7.- Datos de RMN-¹H y ¹³C{¹H} para el complejo **33** en CD₂Cl₂ (δ en ppm)

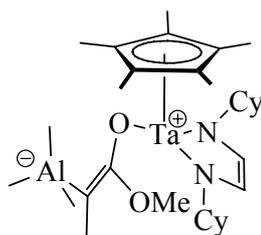
Compuesto	δ (RMN- ¹ H)	δ (RMN- ¹³ C{ ¹ H})
33	0.38 (s, 9H, SiMe ₃)	-0.3 (SiMe ₃)
	1.90 (m, 2H, CH ₂ -CH ₂ -COOMe)	40.2 (CH ₂ -CH ₂ -COOMe)
	3.39 (m, 2H, CH ₂ -CH ₂ -COOMe)	57.3 (CH ₂ -CH ₂ -COOMe)
	4.21 (s, 3H, CH ₂ -CH ₂ -COOMe)	65.6 (CH ₂ -CH ₂ -COOMe)
	6.97 (m, 2H, C ₅ H ₄)	76.2 (MeOC=CH)
	7.18 (m, 2H, C ₅ H ₄)	117.3, 121.4, 125.5 (C ₅ H ₄)
		194.8 (CH ₂ -CH ₂ -COOMe)

Por otro lado, cuando la misma reacción se realizó utilizando HCl (2 M en éter etílico) como agente protonante, se produjo la descomposición del producto de partida. Sin embargo, cuando se estudió el comportamiento del complejo **31** frente a otros ácidos de Lewis como Me₃O⁺BF₄⁻ y (TMS)OTf, el producto de partida permaneció inalterado.

III.3.4.2.- Reacción con ácidos de Lewis

La reacción de los complejos metilacrilato **30** y **31** con los ácidos de Lewis E(C₆F₅)₃ (E = Al, B), realizada en tubo de RMN a temperatura ambiente en C₆D₆ como disolvente y seguida por espectroscopía de RMN, permite confirmar la formación de complejos metal-alqueno, que de acuerdo con el estudio estructural realizado deben formularse como las especies metalaciclopropano **34-37** (Esquema III.24).

Este comportamiento contrasta con la reactividad mostrada por el complejo $[\text{Ta}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{MMA})(\text{DAD})]$ ^[24] frente a AlMe_3 , que conduce a la formación del complejo zwitteriónico, que se muestra en el Esquema III.26, por ruptura del enlace Ta-CH₂. Además, hay que indicar que el estudio de la reactividad de complejos alquil alcoxo $[\text{TaCp}^*(\text{OR})\text{Me}_3]$ frente a estos ácidos de Lewis ha confirmado que se produce la abstracción del grupo alquilo unido al metal.^[35]



Esquema III. 26. Especie zwitteriónica que presenta un ligando enolato

El seguimiento de estas reacciones por espectroscopía de RMN demuestra que los complejos formados a partir del derivado borano (**35** y **37**) son más inestables que sus homólogos alano (**34** y **36**), produciéndose en ambos casos la eliminación del ligando MA de la esfera de coordinación del metal como el aducto $\text{MA}\cdot\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$), aunque no ha sido posible identificar el fragmento organometálico resultante.

Cuando se hacen reaccionar a temperatura ambiente los derivados de MMA **28** y **29** con $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{B}$), en las mismas condiciones que **30** y **31**, no se observa la formación intermedia del mismo tipo de complejos, sino únicamente la liberación inmediata del ligando MMA como aducto $\text{MMA}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[36], mientras que el proceso es más lento y transcurre durante aprox. 24 h cuando se utiliza $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. La formación de estos aductos se confirmó por espectroscopía de RMN. En el espectro de RMN-¹H se observan a campo bajo señales correspondientes a los

hidrógenos de los carbonos β y γ , cuyos desplazamientos químicos son muy próximos a los de los compuestos MA y MMA libres. Estos compuestos fueron preparados de forma independiente por reacción entre los compuestos 1-oxo-1,3-butadieno y los correspondientes ácidos de Lewis $E(C_6F_5)_3$ en un tubo de RMN.

Los espectros de RMN- 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de los complejos **34-37** presentan un sistema ABCD para los protones del anillo ciclopentadienilo y dos singletes para los dos metilos del grupo $SiMe_2Cl$ confirmando que se trata de moléculas que no poseen ningún elemento de simetría. Los desplazamientos químicos observados para los protones unidos a los carbonos β y γ se ven significativamente afectados. Además, se observa un desplazamiento a campo más alto de las señales debidas a los átomos de carbono β y γ en relación con las observadas en el producto de partida. Todo ello avala la formulación de la interacción del centro metálico con el extremo alqueno del ligando como un sistema metalaciclopropano, de modo que los desplazamientos observados están relacionados con la tensión del anillo de tres miembros y con la influencia que ejerce el grupo carbonilo coordinado al ácido de Lewis (Tabla 8).

Esta formulación está de acuerdo con las constantes de acoplamiento $^1J_{C-H}$ observadas para dichos carbonos β y γ en los complejos **34-37** ($^1J_{C-H} = 162$ Hz (C_β), $^1J_{C-H} = 149$ Hz (C_γ)), que disminuyen respecto a las encontradas para los compuestos de partida **30** y **31** ($^1J_{C-H} = 178$ Hz (C_β), $^1J_{C-H} = 158$ Hz (C_γ)), como corresponde al aumento del carácter sp^3 de estos carbonos.

Además, la presencia de un grupo carbonilo en estos complejos fue confirmada por espectroscopia de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ que muestra una resonancia en torno a δ 185 para el carbono de dicho grupo (C_α).

Las resonancias observadas en los espectros de RMN- ^{19}F están de acuerdo con la formación de aductos de tipo $R_2CO \cdot E(C_6F_5)_3$, siendo estos

valores parecidos a los observados para el compuesto $\text{MA}\cdot\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, que se forma cuando este fragmento se libera del átomo metálico.

La formación de estos complejos **34-37** fue confirmada también por espectroscopía de IR, observando en sus espectros la desaparición de las bandas de absorción asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces Nb-O y $\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha$ de los compuestos de partida **30** y **31**, y la aparición de nuevas absorciones pertenecientes a la vibración de tensión del nuevo enlace C=O ($\nu_{\text{CO}} \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$).

Tabla 8.- Datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **34-37** en C_6D_6 (δ en ppm)

Compuesto	δ (RMN- ^{19}F)	δ (RMN- ^1H)	δ (RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
34	-123.8	0.30 (s, 3H, SiMe_2Cl)	2.20 (SiMe_2Cl)
	-153.1	0.35 (s, 3H, SiMe_2Cl)	2.15 (SiMe_2Cl)
	-161.7	2.35 (m, 1H, H_β)	56.2 (COOMe)
		2.60 (m, 1H, H_γ)	57.0 (C_β)
		2.86 (m, 1H, H_γ)	65.2 (C_γ)
		3.49 (COOMe)	119.2 (C_5H_4)
		4.61 (m, 1H, C_5H_4)	119.5 (C_5H_4)
		5.10 (m, 1H, C_5H_4)	121.4 (C_5H_4)
		5.34 (m, 1H, C_5H_4)	125.7 (C_5H_4)
		5.53 (m, 1H, C_5H_4)	135.5, 138.8, 148.9,
			152.1 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
			184.2 (COOMe)
35	-131.3	0.33 (s, 3H, SiMe_2Cl)	1.98 (SiMe_2Cl)
	-156.4	0.35 (s, 3H, SiMe_2Cl)	2.09 (SiMe_2Cl)
	-162.7	2.29 (m, 1H, H_β)	55.4 (COOMe)
		2.49 (m, 1H, H_γ)	55.9 (C_β)
		2.95 (m, 1H, H_γ)	67.6 (C_γ)
		3.49 (COOMe)	119.5 (C_5H_4)
		4.51 (m, 1H, C_5H_4)	119.8 (C_5H_4)
		4.75 (m, 1H, C_5H_4)	122.1 (C_5H_4)
		5.32 (m, 1H, C_5H_4)	122.4 (C_5H_4)
		5.56 (m, 1H, C_5H_4)	134.9, 138.8, 146.4,
	149.6 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$		
	185.2 (COOMe)		

36	-120.5	0.01 (s, 9H, SiMe ₃)	-1.25 (SiMe ₃)
	-153.0	2.45 (m, 1H, H _γ)	56.0 (COOMe)
	-161.5	2.64 (m, 1H, H _γ)	57.3 (C _β)
		2.88 (m, 1H, H _β)	65.4 (C _γ)
		3.51 (COOMe)	117.2 (C ₅ H ₄)
		4.75 (m, 1H, C ₅ H ₄)	117.4 (C ₅ H ₄)
		5.10 (m, 1H, C ₅ H ₄)	118.7 (C ₅ H ₄)
		5.42 (m, 2H, C ₅ H ₄)	119.5 (C ₅ H ₄)
			135.7, 138.9, 148.9,
			152.0 Al(C ₆ F ₅) ₃
			184.9 (COOMe)
37	-132.3	0.02 (s, 9H, SiMe ₃)	-1.15 (SiMe ₃)
	-156.7	2.45 (m, 1H, H _γ)	55.1 (COOMe)
	-164.1	2.62 (m, 1H, H _γ)	56.0 (C _β)
		3.09 (m, 1H, H _β)	67.1 (C _γ)
		3.51 (COOMe)	116.6 (C ₅ H ₄)
		4.66 (m, 1H, C ₅ H ₄)	117.1 (C ₅ H ₄)
		4.77 (m, 1H, C ₅ H ₄)	118.6 (C ₅ H ₄)
		5.43 (m, 1H, C ₅ H ₄)	119.5 (C ₅ H ₄)
		5.48 (m, 1H, C ₅ H ₄)	135.7, 139.1, 146.7,
			149.9 B(C ₆ F ₅) ₃
			186.4 (COOMe)

III.3.4.3.- Reacciones de desplazamiento

El supuesto carácter metalacido de los complejos enolato **28-31** y la presencia de un enlace Nb-CH₂ con carácter metal-alquilo, nos indujo a estudiar la reactividad de estos compuestos con moléculas insaturadas como CO y CNR, cuya capacidad de insertarse en dicho enlace es bien conocida.

El cambio de atmósfera de argón por CO dentro de un tubo de RMN valvulado con llave de teflón que contiene a los complejos **28-31** disueltos en C₆D₆ permite obtener los complejos dinucleares de Nb^{III} **38** y **39**, formados por desplazamiento de los ligandos MMA y MA

correspondientes al sistema de espín AA'BB' de los protones del anillo ciclopentadienilo, así como de su grupo sustituyente (SiMe₃ y SiMe₂Cl). La señal más importante que se observa en el espectro de RMN-¹³C{¹H} es la correspondiente al carbono de los grupos carbonilo que aparece en la zona de campo bajo característica para este grupo funcional a $\delta \sim 185$. En los espectros de IR se observan las bandas de absorción de estos grupos carbonilo a frecuencias ν_{CO} de 2035 y 1960 cm⁻¹ (**38**) y 2030 y 1953 cm⁻¹ (**39**). Este comportamiento es acorde con el observado en el complejo similar [Nb₂(C₅H₄Me)₂(CO)₄(Cl)₂(μ -Cl)₂] que presenta bandas de absorción ν_{CO} a 2040 y 1955 cm⁻¹.^[37]

Tabla 9.- Datos de RMN-¹H y ¹³C{¹H} para los complejos **38** y **39** en C₆D₆ (δ en ppm)

Compuesto	δ (RMN- ¹ H)	δ (RMN- ¹³ C{ ¹ H})
38	-0.002 (s, 9H, SiMe ₂ Cl)	-0.7 (SiMe ₂ Cl)
	5.05 (m, 2H, C ₅ H ₄)	102.7 (C ₅ H ₄)
	5.81 (m, 2H, C ₅ H ₄)	108.8 (C ₅ H ₄)
		184.4 (C=O)
39	-0.007 (s, 9H, SiMe ₃)	-0.7 (SiMe ₃)
	5.04 (m, 2H, C ₅ H ₄)	102.6 (C ₅ H ₄)
	5.80 (m, 2H, C ₅ H ₄)	108.7 (C ₅ H ₄)
		185.0 (C=O)

La naturaleza dinuclear de estos complejos fue comprobada mediante el estudio por difracción de rayos X de monocristales adecuados del complejo **39**. En el capítulo V (Parte Experimental, Tabla 7) se recogen sus datos cristalográficos. Este complejo de fórmula empírica C₂₀H₂₆Cl₄Nb₂O₄Si₂ cristaliza de una disolución de C₆D₆ a temperatura ambiente en un sistema triclinico (grupo espacial *P-1*). La geometría octaédrica que presenta el entorno de los átomos de niobio es similar a la observada en la estructura cristalina del complejo [Nb₂(C₅H₄Me)₂(CO)₄(Cl)₂(μ -Cl)₂].^[37] Considerando que el anillo ciclopentadienilo ocupa un único sitio de coordinación, éste se sitúa en

posición apical. Además, este complejo tiene dos tipos de átomos de cloro, uno terminal situado en posición apical y dos átomos de cloro puente situados en el plano ecuatorial del octaedro. Finalmente, en las otras dos posiciones ecuatoriales se encuentran coordinados dos grupos carbonilo lineales (Figura III.4).

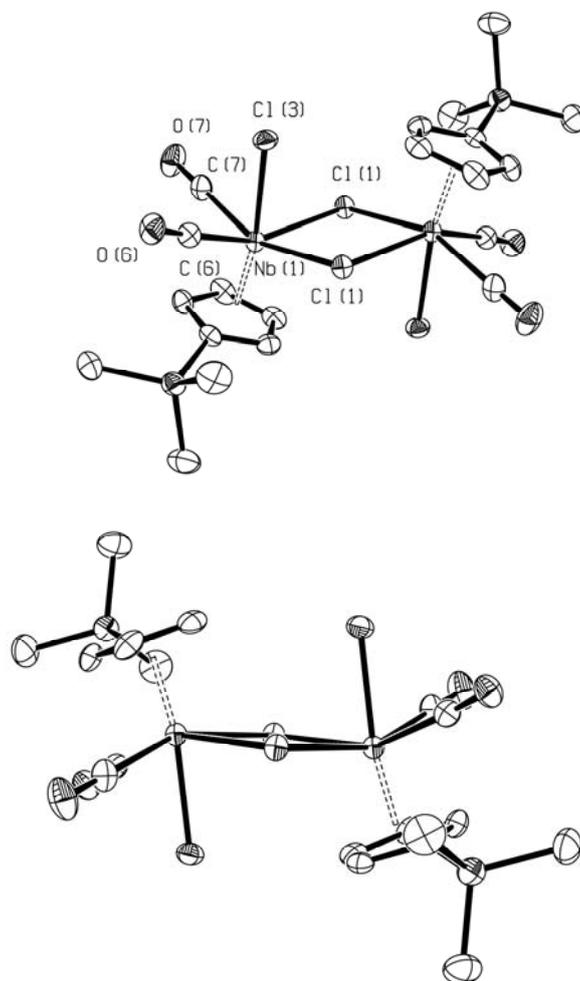


Figura III.4. Diagramas ortep de la estructura molecular de 39

Las distancias de enlace Nb-Cl terminales (2.5103(7)) son menores que las distancias Nb-Cl de los puentes (2.6204(7), 2.6266(7)), pero

ligeramente mayores a las encontradas en el complejo $[\text{Nb}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CO})_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ de 2.495(1). Además, las distancias Nb-CO son ligeramente más largas (2.132(3) y 2.121(3)) a las encontradas en $[\text{Nb}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CO})_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (2.100 y 2.111). En la Tabla siguiente se hace una comparación de distancias y ángulos de enlace para ambos complejos.

Tabla 10.- Comparación entre distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los complejos **39** y $[\text{Nb}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CO})_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$

	Complejo 39	$[\text{Nb}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CO})_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$
Nb-CO	2.121(3)	2.100
Nb-CO'	2.132(3)	2.111
C-O	1.139(3)	1.132
C-O'	1.141(4)	1.130
Nb-Ct	1.736	1.727
Nb-Cl puente	2.6266(7)	2.603
Nb-Cl'puente	2.6204(7)	2.605
Nb-Cl terminal	2.5103(7)	2.495(1)

III.4.-Bibliografía

- [1] H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2410.
- [2] J. Blenkins, B. Hessen, F. Vanbolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 459.
- [3] C. Kruger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **1985**, *4*, 215.
- [4] H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Accounts Chem. Res.* **1985**, *18*, 120.
- [5] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1981**, 519.
- [6] G. Erker, C. Kruger, G. Müller, **1985**, *24*, 1.
- [7] C. Kruger, G. Muller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **1985**, *4*, 215.
- [8] G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4305.
- [9] F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2835.
- [10] S. Datta, M. B. Fischer, S. S. Wreford, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 353.
- [11] G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 51, ACADEMIC PRESS INC, San Diego, **2004**, pp. 109.
- [12] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1987**, *26*, 723.
- [13] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- [14] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 105.
- [15] D. Steinborn, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1992**, *31*, 401.
- [16] K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1985**, *24*, 332.
- [17] K. Mashima, Y. Matsuo, S. Nakahara, K. Tani, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *594*, 69.
- [18] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1291.
- [19] H. Kawaguchi, Y. Yamamoto, K. Asaoka, K. Tatsumi, *Organometallics* **1998**, *17*, 4380.

- [20] K. Mashima, Y. Matsuo, K. Tani, *Chem. Lett.* **1997**, 767.
- [21] K. Mashima, Y. Matsuo, K. Tani, *Organometallics* **1999**, 18, 1471.
- [22] K. Mashima, Y. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 5642.
- [23] A. Nakamura, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 261.
- [24] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, 40, 960.
- [25] D. Kwon, M. D. Curtis, *Organometallics* **1990**, 9, 1.
- [26] E. Guggolz, M. L. Ziegler, H. Biersack, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, 317.
- [27] M. I. Alcalde, J. De la mata, M. Gómez, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1994**, 13, 462.
- [28] H. Tsurugi, T. Ohno, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, 25, 3179.
- [29] Obtenido por reacción de 1.5 equivalentes del ligando monosililado C₅M₄H(SiMe₃) y 1 equivalente de NbCl₅.
- [30] A. M. Andreu, F. A. Jalon, A. Otero, P. Royo, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1987**, 953.
- [31] M. I. Alcalde, P. Gomez-Sal, A. Martin, P. Royo, *Organometallics* **1998**, 17, 1144.
- [32] A. Galindo, M. Gómez, D. del Rio, F. Sánchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1326.
- [33] K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10990.
- [34] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [35] J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Organometallics*, enviada.
- [36] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7943.
- [37] M. D. Curtis, J. Real, *Organometallics* **1985**, 4, 940.

Capítulo IV
Polimerización

IV.1.- Introducción y antecedentes

**IV.2.- Estudio preparativo y caracterización de
polímeros**

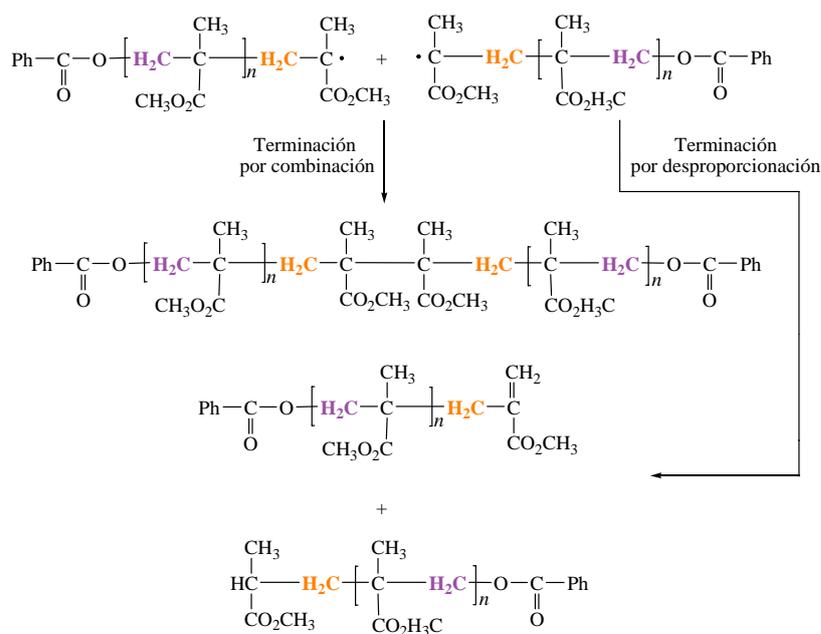
IV.3.- Bibliografía

IV.1.- Introducción y antecedentes

Como se ha mencionado en el Capítulo I (Introducción general) el PMMA es uno de los polímeros de ingeniería más utilizado en la vida cotidiana. La producción anual en el mundo ha superado las 6×10^5 toneladas, entre otros motivos porque este polímero es más transparente y menos frágil que el vidrio convencional, ligero y con mayor facilidad de moldeo.

Desde que este polímero apareció por primera vez en 1920 por la firma alemana Rohm & Haas AG., básicamente el proceso de polimerización empleado en su producción industrial no ha cambiado, siguiendo un método de polimerización por radicales libres. Sin embargo, en la década de los 90 varios laboratorios universitarios han trabajado en el desarrollo de nuevas técnicas de polimerización controlada.

La polimerización de alquil acrilatos puede dar lugar a tres tipos de polímeros según sea la configuración de las cadenas poliméricas: *isotáctico*, es el arreglo en el que los sustituyentes se encuentran dispuestos hacia un mismo lado de la cadena polimérica; *sindiotáctico* cuando en la cadena los estereocentros se disponen de manera alterna; *atáctico* si los grupos se encuentran dispuestos al azar. El tipo de tacticidad ejerce una gran influencia sobre las propiedades físicas del material. Desde un punto de vista termodinámico, la temperatura de transición vítrea (T_g) es uno de los parámetros más importantes a la hora de hacer una clasificación de los polímeros. La T_g es el paso del estado sólido amorfo a un estado flexible, en el cual las cadenas macromoleculares empiezan a moverse. Se ha observado que el mecanismo de polimerización influye en el tipo de polímero obtenido. Así, cuando el PMMA se obtiene mediante polimerización por radicales libres se obtienen cadenas predominantemente atácticas con una $T_g \sim 97^\circ\text{C}$, mientras que por



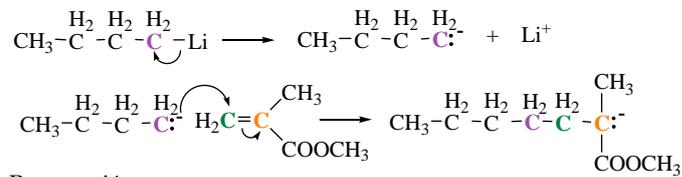
Esquema IV. 1. Mecanismo propuesto para la polimerización de MMA mediante radicales libres

IV.1.2.- Polimerización aniónica de MMA

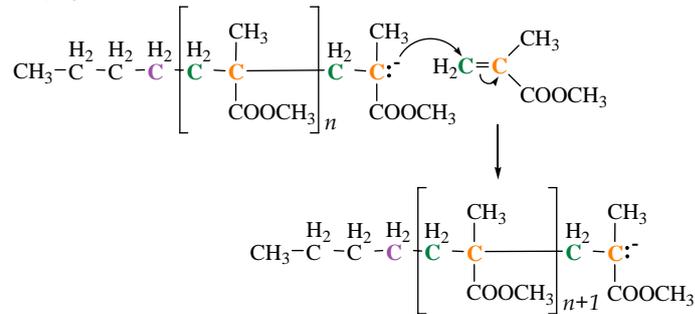
En este caso el iniciador es una base fuerte, por ejemplo Li^nBu , que reacciona por adición nucleofílica con el carbono terminal del doble enlace C-C del monómero (Esquema IV.2). De este modo, se ha generado una nueva especie aniónica, que reacciona de manera análoga con otra molécula de monómero produciendo el crecimiento de la cadena en la fase de propagación. Después de cada uno de estos pasos de adición al doble enlace, el nuevo anión formado aguarda “vivo” mientras no haya un agente externo que lo neutralice. A este sistema se le llama usualmente “polimerización viva aniónica” debido a que no hay un paso

de terminación de cadena. La desactivación de la especie activa se realiza por adición de HCl o NaCl.

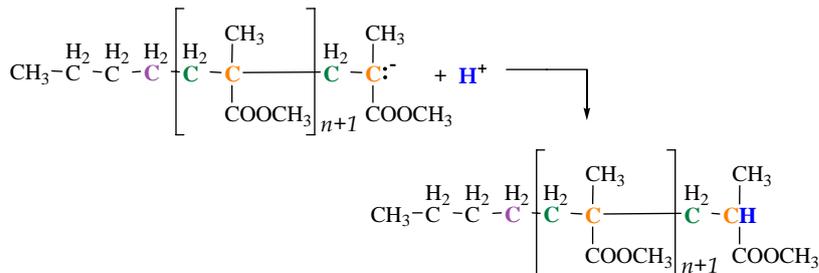
Iniciación



Propagación



Terminación



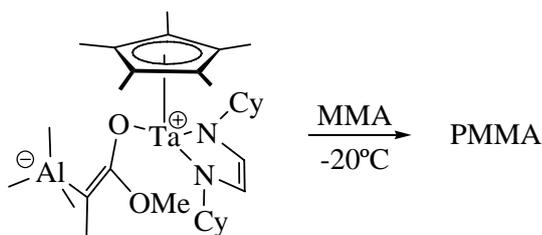
Esquema IV. 2. Polimerización aniónica de MMA

IV.1.3.- Polimerización de MMA mediante sistemas catalíticos basados en metales de transición

La patente realizada por W. B. Farnham y W. Hertler^[2] ($[\text{M}(\text{Cp})_2\text{Cl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]]$, M = Ti, Zr, Hf) en 1988, así como las dos publicaciones realizadas de forma independiente por H. Yasuda *et al.*^[3] y

S. Collins *et al.*^[4] ($[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}_2]$) en 1992, han sido la base en la aplicación de los sistemas basados en complejos metalloceno para la polimerización de alquil metacrilatos, particularmente MMA. Desde entonces la polimerización de alquil metacrilatos ha sido extensivamente estudiada utilizando derivados de metales del grupo 4 (zirconocenos aquirales,^[5-11] *ansa*-zirconocenos quirales,^[12-21] titanocenos aquirales,^[2, 22] *ansa*-titanocenos quirales,^[23, 24] complejos monociclopentadienilo de titanio,^[25, 26] y complejos de geometría forzada (CGC) de titanio y zirconio,^[27, 28]) así como lantanocenos.^[3, 29]

Sin embargo, son menos los complejos organometálicos de metales del grupo 5 aplicados a la polimerización de MMA. Recientemente, E. Y.-X Chen *et al.* han ampliado la aplicación de los derivados metalloceno de los grupos 3 y 4 en polimerización de MMA a complejos similares diciticlopentadienilo de tántalo $[\text{Ta}(\text{Cp})_2\text{Me}_3]$ ^[30] y $[\text{Ta}(\text{Cp})_2(\text{CH}_2)\text{Me}]$,^[31] obteniendo una sindiotacticidad en las cadenas poliméricas en torno al 70 %. En el caso de complejos monociclopentadienilo de tántalo K. Mashima *et al.*^[32] sintetizaron el complejo $[\text{Ta}(\text{Cp}^*)(\text{MMA})\text{DAD}]$ (DAD = 1,4-diaza-1,3-butadieno) que cuando es activado con el AlMe_3 polimeriza MMA a baja temperatura ($\sim -20^\circ\text{C}$), obteniendo polímeros predominantemente sindiotácticos ~ 73 % (Esquema IV.3). En nuestro grupo de investigación también se ha obtenido un grado similar de tácticidad a 40°C mediante la utilización de complejos monociclopentadienilo del tipo $[\text{TaCp}^*\text{Me}_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{OR}$) como catalizadores.^[33]

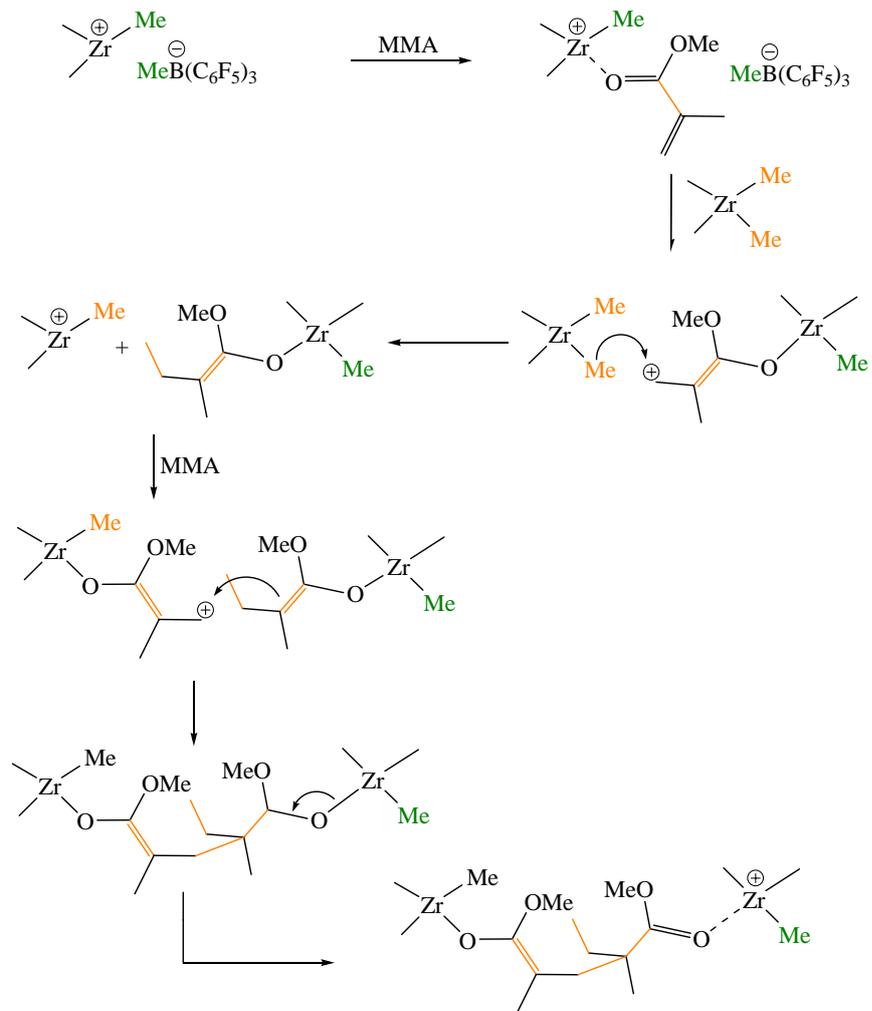


Esquema IV. 3. Polimerización de MMA con un complejo enolato de tántalo

Aunque aún es desconocido el mecanismo completo de polimerización por el que se rigen estos sistemas catalíticos, existen diversas propuestas que coinciden en la formación de especies metal-enolato como responsables de la etapa de propagación.

IV.1.3.1.- Polimerización por transferencia de grupo (GTP)

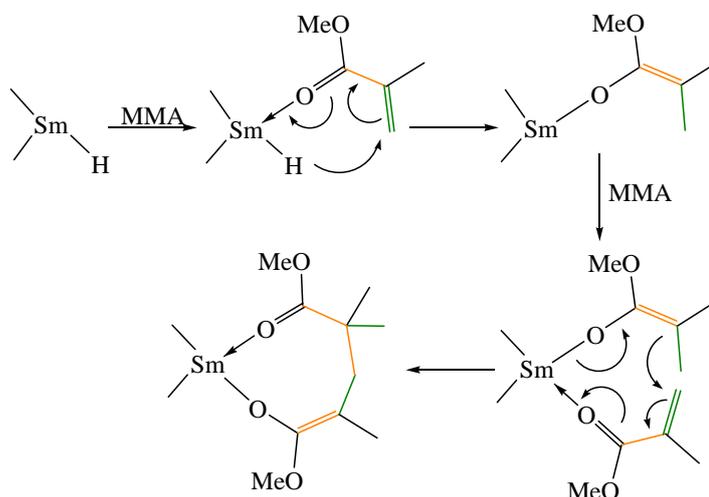
Se han descrito en la bibliografía tanto mecanismos monometálicos como bimetalicos para este tipo de polimerización. S. Collins *et al.*^[4, 34] desarrollaron un sistema que contiene un complejo neutro zirconoceno enolato y un complejo catiónico de zirconio, en el que el complejo enolato actúa como iniciador, dando lugar a una adición de Michael al doble enlace C=C terminal del monómero, coordinado a un complejo catiónico (Esquema IV.4). Durante la propagación, en este tipo de polimerización, cada paso de adición de monómero interconvierte los dos componentes organometálicos obteniendo PMMA predominantemente sindiotáctico. Esta propuesta de mecanismo bimolecular está apoyada por los resultados obtenidos con el complejo dinuclear $[\{\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Me})\}_2\text{O}]$.^[6]



Esquema IV. 4. Mecanismo GTP bimolecular activado con $B(C_6F_5)_3$

Es muy importante resaltar la influencia del cocatalizador en estos procesos, ya que se ha observado que cuando se emplean los ácidos de Lewis $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$), el rendimiento y la tacticidad del polímero resultante depende de cuál es el ácido de Lewis que se ha empleado como activador. Los primeros en observar esta influencia fueron E. Y.-X. Chen *et al.*, quienes utilizando un derivado *ansa*-zirconoceno obtuvieron PMMA isotáctico con $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador y PMMA sindiotáctico con $Al(C_6F_5)_3$ como cocatalizador. La razón que justifica estos resultados es que en el primer caso el crecimiento de la cadena se produce en el complejo de zirconio, mientras que en el segundo se produce sobre el derivado de aluminio. Sin embargo, en ambas situaciones las especies propagadoras son de tipo enolato y el mecanismo propuesto es bimolecular (Esquema IV.4 y 5).

etapa de inserción) y, a la vez, catalizador (activación de monómero) que son componentes primordiales para que se lleve a cabo la polimerización (Esquema IV.6). Utilizando este complejo se obtiene PMMA monodisperso y predominantemente sindiotáctico ($\geq 90\%$ a bajas temperaturas de polimerización). Este sistema posee la ventaja de no necesitar la adición de un ácido de Lewis.

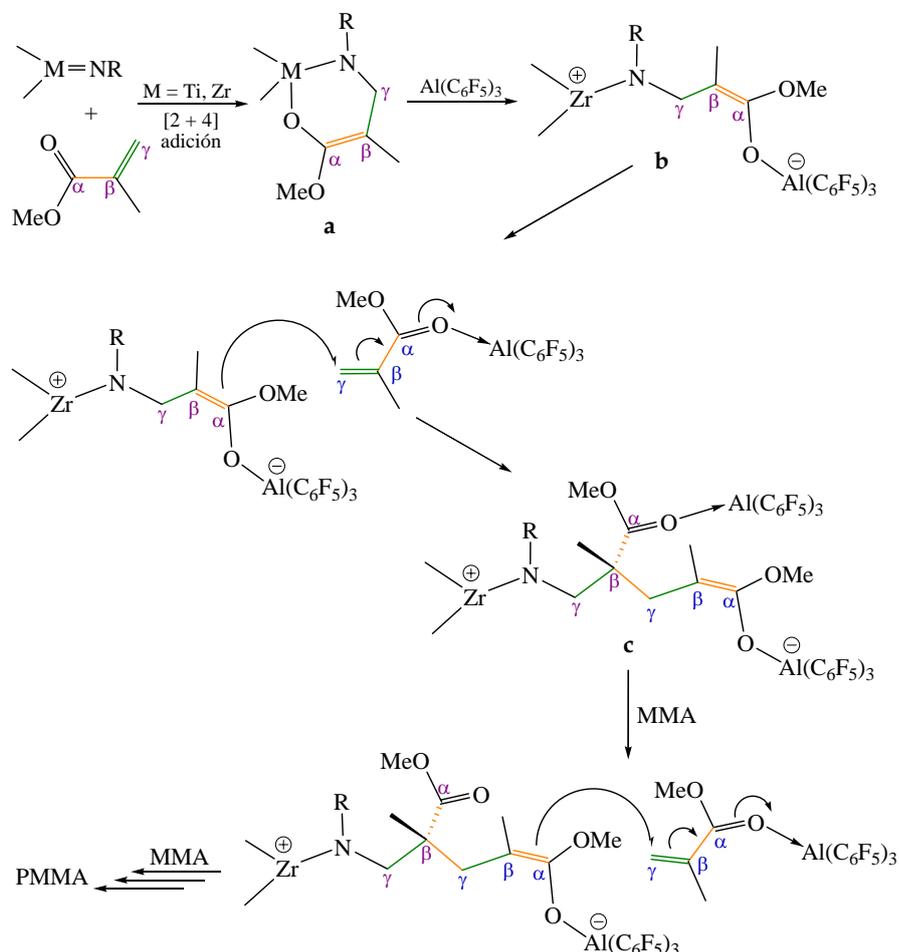


Esquema IV. 6. Mecanismo GTP monometálico mediante un complejo samaroceno

IV.1.3.2.- Polimerización por activación de un enlace metal-nitrógeno de un grupo imido

Como se ha presentado en el capítulo II, el enlace múltiple metal-nitrógeno de un grupo imido es susceptible de reaccionar con sustratos insaturados, por adición a dicho enlace. La presencia de dos dobles enlaces conjugados en el MMA abre la posibilidad de que los complejos imido sufran adiciones del tipo $[2+2]$ o $[2+4]$, generando

especies activas en la polimerización de este monómero. Recientemente, E. Y.-X Chen *et al.* demostraron que complejos metaloceno imido de metales del grupo 4 (Ti, Zr) polimerizan MMA en presencia del ácido de Lewis $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Esquema IV.7).



Esquema IV. 7. Mecanismo de polimerización de MMA mediante un complejo imido

En esta propuesta de mecanismo, el enlace metal-imido reacciona con MMA a través de una adición [2+4] generando un oxometalaciclo

(a). La ruptura del enlace M-O producida por el $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ genera una especie enolaluminato dinuclear (b). La adición intermolecular tipo Michael a esta especie de un monómero activado $\text{MMA} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ produce un polímero enolaluminato (c). La descoordinación del ácido de Lewis del grupo éster del polímero por otra molécula de MMA regenera la especie activa. De este modo, se obtiene PMMA sindiotáctico (70%-90%), independientemente de la simetría del complejo imido empleado.

IV.2.- Estudio preparativo y caracterización de polímeros

Una vez sintetizados los complejos que se incluyen en esta Memoria, nos propusimos estudiar su aplicación como catalizadores en la polimerización de MMA. De todos ellos, sólo los complejos imido sin anillo ciclopentadienilo $[\text{M}(\text{NR})\text{Bz}_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Bz}, \text{OAr}$; **10-12**, **16**) mostraron algún grado de actividad (Tablas 1 y 2). Los experimentos se realizaron bajo diversas condiciones, utilizando como cocatalizadores los ácidos de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$), en un volumen total de reacción de 4 mL, con 4.8×10^{-5} moles de precatalizador y diferentes relaciones metal/cocatalizador.

Tabla 1.- Polimerización de MMA mediante los complejos **10-12**

Exp.	Comp.	Cocat.	T_p	t	Rend	rr (%)	mr (%)	mm (%)	T_g
1	10	2 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-40	5	-	-	-	-	-
2	10	2 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0	5	3	70	21	9	nd
3	10	2 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	25	16	-	-	-	-	-
4	10	2 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	40	5	5	68	28	4	nd

5	11	2 Al(C ₆ F ₅) ₃	-40	5	37	60	34	6	118
6	11	2 B(C ₆ F ₅) ₃	-40	5	-	-	-	-	nd
7	11	2 Al(C ₆ F ₅) ₃	0	5	20	60	33	7	nd
8	11	2 Al(C ₆ F ₅) ₃	25	16	50	70	23	7	107
9	11	2 Al(C ₆ F ₅) ₃	40	16	25	63	33	4	nd
10	12	2 Al(C ₆ F ₅) ₃	25	16	15	65	31	4	92
11	12	2 Al(C ₆ F ₅) ₃	40	5	10	55	32	13	nd

condiciones: 4.8×10^{-5} moles de catalizador; 3 mL de tolueno; catalizador y activador mezclados in situ en la relación indicada.

T_p: temperatura de polimerización en °C.

t: tiempo de polimerización en horas.

Rend.: rendimiento calculado g de monomero/g polímero obtenido x 100.

Los datos de tacticidad fueron determinados por RMN-¹H; rr = sindiotáctico, mr = atáctico, mm = isotáctico.

T_g: temperatura de transición vítrea en °C. Determinada por DSC. nd: no determinada.

Los derivados tribencilo [M(NR)Bz₃] **10-12** se mostraron inactivos cuando se utilizó B(C₆F₅)₃ como cocatalizador. Esto mismo sucedió cuando se realizaron las pruebas de polimerización utilizando el complejo de tántalo **10** en combinación con el Al(C₆F₅)₃ como cocatalizador, tanto a baja temperatura (-40 °C) como a 25 °C (exp. 1 y 3), mientras que se obtuvieron trazas de polímero a 0 °C y 40 °C (exp. 2 y 4). Sin embargo, con el sistema homólogo [Nb(N^tBu)Bz₃]/Al(C₆F₅)₃ se obtuvieron rendimientos de hasta el 50 % (exp. 5 y 8), observándose que el rendimiento disminuye cuando se aumenta la temperatura (exp. 9), lo que indica que se produce más rápidamente la descomposición del sistema catalítico.

Por otra parte, cuando se combinó el complejo arilimido [Nb(NAr)Bz₃] (**12**) con el cocatalizador Al(C₆F₅)₃ se observó una pequeña actividad a 25 °C y 40 °C, pero el sistema resultó ser totalmente inactivo cuando se utilizaron bajas temperaturas. Este sistema, al igual que el

complejo **11**, mostró una disminución del rendimiento con el aumento de la temperatura (exp. 11).

En la Tabla 2, se recogen los resultados obtenidos de las pruebas de polimerización realizadas con el complejo imido ariloxo **16**. Este complejo, al contrario de los complejos imido **10-12**, sí que mostró actividad al combinarlo con $B(C_6F_5)_3$ (exp. 1 y 3) tanto a 25 °C como a 40 °C, aunque con bajos rendimientos, mientras que cuando se utilizó $Al(C_6F_5)_3$ como cocatalizador el rendimiento aún fue menor.

Todos los polímeros obtenidos en estas experiencias fueron analizados por RMN- 1H , utilizando como disolvente $CDCl_3$, resultando moderadamente sindiotácticos (60-70%).

Tabla 2.- Polimerización de MMA con el complejo **16**

Exp.	Comp.	Cocat.	T_p	t	Rend	rr (%)	mr (%)	mm (%)	T_g
1	16	2 $B(C_6F_5)_3$	25	16	14	61	32	7	108
2	16	2 $Al(C_6F_5)_3$	25	16	3	63	28	9	122
3	16	2 $B(C_6F_5)_3$	40	5	10	56	36	12	nd
4	16	2 $Al(C_6F_5)_3$	40	5	9	58	33	9	nd

condiciones: 4.8×10^{-5} moles de catalizador; 3 mL de tolueno; catalizador y activador mezclados in situ en la relación indicada.

T_p : temperatura de polimerización en °C.

t: tiempo de polimerización en horas.

Rend.: rendimiento calculado g de monomero/g polímero obtenido x 100.

Los datos de tacticidad fueron determinados por RMN- 1H ; rr = sindiotáctico, mr = atáctico, mm = isotáctico.

T_g : temperatura de transición vítrea en °C. Determinada por DSC. nd: no determinada.

En cuanto a la relación metal/cocatalizador, hay que indicar que, cuando cualquiera de estos complejos se utilizan manteniendo una relación molar 1:1 se obtiene un rendimiento notablemente inferior o nulo, en relación con el que resulta si se emplea una relación molar 1:2. Este resultado concuerda con lo descrito en la bibliografía para la polimerización de MMA utilizando $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ como cocatalizador, aunque no hay datos que lo justifiquen. Sin embargo, en el caso del complejo **16** este comportamiento se podría justificar por la necesidad de retirar el ligando THF de la esfera de coordinación del átomo de tántalo.

Finalmente, teniendo en cuenta la analogía isolobular que existe entre los ligandos imido y ciclopentadienilo (capítulo II), decidimos explorar el comportamiento en polimerización de MMA del derivado isoelectrónico e isolobular $[\text{Zr}(\text{Cp})\text{Bz}_3]$, con el que no nos consta que se hayan realizado previamente ensayos similares. De este modo, podemos comparar el comportamiento de este compuesto con los resultados obtenidos para los complejos imido $[\text{M}(\text{NR})\text{Bz}_3]$ **10-12**. Sin embargo, los ensayos realizados mostraron que para este derivado de zirconio solamente se obtuvieron trazas de polímero cuando se utilizó $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ como cocatalizador (relación 1:2) con una temperatura de polimerización de 0 °C.

Según los resultados obtenidos en estas experiencias, se podrían proponer diferentes mecanismos de polimerización cuando se emplean $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ o $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ como cocatalizador. En el caso de ser activados con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, el crecimiento de la cadena se produciría sobre el átomo de tántalo, mientras que la activación con $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se ajustaría a un mecanismo imido-enolato (Esquema IV.7), ya que los sistemas que polimerizan con $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ no lo hacen con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y viceversa. Además, en el caso particular de los complejos imido tribencilo **10-12**, la propuesta del mecanismo también justificaría la diferencia de comportamiento en polimerización respecto al complejo $[\text{Zr}(\text{Cp})\text{Bz}_3]$.

IV.3.- Bibliografía

- [1] C. Duval-Terrié, L. Lebrun, *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 443.
- [2] W. B. Farnham, W. Hertler, **1988**, *U.S. Pat.* 4,728,706.
- [3] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4908.
- [4] S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5460.
- [5] K. Kostakis, S. Mourmouris, K. Kotakis, N. Nikogeorgos, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, 43, 3305.
- [6] G. Stojcevic, H. Kim, N. J. Taylor, T. B. Marder, S. Collins, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, 43, 5523.
- [7] B. Lian, L. Toupet, J. F. Carpentier, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 4301.
- [8] M. Ferez, F. Bandermann, R. Sustmann, W. Sicking, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1196.
- [9] G. Karanikolopoulos, C. Batis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, 42, 3761.
- [10] G. Karanikolopoulos, C. Batis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2001**, 34, 4697.
- [11] T. Shiono, T. Saito, N. Saegusa, H. Hagihara, T. Ikeda, H. Deng, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1573.
- [12] A. Rodríguez-Delgado, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2005**, 38, 2587.
- [13] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4897.
- [14] E. Y. X. Chen, M. J. Cooney, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7150.
- [15] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7943.
- [16] P. A. Cameron, V. C. Gibson, A. J. Graham, *Macromolecules* **2000**, 33, 4329.
- [17] Y. X. Chen, M. V. Metz, L. T. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6287.
- [18] K. Soga, H. Deng, T. Yano, T. Shiono, *Macromolecules* **1994**, 27, 7938.
- [19] H. Deng, T. Shiono, K. Soga, *Macromolecules* **1995**, 28, 3067.
- [20] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5612.

-
- [21] J. W. Strauch, J. L. Faure, S. Bredeau, C. Wang, G. Kehr, R. Frohlich, H. Luftmann, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2089.
- [22] N. Saegusa, T. Shiono, T. Ikeda, K. Mikami, **1998**, *JP 10330391*.
- [23] J. Z. Jin, W. R. Mariott, E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2003**, *41*, 3132.
- [24] J. Z. Jin, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 13.
- [25] E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 3395.
- [26] T. R. Jensen, S. C. Yoon, A. K. Dash, L. B. Luo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14482.
- [27] A. Rodríguez-Delgado, W. R. Mariott, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3092.
- [28] H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508.
- [29] M. H. Lee, J. W. Hwang, Y. Kim, J. Kim, Y. Han, Y. Do, *Organometallics* **1999**, *18*, 5124.
- [30] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [31] W. R. Mariott, L. O. Gustafson, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3721.
- [32] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 960.
- [33] J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Organometallics*, enviada.
- [34] Y. F. Li, D. G. Ward, S. S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875.

Capítulo V

Parte experimental

V.1.- Condiciones generales de trabajo

V.2.- Técnicas estructurales y de análisis

V.3.- Descripción de las preparaciones

V.4.- Bibliografía

V.1.- Condiciones generales de trabajo

Todas las experiencias y preparaciones que se describen en esta Memoria, así como la manipulación de la mayoría de los reactivos y productos, se han llevado a cabo mediante el uso de técnica de Schlenk y línea de alto vacío-argón (tipo U-N45 suministrado por la empresa Air Liquide, con un contenido de O₂ y H₂O menor a 3 ppm). Para la manipulación y caracterización de los productos fue necesaria la utilización de una caja seca (VAC M040-2, con un contenido en O₂ y H₂O menor a 1 ppm).

Los disolventes utilizados en la síntesis se purificaron y secaron, bien por destilación sobre agentes desecantes o bien empleando un sistema de purificación de disolventes MB-SPS. En el caso de los disolventes deuterados utilizados en la caracterización por espectroscopía de RMN, primero se llevó a cabo la desgasificación mediante reiterados ciclos de congelación-descongelación-vacío y posteriormente fueron almacenados en ampollas con cierre de teflón tipo Young, sobre tamiz molecular de 4 Å previamente activado.

Los ligandos acrilato fueron purificados previamente a su utilización, eliminando el inhibidor de polimerización mediante lavados consecutivos con una disolución saturada de NaOH/H₂O (5 x 20 mL), seguido de su neutralización con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. Posteriormente se secaron con CaH₂ durante una noche, se destilaron a presión reducida y se almacenaron en atmósfera inerte a -38°C.

Las aminas utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo se secaron con sodio durante una noche y se destilaron a presión reducida antes de su utilización. Los reactivos y productos de partida utilizados se encuentran recogidos en las Tablas 1 y 2, señalando la casa

comercial que los suministra o bien la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación respectivamente.

Tabla 1.- Reactivos comerciales utilizados

Reactivo	Casa comercial	Reactivo	Casa comercial
Na	Panreac	C ₆ H ₅ NH ₂	Aldrich
Hg	Panreac	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	Aldrich
Li ⁿ Bu	Aldrich	^t BuNH ₂	Aldrich
Mg ⁿ Bu ₂	Aldrich	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	Aldrich
(C ₅ H ₆) ₂	Aldrich	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ OH	Aldrich
C ₅ Me ₄ H ₂	Aldrich	HOTf	Fluka
SiMe ₂ Cl	Aldrich	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	Aldrich
SiMe ₃ Cl	Aldrich	CH ₂ =C(Me)CO ₂ Me	Aldrich
NbCl ₅	Aldrich	CH ₂ =CHCO ₂ Me	Aldrich
TaCl ₅	Aldrich	(Me) ₂ C=CHCOMe	Aldrich
NaOSiMe ₃	Aldrich	MgCl(CH ₂ Ph)	Aldrich
		CO (gas)	SEO

Tabla 2.- Productos de partida no disponibles comercialmente

Reactivo	Referencia
Na(C ₅ H ₅)	[1]
[Nb(η ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Cl)Cl ₄]	[2]
[Nb(η ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₃)Cl ₄]	[3]
B(C ₆ F ₅) ₃	[4, 5]
Al(C ₆ F ₅) ₃	[6]
[Mg(C ₆ H ₅ N)(THF)] ₆	[7]
[Ta(N ^t Bu)Cl ₃ (py) ₂]	[8]
[Ta(N2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃)Cl ₃ (py) ₂]	[9]
^t BuNHLi	[10]
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ NHLi	[11]

V.2.- Técnicas estructurales y de análisis

V.2.1.- Análisis elemental de C, H y N

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos descritos en esta Memoria fueron realizados en la Universidad de Alcalá, utilizando un microanalizador Perkin-Elmer 240C. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte (en el interior de una caja seca) pesando el producto en cápsulas de estaño cilíndricas de 7x3 mm.

Los resultados experimentales obtenidos para los nuevos complejos aparecen al final de su descripción preparativa. Para algunos complejos no fue posible obtener datos de análisis adecuados, debido a su inestabilidad, como es el caso de los complejos iónicos.

V.2.2.- Espectroscopía de RMN

Los espectros monodimensionales de RMN- ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{13}C - ^1H y ^{19}F y bidimensionales gHSQC y gHMBC fueron realizados a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian Unity FT-300 (300.13 MHz para ^1H , 75.47 MHz para ^{13}C y 288.31 MHz para ^{19}F) o Bruker 400 (400.13 MHz para ^1H , 100.60 MHz para ^{13}C y 376.70 MHz para ^{19}F). Los desplazamientos químicos en ppm (δ) se han determinado respecto a la señal de TMS para el caso de ^1H y ^{13}C , tomando como referencia interna los protones residuales (RMN- ^1H) y señales de carbono (RMN- ^{13}C) del disolvente deuterado utilizado: C_6D_6 , $\delta_{\text{H}} = 7.15$; $\delta_{\text{C}} = 128.0$; CDCl_3 , $\delta_{\text{H}} = 7.24$; $\delta_{\text{C}} = 77.0$.

V.2.3.- Espectroscopía Infrarroja

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 883 y Spectrum 2000 en un rango de 4000-200 cm^{-1} y entre 4000-300 cm^{-1} respectivamente. Las muestras de los productos sólidos se prepararon en pastillas con KBr y en el caso de los aceites fueron emulsionados en Nujol (previamente secado con sodio) y soportados sobre ventanas de CsI. El Nujol/CsI da lugar a bandas de absorción que aparecen a 2940-2840 (mf), 1490 (mf), 1375 (f) cm^{-1} .

V.2.4.- Calorimetría diferencial de barrido

Las temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros obtenidos en esta Memoria fueron determinadas en un calorímetro Perkin Elmer DSC6 en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Alcalá. Para ello, se introdujeron de 8 á 10 mg del polímero de interés en una cápsula de aluminio.

V.2.5.- Difracción de rayos X

La resolución estructural de los complejos que pudieron ser analizados por esta técnica (5, 6, 11, 27, 28, 32, 39), se realizaron en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta E. G. Mosquera, utilizando un equipo Enraf-Nonius CAD-4. La discusión y recopilación de los principales datos de distancias y ángulos de enlace, así como los diagramas ortep de cada complejo, se incluyen en el Capítulo correspondiente a su discusión. A continuación se presentan los principales datos cristalográficos para cada una de las estructuras resueltas.

Tabla 3.- Datos cristalográficos de los complejos 5 y 6.

Datos	Complejo 5	Complejo 6
Fórmula molecular	C ₂₃ H ₂₈ ClN ₂ NbSi	C ₃₁ H ₃₈ N ₃ NbSi
Peso molecular	488.92	573.64
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	P21/n	P-1
α	90.0	88.3
β	92.6	85.3
γ	90.0	65.0
Dimensiones de la celdilla		
a Å	8.3381(5)	10.043(4)
b Å	21.5969(15)	10.431(2)
c Å	12.7514(11)	15.363(7)
V Å ³	2294.0(3)	1454.3(9)
Z	4	2
Reflexiones recogidas/únicas	19118/5271	11475/6579
	[R(int) = 0.0688]	[R(int) = 0.0494]
Gof	1.011	1.021
D calculada (g/cm ³)	1.416	1.310
F(000)	1008	600
R	0.0668	0.0822
R [I>2sigma(I)]	0.0388	0.0483
Diferencia entre pico-agujero	0.513 y -0.453	0.561 y -0.584

Tabla 4.- Datos cristalográficos del complejo **11**

Datos	Complejo 11
Fórmula molecular	C ₂₅ H ₃₀ NNb
Peso molecular	437.41
Sistema cristalino	trigonal
Grupo espacial	P31/c
α	90.0
β	90.0
γ	120.0
Dimensiones de la celdilla	
a Å	11.2683(10)
b Å	11.2683(10)
c Å	10.2514(11)
V Å ³	1127.28(19)
Z	2
Reflexiones	
Recogidas/únicas	24017/1724 [R(int) = 0.1451]
Gof	0.963
D calculada (g/cm ³)	1.289
F(000)	456
R	0.0525
R [I>2sigma(I)]	0.0337
Diferencia entre pico-agujero	0.256 y -0.279

Tabla 5.- Datos cristalográficos de los complejos 27 y 28.

Datos	Complejo 27	Complejo 28
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₂ NbO ₂	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₃ NbO ₂ Si
Peso molecular	385.12	423.63
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P21/n
α°	90	90
β°	127.22(3)	90.055(8)
γ°	90	90
Dimensiones de la celdilla		
a Å	34.914(7)	6.6776(10)
b Å	8.3580(17)	22.523(2)
c Å	27.070(5)	10.8035(11)
V Å ³	6290(2)	1624.9(3)
Z	16	4
Reflexiones recogidas/únicas	68702/7217	11408/3671
	[R(int) = 0.1912]	[R(int) = 0.0761]
Gof	1.205	1.027
D calculada (g/cm ³)	1.627	1.732
F(000)	3136	856
R	0.1314	0.0533
R [I>2sigma(I)]	0.0747	0.0381
Diferencia entre pico-agujero	0.881 y -0.973	0.608 y -0.637

Tabla 6.- Datos cristalográficos del complejo 32.

Datos	Complejo 32
Fórmula molecular	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₃ NbOSi
Peso molecular	419.64
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
α	90
β	98.3030(13)
γ	90
Dimensiones de la celdilla	
a Å	7.1060(12)
b Å	11.471(2)
c Å	22.148(3)
V Å ³	1786.4(5)
Z	4
Reflexiones recogidas/únicas	29101/4110 [R(int) = 0.1320]
Gof	0.976
D calculada (g/cm ³)	1.560
F(000)	848
R	0.1005
R [I>2sigma(I)]	0.0469
Diferencia entre pico-agujero	0.538 y -0.815

Tabla 7.- Datos cristalográficos del complejo 39.

Datos	Complejo 39
Fórmula molecular	$C_{20}H_{26}Cl_4Nb_2O_4Si_2$
Peso molecular	714.20
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
α	80.031(11)
β	81.956(12)
γ	79.204(8)
Dimensiones de la celdilla	
a Å	6.9633(8)
b Å	9.8648(13)
c Å	10.6684(17)
V Å ³	704.60(17)
Z	2
Reflexiones recogidas/únicas	6045/3218 [R(int) = 0.0260]
Gof	1.052
D calculada (g/cm ³)	1.683
F(000)	356
R	0.0384
R [I>2sigma(I)]	0.0295
Diferencia entre pico-agujero	0.702 y -0.938

V.2.6.- Descripción de las pruebas de polimerización

Todos los ensayos de polimerización y preparación de disoluciones se han realizado bajo atmósfera inerte, realizándose la manipulación de los precursores en la caja seca, mientras que los polímeros obtenidos han sido manipulados al aire.

Las pruebas de polimerización realizadas con los compuestos sintetizados en este trabajo de investigación se desarrollaron siguiendo una misma metodología, que consiste en pesar dentro de una caja seca, en una ampolla provista de válvula de teflón, la cantidad correspondiente del complejo neutro (4.8×10^{-5} moles) y el cocatalizador a utilizar. Fuera de la caja seca se ajusta la temperatura de polimerización y utilizando la técnica de Schlenk se adicionan 3 mL de tolueno y 1 mL (9.35 mmol) de MMA, a la ampolla que contiene el catalizador y el cocatalizador. Pasado el tiempo de polimerización el proceso se detiene por adición de 2 mL de una mezcla de MeOH/HCl al 5 %. El producto polimérico es precipitado en 50 mL de metanol, filtrado y lavado varias veces con metanol. Finalmente, el polímero es secado a presión reducida en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C durante 16 horas.

V.3.- Descripción de las preparaciones

[Nb(η^5 -C₅Me₄H)Cl₄]

Sobre una suspensión de 4.00 g (14.80 mmol) de NbCl₅, en una mezcla de tolueno/diclorometano en relación 2:1 (150 mL) se añaden 2.88 g (14.80 mmol) del compuesto C₅Me₄H(SiMe₃) disuelto en 20 mL de tolueno y se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 30 mL y se enfría a -38°C durante una noche,

precipitando de esta forma el complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}_4]$ como un sólido cristalino de color rojo (2.26 g, 43 %).

Análisis elemental (%) $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NbCl}_4$; Calcd.: C, 30.37; H, 3.68. Exp.: C, 31.05; H, 3.95.

$[(\text{THF})\text{Mg}(\text{NAr})]_6$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (1a)

A una disolución de 5.00g (41.25 mmol) de 2,6-ArNH₂, en 40 mL de THF, se añaden gota a gota y a temperatura ambiente 41.2 mL (41.25 mmol) de MgBu₂ (1.0 M en heptano). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 18 horas provista de un borboteador para evacuar el butano desprendido. El precipitado blanco obtenido correspondiente al complejo **1a** es separado de la disolución por filtración con celite. El sólido se seca a vacío y la disolución filtrada es concentrada y enfriada a -38 °C durante 24 h para favorecer la precipitación del resto del producto (8.45 g, 95 %).

Análisis elemental (%) $\text{C}_{72}\text{H}_{102}\text{Mg}_6\text{N}_6\text{O}_6$ Calc.: C, 66.86; H, 7.95; N, 6.50. Exp.: C, 67.02; H, 8.01; N, 6.47.

$[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2(\text{NAr})]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (2) y Ph (3)

Los complejos **2** y **3** se prepararon siguiendo un mismo procedimiento, que consiste en: mezclar en estado sólido, dentro de la caja seca, los compuestos $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (1.0 g, 2.54 mmol) y $[(\text{THF})\text{Mg}(\text{NAr})]_6$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (**1a**) (0.54 g, 0.42 mmol) en el caso de **2** y $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (1.0 g, 2.54 mmol) y $[(\text{THF})\text{Mg}(\text{NPh})]_6$ (**1b**) (0.47 g, 0.42 mmol) para el complejo **3**. Después se adicionan a temperatura ambiente 50 mL de éter etílico. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 3 horas, tiempo durante el cual la disolución se torna roja oscura. Pasado el tiempo de reacción se

adicionan 10 mL de hexano para favorecer la precipitación de la sal de magnesio formada, separada posteriormente mediante filtración con celite. La disolución filtrada se evapora a presión reducida hasta llevarla a sequedad, obteniendo así con un 90 % de rendimiento los complejos **2** (1.00 g) y **3** (0.94 g) como aceites de color rojo y anaranjado oscuro respectivamente, después de lavar con hexano.

Análisis elemental (%) $C_{15}H_{19}Cl_3NNbSi$ (**2**): Calcd.: C, 40.88; H, 4.35; N, 3.18. Exp.: C, 41.09; H, 4.45; N, 3.12.

Análisis elemental (%) $C_{13}H_{15}Cl_3NNbSi$ (**3**): Calcd.: C, 37.84; H, 3.66; N, 3.39. Exp.: C, 37.12; H, 3.49; N, 3.46.

$[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2(NBz)]$ (**4**)

Una disolución de 30 mL de CH_2Cl_2 de la amina monosililada $BzNHSiMe_3$ (0.96 g, 5.35 mmol) fue adicionada sobre el complejo tetracloruro $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ disuelto en 40 mL de CH_2Cl_2 (1.05 g, 2.67 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 8 horas a temperatura ambiente. Se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 20 mL y posteriormente se adicionan 10 mL de hexano, se filtra con celite y el filtrado es enfriado a $-38^\circ C$, obteniendo así **4** con un 79% (0.90 g) de rendimiento, como un sólido cristalino amarillo.

Análisis elemental (%) $C_{14}H_{17}Cl_3NNbSi$ (**4**): Calcd.: C, 39.41; H, 4.02; N, 3.28. Exp.: C, 40.05; H, 4.31; N, 3.18.

$[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\eta^1-NAr)Cl(NAr)]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (**5**)

Sobre una disolución del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2(NAr)]$ (**2**) (1.06 g, 2.40 mmol), en 30 mL de éter etílico, se adiciona gota a gota la amida de litio $ArNHLi$ (0.91 g, 7.21 mmol) disuelta en 30 mL de éter etílico. La mezcla se mantiene con agitación a temperatura ambiente

durante 16 horas. Posteriormente se adicionan 30 mL de hexano, se separan las sales precipitadas por filtración con celite y la disolución de color marrón se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 30 mL. Después de 24 h a -38°C precipita el complejo 5 como un sólido cristalino de color amarillo (0.70 g, 60 %).

Análisis elemental (%) $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{NbSi}$ (5): Calcd.: C, 56.50; H, 5.77; N, 5.63. Exp.: C, 55.79; H, 5.23; N, 5.59.

$[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-NAr})(\text{NHAr})(\text{NAr})]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (6)

La preparación del complejo 6 se realiza siguiendo el mismo método que para el complejo 5, variando solo la relación estequiométrica de los reactivos, 0.80g (1.81 mmol) del complejo (2) disuelto en 30 mL de éter etílico y 1.15 g (9.07 mmol) de la amida de litio ArNHLi disuelta en 50 mL de éter etílico. Después de 16 horas de reacción la mezcla se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 30 mL, se adiciona hexano (20 mL) y las sales de litio precipitadas se separan por filtración. A continuación se lleva a sequedad la disolución y se obtiene el complejo 6 como un aceite de color amarillo, que fue recrystalizado con una mezcla de éter etílico/hexano a -38°C (0.62 g, 60 %).

Análisis elemental (%) $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{NbSi}$ (6): Calcd.: C, 64.91; H, 6.68; N, 7.32. Exp.: C, 64.97; H, 6.79; N, 7.19.

$[\{\text{NbCl}_2(\text{NAr})\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)\}]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (7)

Sobre una disolución del complejo imido 2 (1.06 g, 2.40 mmol), en 60 mL de tolueno, se adicionan a temperatura ambiente 0.33 mL (2.40 mmol) de NEt_3 y 21.70 μL (1.20 mmol) de agua destilada. La mezcla se agita durante 24 horas, después de las cuales la disolución es filtrada y

evaporada a sequedad, obteniendo así el complejo **7** como un sólido de color marrón (0.52 g, 30 %).

Análisis elemental (%) $C_{30}H_{38}Cl_4N_2Nb_2OSi_2$ (**7**): Calcd.: C, 43.60; H, 4.63; N, 3.39. Exp.: C, 42.91; H, 4.29; N, 3.05.

[[NbCl₂(NPh)]₂{(η⁵-C₅H₄)₂(Me₂SiOSiMe₂)}] (8**)**

El complejo **8** fue preparado siguiendo la metodología utilizada para el complejo **7**, utilizando las siguientes cantidades: 1.00 g, (2.42 mmol) del complejo imido [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂(NPh)] (**3**), 0.34 mL (2.42 mmol) de NEt₃ y 21.81 μL, (1.21 mmol) de agua destilada. Se obtuvo **8** como un sólido de color marrón (0.56 g, 30 %).

Análisis elemental (%) $C_{26}H_{30}Cl_4N_2Nb_2OSi_2$ (**8**): Calcd.: C, 40.54; H, 3.93; N, 3.64. Exp.: C, 39.88; H, 3.81; N, 3.47.

[[NbCl₂(NBz)]₂{(η⁵-C₅H₄)₂(Me₂SiOSiMe₂)}] (9**)**

Siguiendo la misma metodología que para la síntesis de los complejos **7** y **8**, el complejo **9** fue preparado utilizando las siguientes cantidades: 0.91 g (2.13 mmol) de [Nb{η⁵-C₅H₄(SiMe₂Cl)}Cl₂(NBz)] (**4**) disuelto en 70 mL de tolueno; 0.30 mL (2.13 mmol) de NEt₃; 19.19 μL (1.06 mmol) de agua destilada. Se obtuvo **9** como un aceite amarillo (0.40 g, 30 %).

Análisis elemental (%) $C_{28}H_{34}Cl_4N_2Nb_2OSi_2$ (**9**): Calcd.: C, 43.66; H, 4.45; N, 3.64. Exp.: C, 45.10; H, 5.97; N, 3.77.

[Ta(N^tBu)Bz₃] (10**)**

Sobre una disolución del complejo tricloruro [Ta(N^tBu)Cl₃(py)₂] (1.00 g, 1.93 mmol) en 20 mL de éter etílico, se adicionan a -78°C 2.90 mL

(5.80 mmol) de BzMgCl (2M en THF). Terminada la adición, se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se mantiene con agitación por 16 horas. Pasado este tiempo, la suspensión amarilla se filtra para separar las sales de magnesio formadas. La disolución se evapora a presión reducida, obteniendo **10** como un sólido amarillo que se recrystaliza en hexano (0.81 g, 80 %).

Análisis elemental (%) C₂₅H₃₀NTa (**10**): Calcd.: C, 57.14; H, 5.75; N, 2.67. Exp.: (%): C, 57.02; H, 5.63; N, 2.64. %

[Nb(N^tBu)Bz₃] (**11**)

Siguiendo la misma metodología empleada en la síntesis del complejo **10**, se utilizaron las siguientes cantidades: 1.00 g (2.33 mmol) del complejo tioruro [Nb(N^tBu)Cl₃(py)₂] disuelto en 20 mL de éter etílico y 3.50 mL (6.99 mmol) de BzMgCl (2M en THF). El complejo **11** es obtenido como un sólido amarillo después de su recrystalización en hexano a -38°C (0.81 g, 80 %).

Análisis elemental (%) C₂₅H₃₀NNb (**11**): Calcd.: C, 68.65; H, 6.91; N, 3.20. Exp.: C, 68.50; H, 6.87; N, 3.20. %

[Nb(NAr)Bz₃] (Ar = 2,6-ⁱPrC₆H₃) (**12**)

El complejo **12** fue preparado y aislado siguiendo la misma metodología empleada en la síntesis de los complejos **10** y **11** utilizando las siguientes cantidades: 1.00 g (1.86 mmol) del complejo tioruro [Nb(NAr)Cl₃(py)₂] disuelto en 20 mL de éter etílico y 2.77 mL (5.54 mmol) de BzMgCl (2M en THF). El complejo **12** se obtuvo como un sólido marrón por recrystalización en hexano a -38°C (0.81 g, 80 %).

Análisis elemental (%) C₃₃H₃₈NNb (**12**): Calcd.: C, 73.19; H, 7.07; N, 2.59. Exp.: C, 73.25; H, 7.14; N, 2.53.

[Ta(N^tBu)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-ⁱPrC₆H₃) (13)

Sobre una disolución del complejo [Ta(N^tBu)Cl₃(py)₂] (1.00 g, 1.93 mmol) en éter etílico/THF (15:5 mL) se adiciona a temperatura ambiente una disolución de la sal LiOAr·THF (0.50 g, 1.93 mmol) en éter etílico/THF (20:10 mL). Después de 16 horas de reacción se separa por filtración con celite, la disolución se evapora a sequedad y el sólido obtenido se lava con hexano (3 x 15 mL), obteniendo **13** como un sólido amarillo (1.01 g, 80%).

Análisis elemental (%) C₂₆H₃₆N₃TaCl₂O (**13**): Calcd.: C, 47.43; H, 5.51; N, 6.38. Exp.: C, 47.20; H, 5.46; N, 6.39.

[Nb(N^tBu)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-ⁱPrC₆H₃) (14)

Siguiendo la misma metodología utilizada en la síntesis del complejo **13** se emplearon las siguientes cantidades: 1.00 g (2.33 mmol) del complejo [Nb(N^tBu)Cl₃(py)₂] disuelto en 20 mL 2:1 de éter etílico/THF y 0.60 g (2.33 mmol) de la sal LiOAr·THF disuelta en 30 mL 2:1 de éter etílico/THF obteniendo **14** como un sólido amarillo (1.06 g, 80 %).

Análisis elemental (%) C₂₆H₃₆N₃NbCl₂O (**13**): Calcd.: C, 54.75; H, 6.36; N, 7.37. Exp.: C, 55.12; H, 6.50; N, 7.42.

[Nb(NAr)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-ⁱPrC₆H₃) (15)

Este complejo se prepara siguiendo la misma metodología utilizada en la síntesis de los complejos **13** y **14**, empleando las siguientes cantidades: 1.00 g, (1.88 mmol) del complejo [Nb(NAr)Cl₃(py)₂] (Ar = 2,6-ⁱPrC₆H₃) disuelto en 20 mL 2:1 de éter etílico/THF y 0.50 g (1.88 mmol) de la sal LiOAr·THF disuelta en 30 mL 2:1 de éter etílico/THF, obteniéndose **15** como un sólido de color amarillo (1.01 g, 80 %).

Análisis elemental (%) $C_{34}H_{44}N_3NbCl_2O$ (**13**): Calcd.: C, 60.54; H, 6.57; N, 6.23. Exp.: C, 60.22; H, 6.50; N, 6.20.

[TaBz₂(N^tBu)(OAr)THF] (Ar = 2,6-*i*-PrC₆H₃) (16**)**

Sobre un Schlenk que contiene 0.40 g (0.60 mmol) del complejo [Ta(N^tBu)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-*i*-PrC₆H₃) (**13**) disuelto en 30 mL de éter etílico, se adicionan a -78°C 0.61 mL (1.21 mmol) de BzMgCl (2 M en THF). La mezcla de reacción se deja que alcance temperatura ambiente y se mantiene con agitación durante 16 horas. Posteriormente se adiciona hexano (10 mL) y la disolución de color amarillo se filtra y evapora a presión reducida, hasta llevar a sequedad, resultando un sólido color amarillo que después de lavado con hexano (2 x 10 mL) se identifica como **16** (0.12 g, 30 %).

Análisis elemental (%) $C_{34}H_{48}NTaO_2$ (**16**): Calcd.: C, 59.75; H, 7.08; N, 2.05. Exp.: C, 60.02; H, 7.42; N, 2.09.

[TaBz₂(NAr)(OAr)THF] (Ar = 2,6-*i*-PrC₆H₃) (17**)**

El complejo **17** se prepara siguiendo el mismo procedimiento utilizando en la síntesis del complejo **16**, empleando las siguientes cantidades: 0.40 g (0.52 mmol) del complejo [Ta(NAr)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-*i*-PrC₆H₃) disuelto en 30 mL de éter etílico y 0.52 mL (1.04 mmol) de BzMgCl (2 M en THF). Se obtuvo **17** como un sólido naranja (0.08 g, 20%).

Análisis elemental (%) $C_{42}H_{56}NTaO_2$ (**17**): Calcd.: C, 64.03; H, 7.16; N, 1.78. Exp.: C, 63.70; H, 7.07; N, 1.65.

[NbBz₂(N^tBu)(OAr)THF] (Ar = 2,6-*i*PrC₆H₃) (18)

El complejo **18** se prepara siguiendo el mismo procedimiento que para los complejos **16** y **17**, utilizando las siguientes cantidades: 0.40 g (0.70 mmol) del complejo [Nb(N^tBu)(OAr)Cl₂(py)₂] (Ar = 2,6-*i*PrC₆H₃) disuelto en 30 mL de éter etílico y 0.70 mL (1.40 mmol) de BzMgCl (2 M en THF), obteniéndose **18** como un sólido amarillo (0.12 g, 30%).

Análisis elemental (%) C₃₄H₄₈NNbO₂ (**18**): Calcd.: C, 68.56; H, 8.12; N, 2.35. Exp.: C, 68.70; H, 8.20; N, 2.32.

[MBz₂(N^tBu){η⁶-C₆H₅CH₂E(C₆F₅)₃}] (M = Ta; E= B (19), Al (20). M = Nb; E= B (21), Al (22))

Las especies zwitteriónicas **19-22** se preparan siguiendo un mismo procedimiento, que consiste en pesar dentro de la caja seca los complejos tribencilo de partida **10** y **11**, en un tubo de RMN provisto de una llave de teflón tipo Young, que después de ser disueltos en C₆D₆ y confirmada su estructuración por espectroscopía de RMN, se tratan con el ácido de Lewis correspondiente (E(C₆F₅)₃; E = B, Al). Por espectroscopia de RMN se observa la transformación cuantitativa de los productos de partida en los correspondientes complejos **19-22**. Cantidades empleadas:

Complejo **19**: 0.015 g (0.028 mmol) del complejo **10**; 0.014 g (0.028 mmol) del ácido de Lewis B(C₆F₅)₃.

Complejo **20**: 0.015 g (0.028 mmol) del complejo **10**; 0.016 g (0.028 mmol) del ácido de Lewis Al(C₆F₅)₃.

Complejo **21**: 0.015 g (0.034 mmol) del complejo **11**; 0.017 g (0.034 mmol) del ácido de Lewis B(C₆F₅)₃.

Complejo **22**: 0.015 g (0.034 mmol) del complejo **11**; 0.020 g (0.034 mmol) del ácido de Lewis Al(C₆F₅)₃.

[TaBz₂(N^tBu)(OAr)] (Ar = 2,6-*i*PrC₆H₃) (23)

A una disolución del complejo **16** (0.015 g, 0.022 mmol) en C₆D₆ contenida en un tubo de RMN con cierre de teflón, se le adiciona un equivalente del ácido de Lewis Al(C₆F₅)₃ (0.012 g, 0.022 mmol). Se introduce el tubo en el equipo de RMN y a continuación se registra el espectro de la muestra.

[TaBz(N^tBu)(OAr)(THF)][η⁶-C₆H₅CH₂B(C₆F₅)₃] (Ar = 2,6-*i*PrC₆H₃) (24)

A una disolución del complejo **16** (0.015 g, 0.022 mmol) en C₆D₆, contenida en un tubo de RMN con cierre de teflón, se le adiciona un equivalente del ácido de Lewis B(C₆F₅)₃ (0.011 g, 0.022 mmol). Precipita un aceite que tras decantar la disolución se redisuelve en BrC₆D₅, observando por espectroscopia de RMN la formación del complejo **24**.

[TaBz(N^tBu)(OAr){η⁶-C₆H₅CH₂Al(C₆F₅)₃}] (Ar = 2,6-*i*PrC₆H₃) (25)

En el tubo que contiene la disolución en C₆D₆ del complejo **23**, se adiciona a temperatura ambiente, dentro de la caja seca, un equivalente más del ácido de Lewis Al(C₆F₅)₃ (0.012 g, 0.022 mmol). Se introduce el tubo en el equipo de RMN y a continuación se registra el espectro de la muestra.

[TaBz(N^tBu)(OAr){η⁶-C₆H₅CH₂B(C₆F₅)₃}] (Ar = 2,6-*i*PrC₆H₃) (26)

A una disolución del complejo **16** (0.015 g, 0.022 mmol) en C₆D₆, contenida en un tubo de RMN con cierre de teflón, se le adicionan dos equivalentes del ácido de Lewis B(C₆F₅)₃ (0.022 g, 0.044 mmol). A

continuación se registra el espectro de RMN de la muestra observando la formación cualitativa de 26.

$[\text{NbCp}'\text{Cl}_2(\text{L})]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$; $\text{L} = \text{MMA}$ (27). $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$; $\text{L} = \text{MMA}$ (29), MA (31). $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{C}$; $\text{L} = \text{MMA}$ (28), MA (30), MO (32)

Los complejos 27-32, se prepararon utilizando una misma metodología de síntesis, como se describe a continuación:

Sobre 2 equivalentes de amalgama líquida Na/Hg al 10% se añade una disolución de 1 equivalente del correspondiente complejo $[\text{Nb}(\text{Cp}')\text{Cl}_4]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$) disuelto en tolueno (30 mL) y 1/2 equivalentes del ligando acrilato (MMA, MA) o cetona conjugada (MO). La mezcla de reacción se agita durante 18 horas a temperatura ambiente. A continuación la suspensión se decanta y se filtra con celite. La disolución obtenida se concentra hasta aprox. la mitad de su volumen inicial y se enfría a -38°C , obteniéndose los complejos oxometalaciclo correspondientes.

▪ **Derivados del MMA 27-29**

Cantidades:

Complejo 27: 1.00 g (2.81 mmol) del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}_4]$; 0.36 mL (3.37 mmol) del ligando MMA; 0.130 g (5.62 mmol) de sodio (Na/Hg). Obteniendo 27 como un sólido color verde (0.92 g, 85%).

Análisis elemental (%) $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NbCl}_2\text{O}_2$ Calcd.: C, 43.66; H, 5.50. Exp.: C, 43.90; H, 5.79.

Complejo 28: 1.00 g (2.55 mmol) del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$; 0.33 mL (3.06 mmol) del ligando MMA; 0.117 g (5.10 mmol) de sodio (Na/Hg), para obtener 28 como un sólido de color marrón (0.85 g, 85%).

Análisis elemental (%) $C_{12}H_{18}NbCl_3O_2$ Calcd.: C, 36.62; H, 4.61.
Exp.: C, 37.10; H, 4.92.

Complejo **29**: 1.00 g (2.68 mmol) del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_4]$; 0.34 mL (3.22 mmol) del ligando MMA; 0.123 g (5.37 mmol) de sodio (Na/Hg), para obtener **29** como un sólido de color marrón (0.85 g, 85%).

Análisis elemental (%) $C_{13}H_{21}NbCl_2O_2$ Calcd.: C, 41.85; H, 5.67.
Exp.: C, 42.02; H, 5.83.

▪ Derivados del MA 30-31

Cantidades:

Complejo **30**: 1.00 g (2.55 mmol) del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$; 0.27 mL (3.06 mmol) del ligando MA; 0.117 g (5.10 mmol) de sodio (Na/Hg), para obtener **30** como un sólido color marrón (0.82 g, 85%).

Análisis elemental (%) $C_{11}H_{16}NbCl_3O_2$ Calcd.: C, 34.81; H, 4.25.
Exp.: C, 34.76; H, 4.29.

Complejo **31**: 1.00 g (2.68 mmol) del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_4]$; 0.29 mL (3.22 mmol) del ligando MA; 0.123 g (5.37 mmol) de sodio (Na/Hg), para obtener **31** como un sólido de color color marrón (0.88 g, 85%).

Análisis elemental (%) $C_{12}H_{19}NbCl_2O_2$ Calcd.: C, 40.14; H, 5.33.
Exp.: C, 40.21; H, 5.42.

▪ Derivado del MO 32

Cantidades:

Complejo **32**: 1.00 g (2.55 mmol) del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$; 0.35 mL (3.06 mmol) del ligando MO; 0.117 g (5.10 mmol) de sodio (Na/Hg), para obtener **32** como un sólido de color marrón (0.10 g, 10 %).

Análisis elemental (%) $C_{13}H_{20}NbCl_3O$ Calcd.: C, 39.88; H, 5.15.
Exp.: C, 42.21; H, 6.43.

$[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)(CH_2-CH_2-COOMe)(OTf)Cl]$ (33)

A una disolución en C_6D_6 del complejo **31** (0.015 g, 0.039 mmol), contenida en un tubo de RMN con cierre de teflón, se le adiciona un equivalente de HOTf (3.43 μ L, 0.039 mmol). Se introduce el tubo en el equipo de RMN y a continuación se registra el espectro de la muestra.

$[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3X)\{MA-E(C_6F_5)_3\}]$ (X = Cl; E = Al (34), E = B (35)), (X = Me; E = Al (36), E = B (37))

Los complejos metalaciclopropano **34-37** se prepararon siguiendo un mismo procedimiento:

Se pesan dentro de la caja seca los complejos de partida correspondientes para cada caso (**30** y **31**) en un tubo de RMN provisto de una llave de teflón tipo Young. Después de disolver en C_6D_6 y adicionar el ácido de Lewis ($E(C_6F_5)_3$; E = B, Al). Se registra la evolución de la reacción por espectroscopía de RMN.

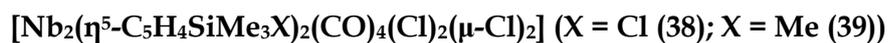
Cantidades:

Complejo **34**: 0.015 g (0.036 mmol) del complejo **30**; 0.021 g (0.036 mmol) del ácido de Lewis $Al(C_6F_5)_3$.

Complejo **35**: 0.015 g (0.036 mmol) del complejo **30**; 0.018 g (0.036 mmol) del ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$.

Complejo **36**: 0.015 g (0.039 mmol) del complejo **31**; 0.022 g (0.039 mmol) del ácido de Lewis $Al(C_6F_5)_3$.

Complejo **37**: 0.015 g (0.039 mmol) del complejo **31**; 0.020 g (0.039 mmol) del ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$.



Una disolución en C_6D_6 de uno de los complejos oxometalaciclo (28-31) contenida en un tubo de RMN valvulado con llave de teflón tipo Young se somete a presión reducida para eliminar la atmósfera de argón, y se satura con CO. Se introduce el tubo en el equipo de RMN y a continuación se registra el espectro de la muestra, observando la formación de los compuestos MMA y MA descoordinados y la formación cuantitativa de los complejos 38 y 39 respectivamente. La cristalización del complejo 39, se realizó por adición de 1 mL de hexano al tubo de RMN que lo contenía.

Cantidades:

Complejo 28: 0.012 g (0.028 mmol)

Complejo 29: 0.012 g (0.030 mmol)

Complejo 30: 0.012 g (0.029 mmol)

Complejo 31: 0.012 g (0.031 mmol)

V.4- Bibliografía

- [1] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877.
- [2] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, 17, 1144.
- [3] A. M. Andreu, F. A. Jalon, A. Otero, P. Royo, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1987**, 953.
- [4] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 461.
- [5] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- [6] C. H. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, K. H. Kim, B. Y. Lee, J. S. Oh, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, 132, 231.
- [7] W. J. Grigsby, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 173.
- [8] A. V. Korolev, A. L. Rheingold, D. S. Williams, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2647.
- [9] Y. W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3860.
- [11] Rendimiento cuantitativo por reacción de NH₂Ar y LiⁿBu

Conclusiones

Conclusiones

1.- Los ligandos imido [NAr] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, Ph) se han transferido con éxito al complejo (clorosilil)ciclopentadienilo de niobio [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄] siguiendo un nuevo método de síntesis basado en el uso de compuestos arilimido de magnesio [Mg(NAr)(THF)]₆ (**1**), como agentes de metátesis. El derivado magnesiano con el grupo N(2,6-Me₂C₆H₃) se aisló mediante reacción de la amina H₂NAr (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) con [MgBu₂]. Sin embargo, esta reacción no es viable para aislar el análogo derivado bencilmagnesiano, por lo que la transferencia del ligando bencilimido se realizó utilizando el derivado sililado Me₃SiNHBz.

2.- La reacción del complejo imido [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂(NAr)] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (**2**) con un exceso de la amida de litio LiNHAr permite obtener los complejos (silil-η-amido)ciclopentadienilo [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂-η¹-NAr)X(NAr)] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃; X = Cl (**5**), y NHAr (**6**)). La presencia del grupo 2,6-Me₂C₆H₃ permitió obtener sólidos cristalinos cuyas estructuras moleculares fueron resueltas mediante difracción de rayos X. Estos complejos sólo pudieron ser preparados cuando el grupo sustituyente de los átomos de nitrógeno imido y silil-amido fue el grupo 2,6-Me₂C₆H₃, pero no fue posible aislar especies conteniendo diferentes sustituyentes en dichos átomos de nitrógeno.

La hidrólisis del enlace Si-Cl del grupo sililo del anillo ciclopentadienilo permite aislar especies dinucleares, puenteadas por un enlace Si-O-Si entre los anillos ciclopentadienilo de los complejos imido **2-4**.

3.- La reacción de metátesis entre la sal de litio LiOAr (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) y los complejos tricloro imido [M(NR)Cl₃(py)₂] (M= Nb, Ta;

R = ^tBu, 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) permite obtener los complejos imido ariloxo [M(NR)(OAr)Cl₂(py)₂] (M = Nb, Ta; R = ^tBu, Ar; Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) **13-15**, que mantienen dos ligandos piridina coordinados al metal, a pesar de la mayor capacidad dadora del grupo alcoxo respecto a los ligandos cloro y del requerimiento estérico del grupo Ar.

4.- Las reacciones de alquilación con BzMgCl de los derivados tricloro imido [M(NR)Cl₃(py)₂] (M = Nb, Ta; R = ^tBu, 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) permiten obtener los respectivos complejos tribencilo, mientras que, no fue posible aislar análogos derivados metilo por reacción con MeMgCl.

Análogas reacciones de alquilación de los complejos imido ariloxo [M(NR)(OAr)Cl₂(py)₂] (M = Nb, Ta; R = ^tBu, Ar; Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) conducen a la formación de los derivados dibencilo **16-18**. Es necesario evitar el uso de un exceso del agente alquilante para impedir la sustitución del grupo ariloxo. En estos complejos, los ligandos auxiliares piridina fueron sustituidos por una sólo molécula de THF.

Los estudios de espectroscopía de RMN-¹H y ¹³C indican que en los complejos tribencilo los ligandos bencilo presentan una interacción η² al metal, confirmada por difracción de rayos X del complejo **11**, mientras que en los complejos dibencilo presentan una coordinación η¹ al centro metálico.

5.- Los estudios de reactividad de los complejos imido sin anillo ciclopentadienilo [M(N^tBu)XBz₂] (M = Ta; X = Bz, OAr. M = Nb; X = Bz) con los ácidos de Lewis E(C₆F₅)₃ (E = B, Al) conducen a los siguientes resultados:

A) Los complejos imido tribencilo [M(N^tBu)Bz₃] (M = Ta, Nb) reaccionan con los ácidos de Lewis E(C₆F₅)₃ (E = B, Al) formando las especies zwitteriónicas [MBz₂(N^tBu){η⁶-C₆H₅CH₂E(C₆F₅)₃}] (M = Ta; E = B (**19**), Al (**20**)). M = Nb; E = B (**21**), Al (**22**)). Estos complejos se encuentran

estabilizados por coordinación del anión a través del anillo fenilo del grupo bencilo abstraído.

B) La reacción del complejo imido alcoxo $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})\text{Bz}_2(\text{THF})]$ con un equivalente de los ácidos de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$) está claramente marcada por la diferente oxofilia de ambos ácidos. En el caso del derivado alano se produce la formación de la especie neutra $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})\text{Bz}_2]$ por eliminación del ligando THF de la esfera de coordinación, generándose el correspondiente aducto $\text{THF} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Sin embargo, cuando se emplea el derivado B(C_6F_5)₃ se obtiene el complejo iónico $[\text{TaBz}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})(\text{THF})][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ por abstracción de un grupo bencilo, permaneciendo el THF coordinado al átomo de tántalo. Además, en este caso no existe interacción de par iónico.

C) La adición de un segundo equivalente del ácido de Lewis correspondiente a los complejos imido alcoxo $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})\text{Bz}_2]$ y $[\text{TaBz}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})(\text{THF})][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ da lugar a la formación de las especies zwitteriónicas $[\text{TaBz}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ ($\text{E} = \text{Al}$ (25); B (26)), por abstracción del grupo bencilo y el ligando THF respectivamente. Estos complejos presentan el mismo tipo de interacción anión-catión que los derivados imido 19-22. Además, este mismo resultado se obtuvo por adición de 2 equivalentes de los ácidos de Lewis al complejo $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OAr})\text{Bz}_2(\text{THF})]$.

6.- La reacción de reducción de los complejos tetracloruro de niobio $[\text{NbCp}'\text{Cl}_4]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}, \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$) en presencia de los ligandos 1,3-dieno $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (MMA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_3$ (MA) y $\text{CMe}_2=\text{C}(\text{H})\text{COCH}_3$ (MO) permite obtener las especies oxometalacíclicas $[\text{NbCp}'\text{Cl}_2\{\text{OC}(\text{R})\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R}'')_2\}]$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{Me}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}; \text{R}'' = \text{H}, \text{Me}$) 27-32. El estudio de estas especies por RMN, IR y difracción de rayos X confirma su formulación oxometalaciclo, más que

una coordinación de tipo butadieno, con una orientación *supino* del metalacilo y una coordinación η^4 al niobio.

El mismo tipo de compuestos oxometalacilos no pudo ser obtenido en reacciones similares con ninguno de los complejos imido preparados en este trabajo.

7.- La reactividad de los complejos enolato $[\text{NbCp}'\text{Cl}_2\{\text{OC}(\text{OMe})\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\}]$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) frente a distintos tipos de ácidos y ligandos condujeron a los siguientes resultados:

A) Tanto la reacción con el ácido prótico HOTf como con los ácidos de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{B}$) producen la ruptura del enlace Nb-O.

En el caso del HOTf se obtiene el complejo $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})(\text{OTf})\text{Cl}]$, que se podría formarse mediante migración del protón del grupo hidroxilo al carbono β del derivado alquil enol resultante. La presencia de un agente halogenante, como el disolvente ($\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{CDCl}_3$), transforma dicho compuesto en los derivados $[\text{NbCp}'\text{Cl}_4]$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}$.

En el caso de la reacción con los ácidos de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{B}$), la ruptura del enlace Nb-O y la formación de la nueva interacción O-E provoca la reordenación del ligando, recuperándose la disposición butadieno que se enlaza al metal a través del doble enlace C=C terminal. Estos compuestos son inestables y evolucionan liberando el correspondiente aducto $\text{L} \cdot \text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{L} = \text{MMA}, \text{MA}$).

B) La adición de CO y CNAr a los derivados oxometalacilo $[\text{NbCp}'\text{Cl}_2(\text{L})]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$; $\text{L} = \text{MMA}, \text{MA}$) 28-31 provoca la liberación de los ligandos MMA y MA de la esfera de coordinación del metal. En el caso de la reacción con CO se aisló el correspondiente derivado de Nb(III) $[\text{Nb}_2(\text{Cp}')_2(\text{CO})_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$, mientras que en el caso de CNAr no se pudo identificar ningún

fragmento organometálico. En ningún caso se observó la inserción en el enlace M-C.

8.- De los complejos sintetizados en este trabajo de investigación, sólo los complejos imido sin anillo ciclopentadienilo $[M(N^tBu)Bz_2X]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Bz, OAr$) mostraron algún grado de actividad en polimerización de MMA, dependiendo además del ácido de Lewis $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$) empleado.

Los complejos tribencilo **10-12**, resultaron ser inactivos en presencia de $B(C_6F_5)_3$, mientras que la activación con $Al(C_6F_5)_3$ produjo PMMA con rendimientos moderados o bajos sólo para $M = Nb$. Por otra parte, el derivado imido ariloxo **16** polimerizó MMA en presencia de ambos ácidos, aunque con rendimientos bajos. Los polímeros obtenidos en estos ensayos resultaron ser mayoritariamente sindiotácticos, de acuerdo con sus espectros de RMN- 1H . Además, las temperaturas de transición vítrea (T_g), determinadas por DSC, son acordes con el grado de tacticidad.

El complejo monociclopentadienilo $[Zr(Cp)Bz_3]$, isolobular e isoelectrónico con los complejos imido tribencilo $[M(NR)Bz_3]$, no mostró actividad en polimerización de MMA cuando se utilizaron condiciones similares. Sin embargo, la reactividad de dicho complejo con los ácidos de Lewis $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$) resultó ser la misma, formándose los derivados zwitteriónicos $[ZrCpBz_2\{\eta^6-C_6H_5CH_2E(C_6F_5)_3\}]$.

Los resultados de las experiencias de polimerización indican que los dos tipos de complejos (imido tribencilo e imido alcoxido) se rigen por distintos mecanismos. Así, los complejos tribencilo **10-12** se ajustan a un mecanismo en el que el crecimiento de la cadena se produce a través de una especie enolaluminato. Sin embargo, en el caso del complejo imido alcoxido **16** la polimerización se produce sobre el centro de tántalo, siguiendo un mecanismo por transferencia de grupo (GTP).

Summary

group 4) and [MCp (NR)] (M = group 5).^[19] For this reason, in this work we set out to synthesize group 5 metal complexes containing in their coordination sphere cyclopentadienyl or/and imido ligands and to study their applications in methyl methacrylate polymerization.

▪ Results and discussion

Structural characterization of these compounds was achieved by means of NMR, IR, elemental analysis and X-ray diffraction studies.

▪ Cyclopentadienyl imido complexes

New cyclopentadienyl imido complexes [NbCp'(NR)Cl₂] (Cp' = η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl; R = 2,6-Me₂C₆H₃, Ph, Bz) were obtained from reactions of [NbCp'Cl₄] with the imido transfer reagents [Mg(NAr)(THF)]₆, LiNHAr (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, Ph) and Me₃SiNHBz. The presence in these complexes of a functionalized cyclopentadienyl ligand with the SiMe₂Cl group gave rise to the formation of the "constrained geometry" compounds [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂ η^1 -NAr)X(NAr)] (X = Cl (5), NAr (6)) employing the lithium salt LiNHAr, and only for Ar = 2,6-Me₂C₆H₃. Also, the Si-Cl bond was hydrolyzed leading to the Si-O-Si bridged dinuclear complexes [{NbCl₂(NAr)}₂{(η^5 -C₅H₄)₂(Me₂SiOSiMe₂)}] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (7), C₆H₅ (8), Bz (9)).

▪ Non-Cyclopentadienyl imido complexes

Several imido complexes of the type [M(NR)XCl₂] (M = Nb, Ta; R = ^tBu, Ar; X = Cl, OAr; Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) were employed as precursors for the synthesis of the tribenzyl compounds [M(NR)Bz₃] and the dibenzyl compounds [M(NR)(OAr)Bz₂(THF)]. It is remarkable that the imido tribenzyl complexes show η^2 -coordinated benzyl ligands and the absence

of any extra donor ligand, meanwhile the alkoxo derivatives $[M(NR)(OAr)Bz_2(THF)]$ presented η^1 -coordinated benzyl substituents and one additional 2-electron donor THF ligand.

The reaction of the benzyl derivatives with the Lewis acids $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$) gave the zwitterionic complexes $[M(N^tBu)XBz\{\eta^6\text{-PhCH}_2E(C_6F_5)_3\}]$ ($M = Nb, Ta$; $X = Bz, OAr$; $Ar = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2C_6H_3$; $E = B, Al$), where the abstracted benzyl group remained coordinated to the metal atom through the aromatic phenyl ring.

- Oxometallacycle compounds

The reduction of compounds $[Nb(\eta^5\text{-Cp}')Cl_4]$ ($Cp' = C_5Me_4H, C_5H_4SiMe_3, C_5H_4SiMe_2Cl$) with Na/Hg in the presence of several functionalized olefins ($L = CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (MMA), $CH_2=C(H)COOCH_3$ (MA) and $CMe_2=C(H)COCH_3$ (MO)) led to the corresponding oxometallacycle complexes $[NbCp'Cl_2(L)]$. The NMR, IR and X-ray diffraction studies confirmed their metallacycle formulation rather than a butadiene-like coordination. For a better understanding of the chemical characteristics of these compounds, their behaviour toward protic and Lewis acids was studied.

The reaction with HOTf of compound $[Nb(\eta^5\text{-Cp}')Cl_2(MA)]$ ($Cp' = C_5H_4SiMe_3$) gave rise to the alkyl-ester compound $[Nb(Cp')(CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOMe)(OTf)Cl]$ in a first step, through protonation of the Nb-O bond and further ceto-enol rearrangement. As this reaction could only be carried out in chlorinated solvents, this compound evolved to give $[Nb(Cp')Cl_4]$ and the organic substrate CH_3CH_2COOMe .

Addition of the Lewis acids $E(C_6F_5)_3$ ($E = Al, B$) to $[Nb(Cp')Cl_2(L)]$ ($L = MA$) led to the metallacyclopropane derivatives $[NbCp'Cl_2\{\eta^2\text{-H}_2C\text{-}CH\text{-}C(O)OMe\}\cdot E(C_6F_5)_3]$. In this case, the Lewis acid also reacted with the Nb-O bond recovering the butadiene disposition, which remained coordinated to the metal center through the terminal C=C bond. These

complexes were transformed into the $L \cdot E(C_6F_5)_3$ adducts at ambient temperature.

Finally, the oxometallacycle compounds also reacted with CO releasing the free ligands MMA or MA and generating the Nb(III) compounds $[Nb_2(Cp^*)_2(CO)_4(Cl)_2(\mu-Cl)_2]$. A similar behaviour was observed when CNAr was added, although in this case it was not possible to identify any organometallic fragment.

- MMA polymerization

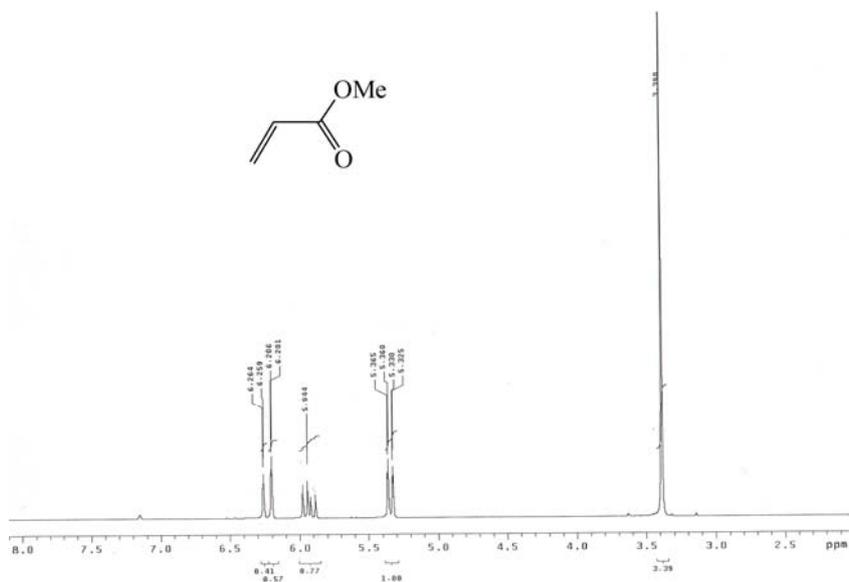
Only the imido complexes without the cyclopentadienyl ring $[M(NR)Bz_2X]$ ($X = Bz$, **10-12**; OAr , **16**) showed some degree of activity in MMA polymerization. The experiments were made under diverse conditions, using the Lewis acids $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$) as cocatalysts. Whereas, the tribenzyl derivatives **10-12** combined with $B(C_6F_5)_3$ did not show activity in polymerization processes, the activation with $Al(C_6F_5)_3$ provided a effective system giving PMMA with moderate yields and predominantly syndiotactic chains (60-70%). Unlike this, the imido derivative **16** showed activity when combined with $B(C_6F_5)_3$ as cocatalyst, to give also syndiotactic PMMA although the activity was rather low.

We believe that this different behaviour toward the Lewis acids is related with different type of active species, being enolaluminate derivatives when $Al(C_6F_5)_3$ is employed as cocatalyst and enol tantalum cationic compounds in the case of $B(C_6F_5)_3$.^[4, 6, 8, 20]

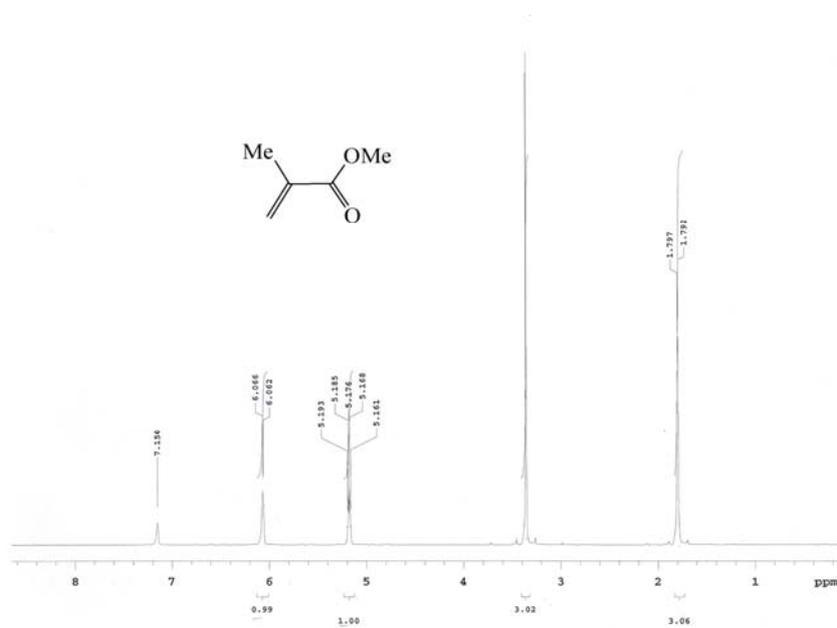
References

- [1] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5612.
- [2] G. Karanikolopoulos, C. Batis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4697.
- [3] P. A. Cameron, V. C. Gibson, A. J. Graham, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4329.
- [4] H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508.
- [5] Y. X. Chen, M. V. Metz, L. T. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287.
- [6] Y. F. Li, D. G. Ward, S. S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875.
- [7] H. Deng, T. Shiono, K. Soga, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3067.
- [8] S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460.
- [9] C. T. Qian, W. L. Nie, J. Sun, *Organometallics* **2000**, *19*, 4134.
- [10] S. Y. Knjazhanski, L. Elizalde, G. Cadenas, B. M. Bulychev, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 33.
- [11] S. Y. Knjazhanski, L. Elizalde, C. Cadenas, B. M. Bulychev, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1998**, *36*, 1599.
- [12] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3494.
- [13] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6993.
- [14] H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134.
- [15] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908.
- [16] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 960.
- [17] K. Mashima, *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 69.
- [18] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [19] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1992**, 739.
- [20] G. Stojcevic, H. Kim, N. J. Taylor, T. B. Marder, S. Collins, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 5523.

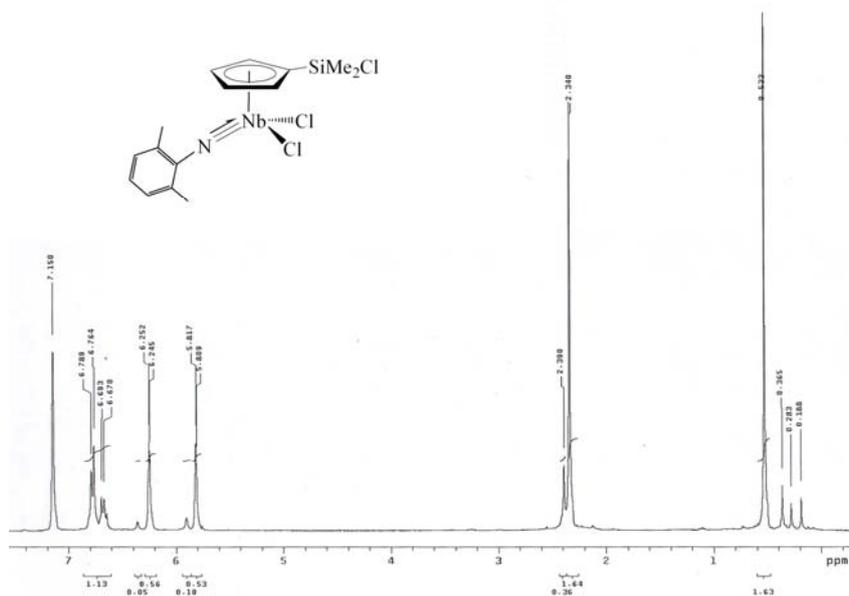
Selección de espectros



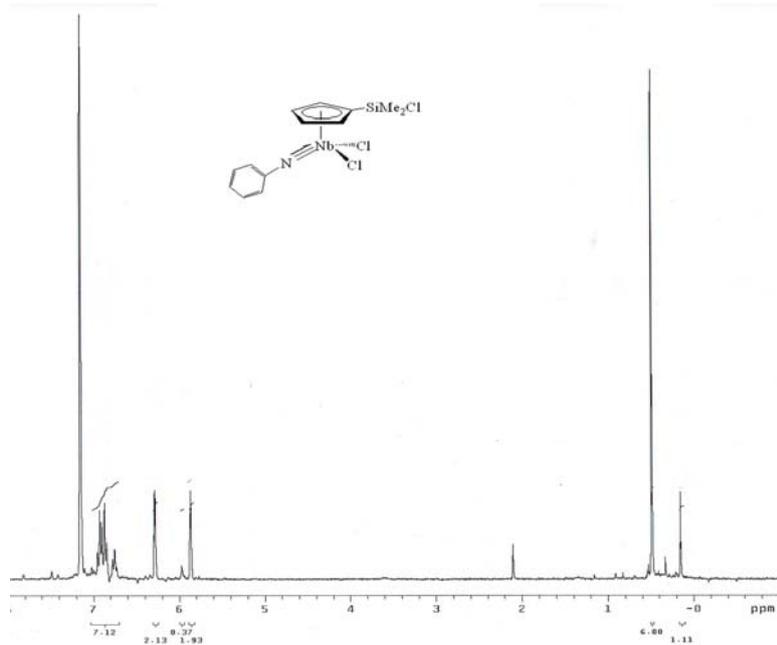
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del monómero MA



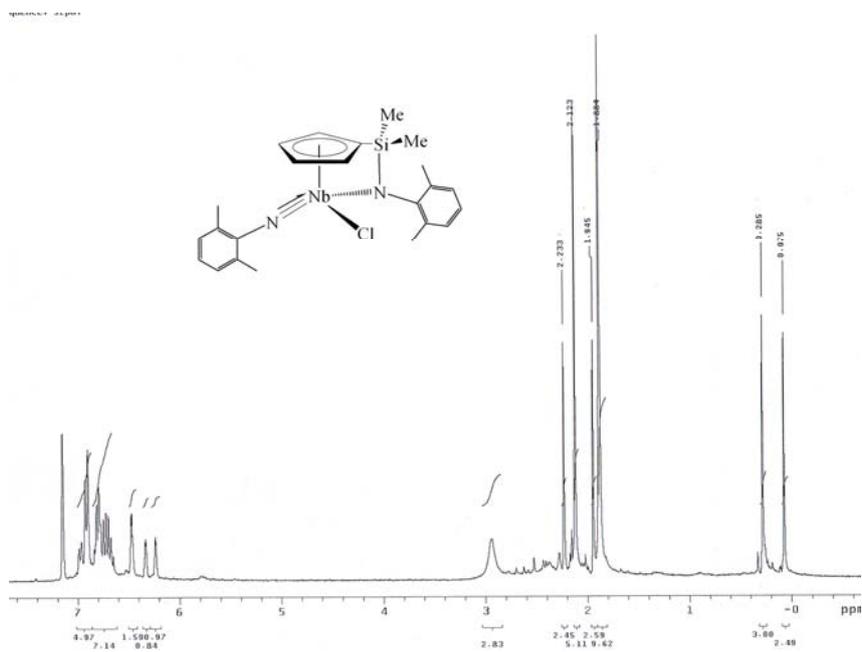
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del monómero MMA



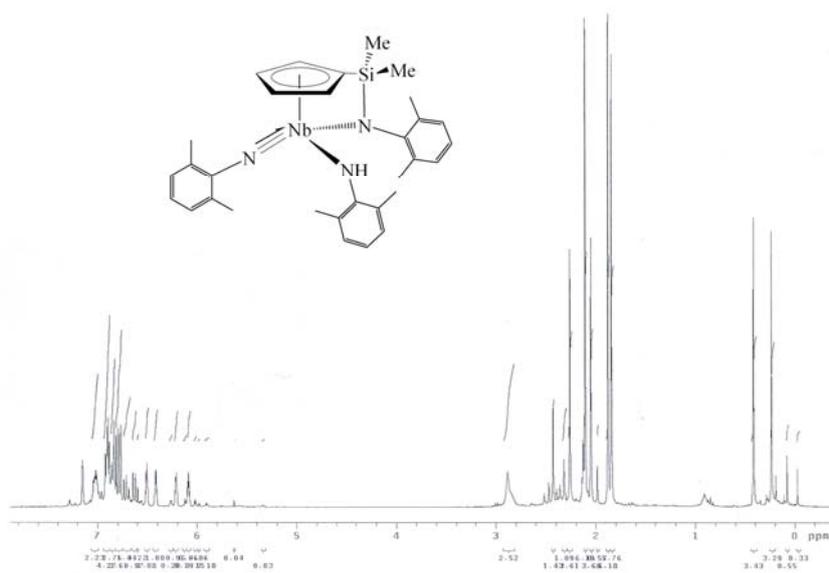
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 2



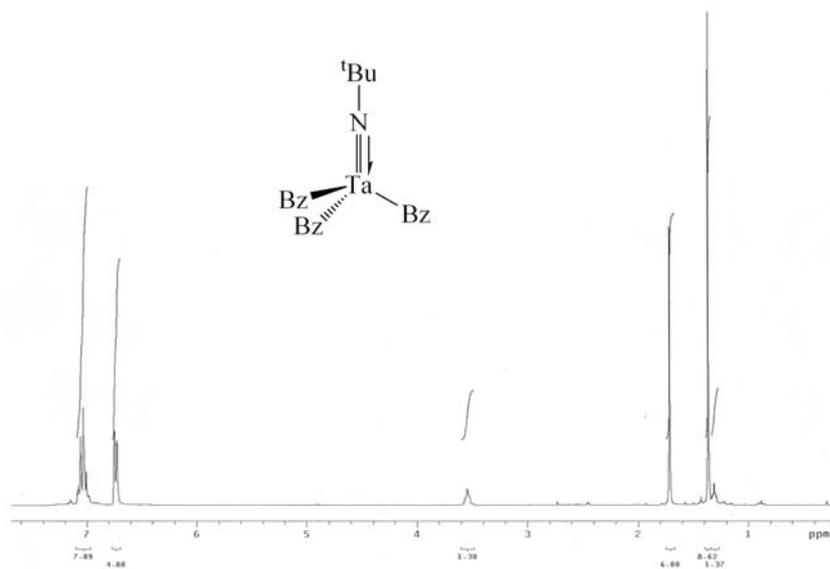
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 3



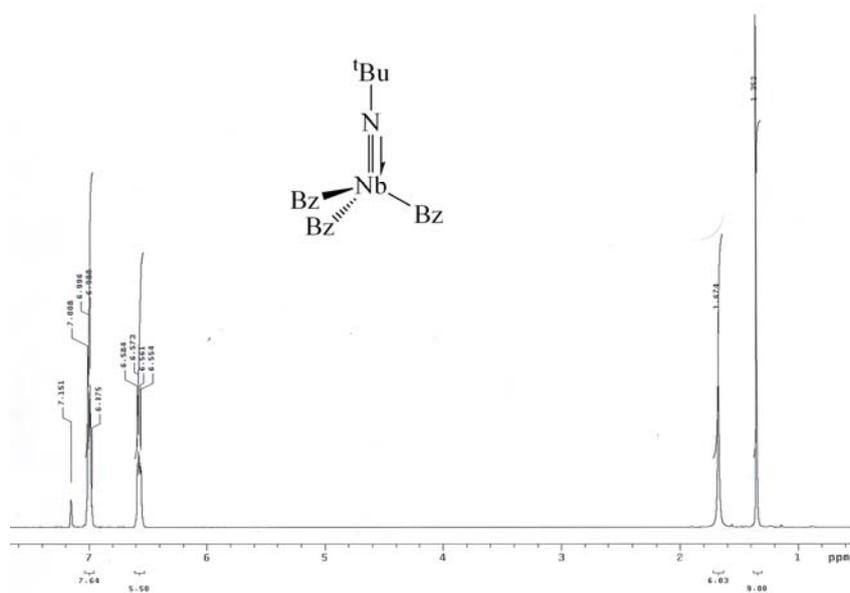
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 5



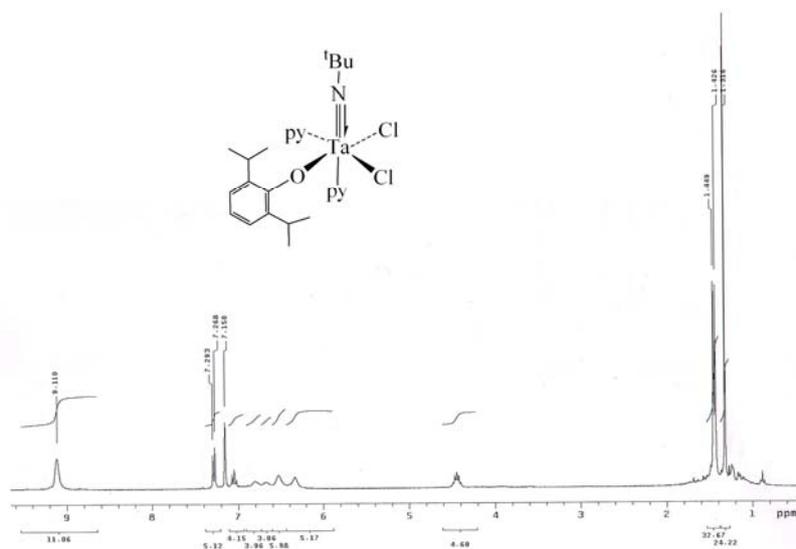
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 6



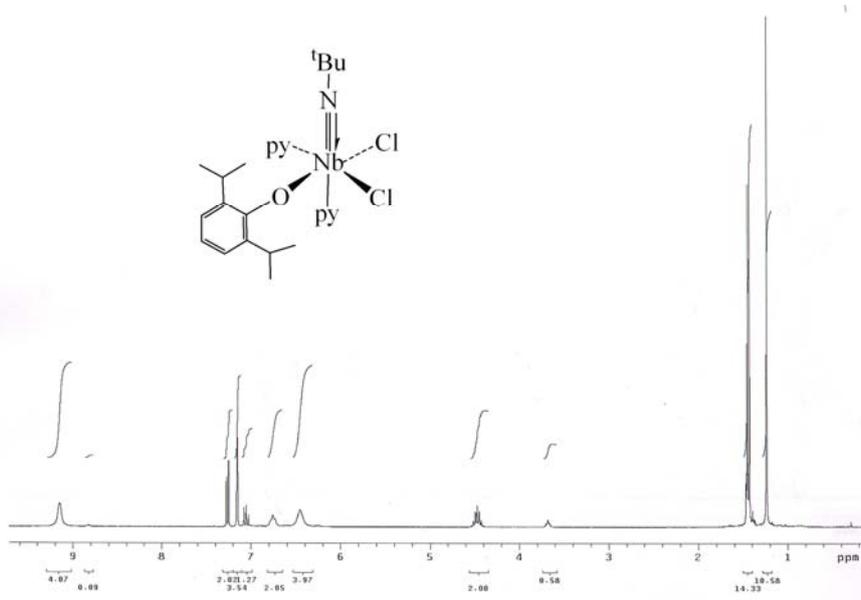
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo **10**



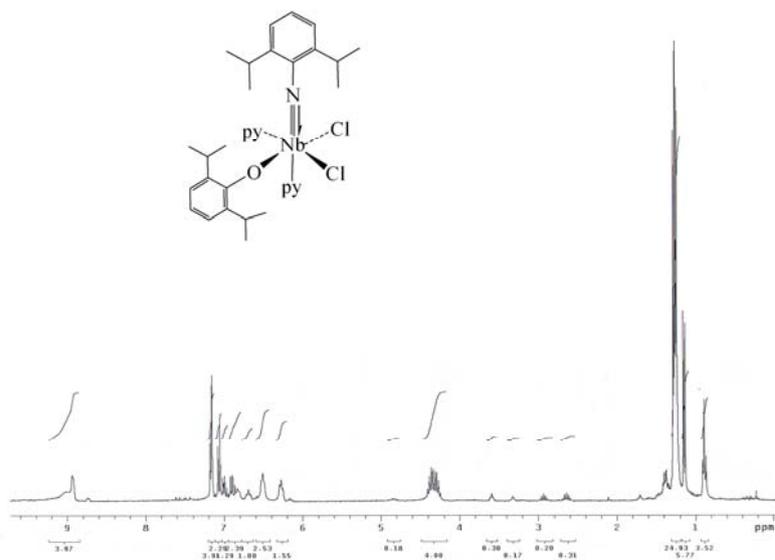
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo **11**



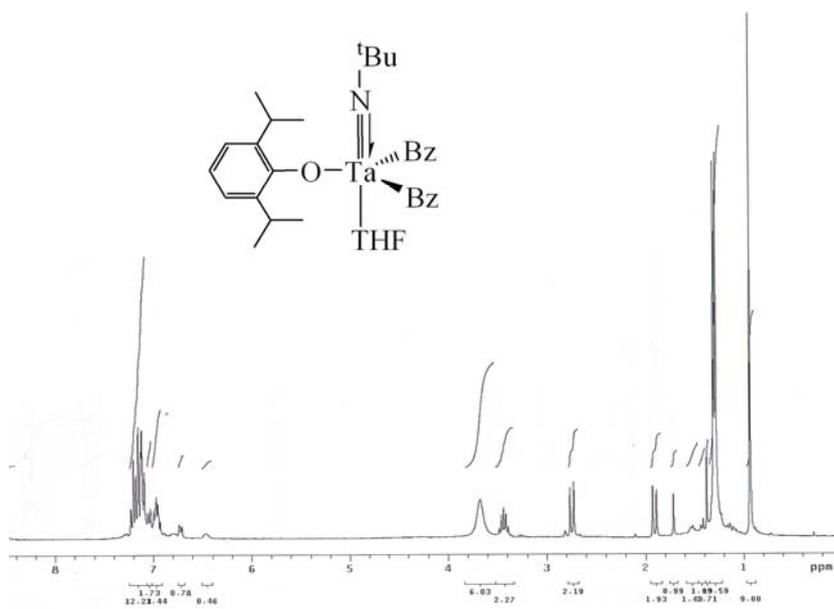
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 13



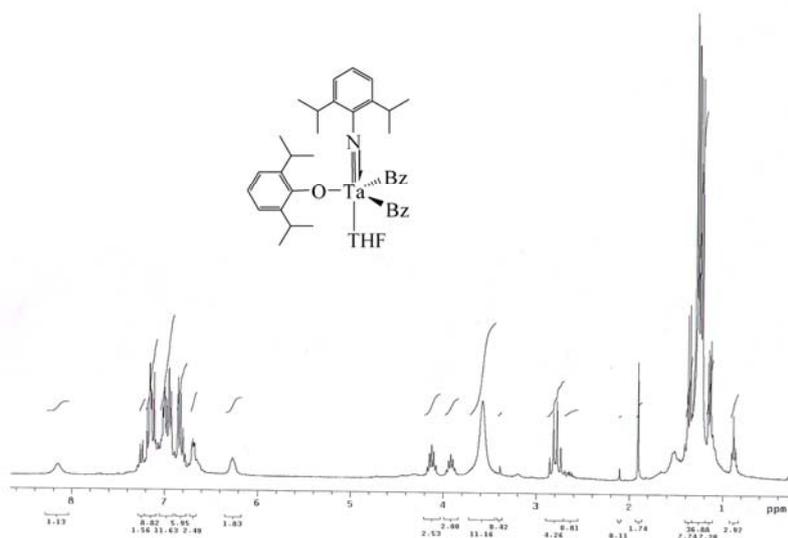
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 14



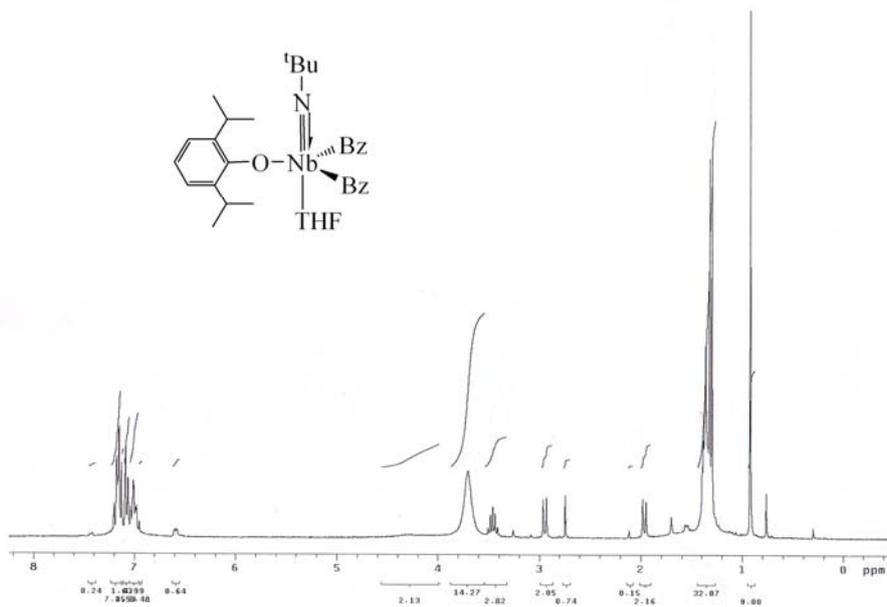
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 15



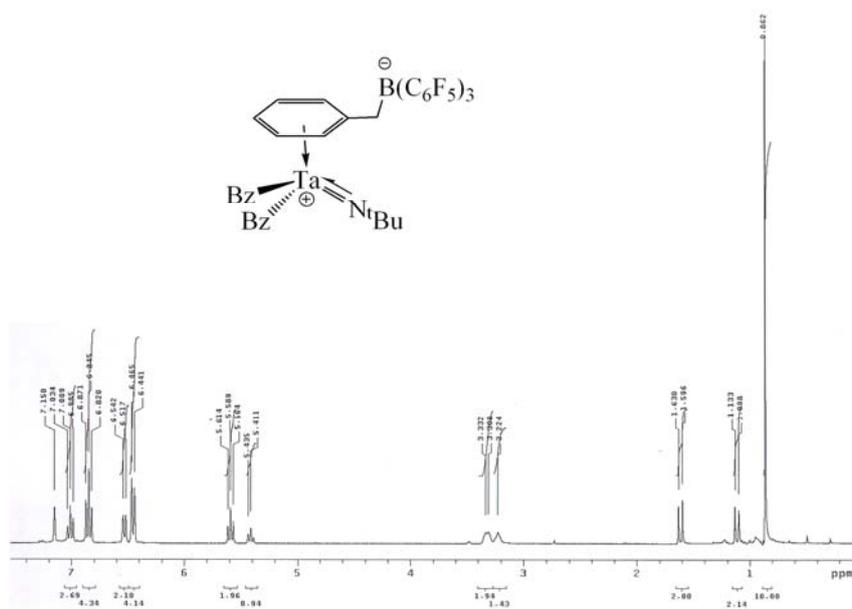
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 16



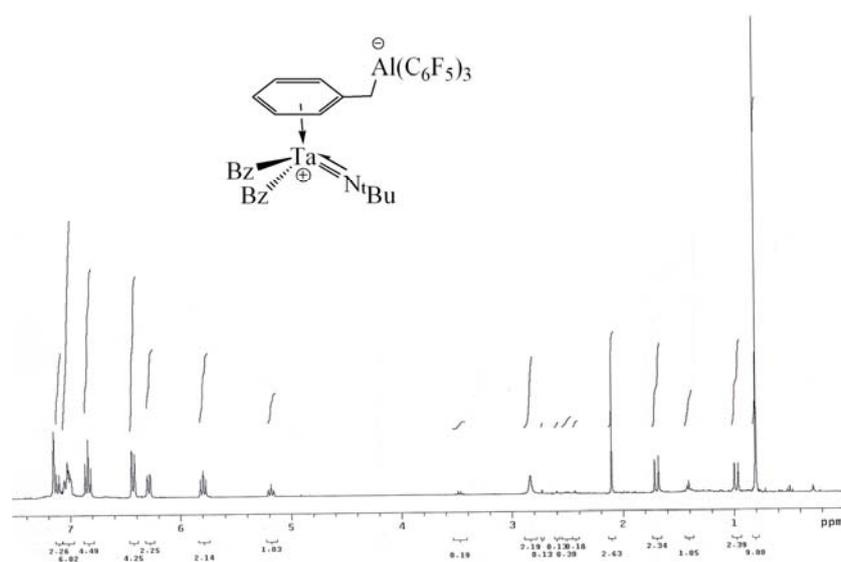
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 17



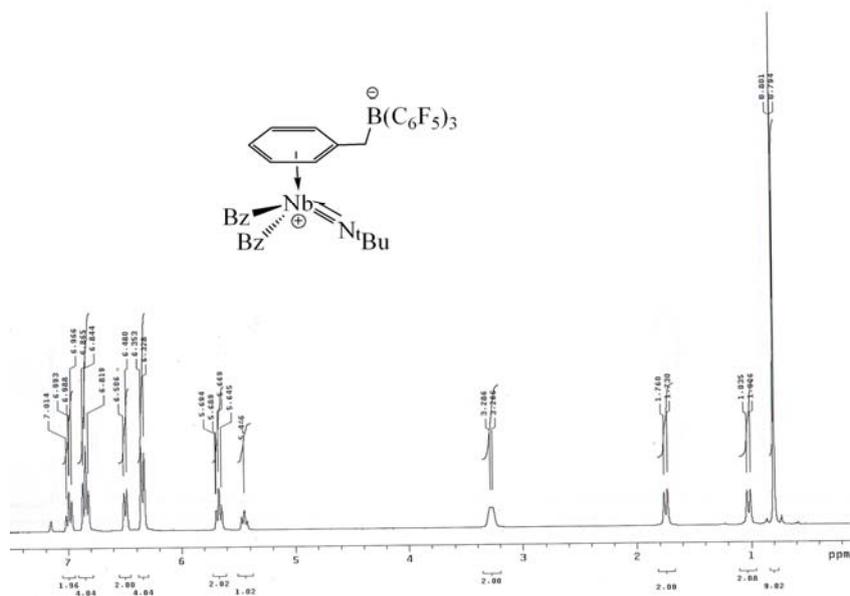
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 18



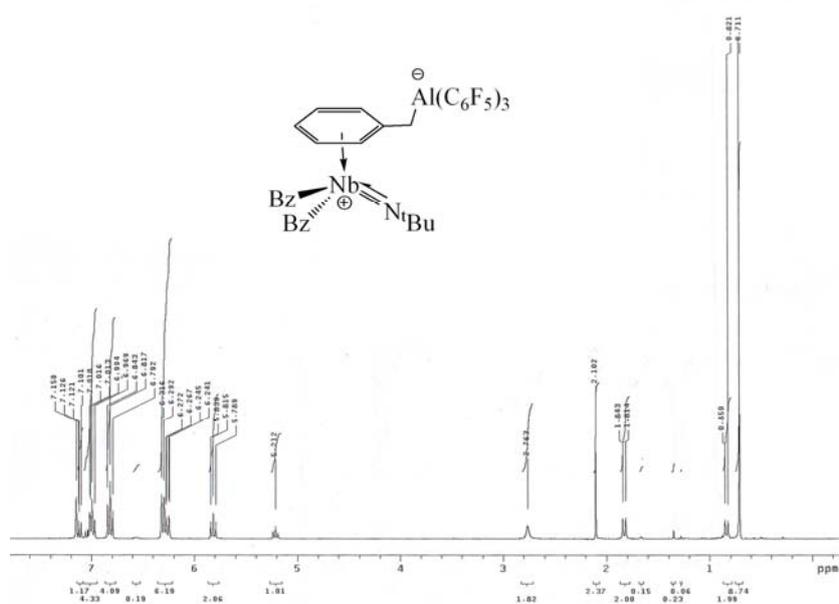
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 19

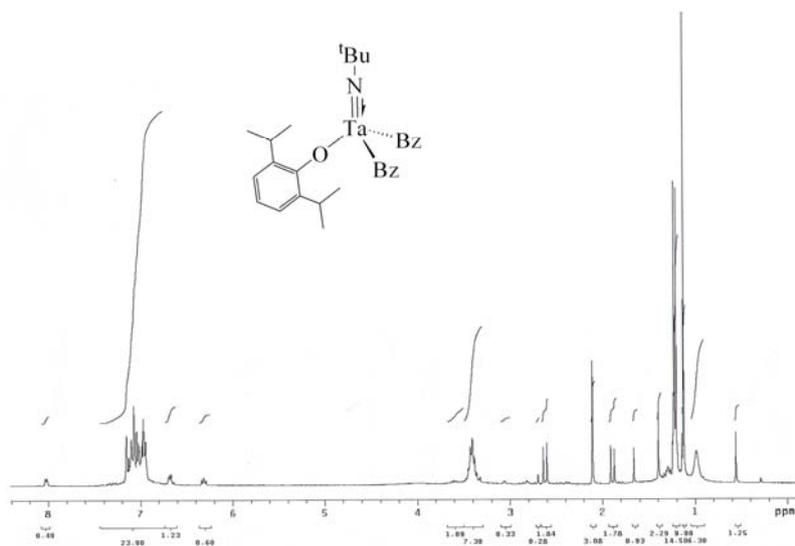


Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 20

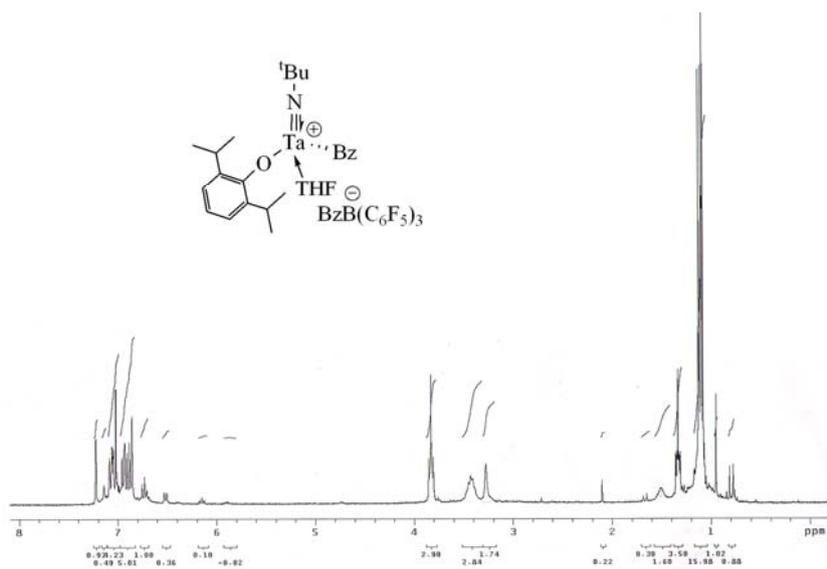


Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 21

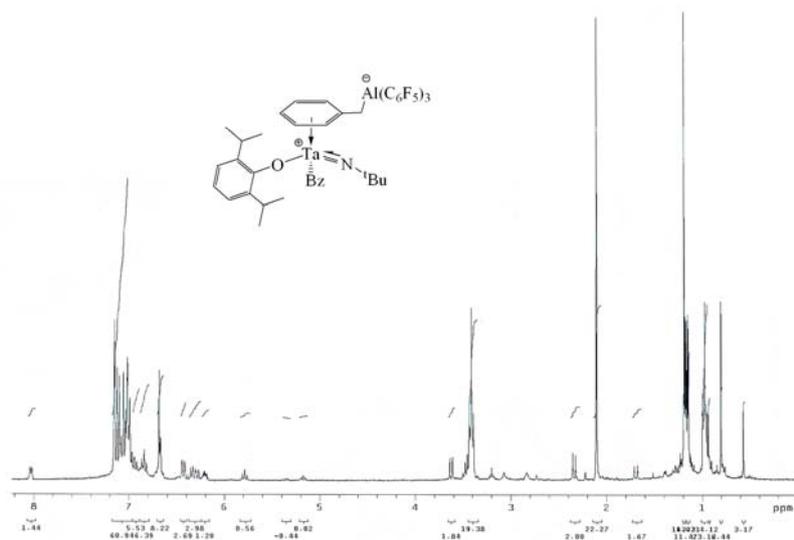




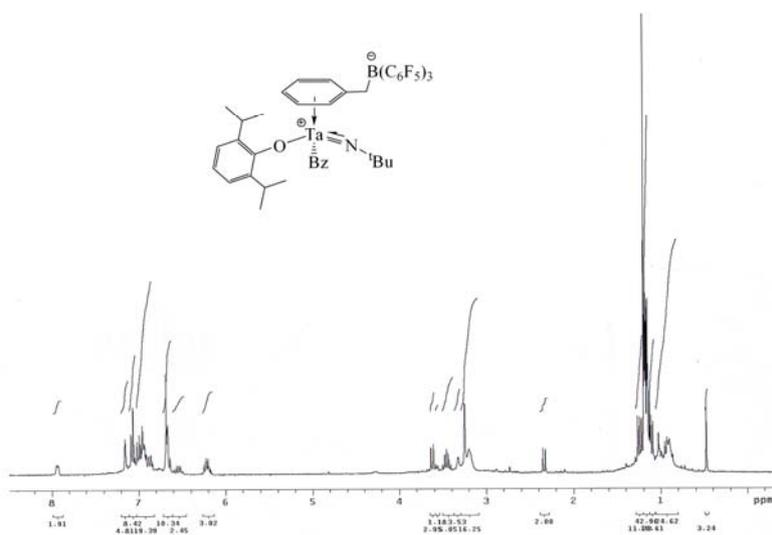
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 23



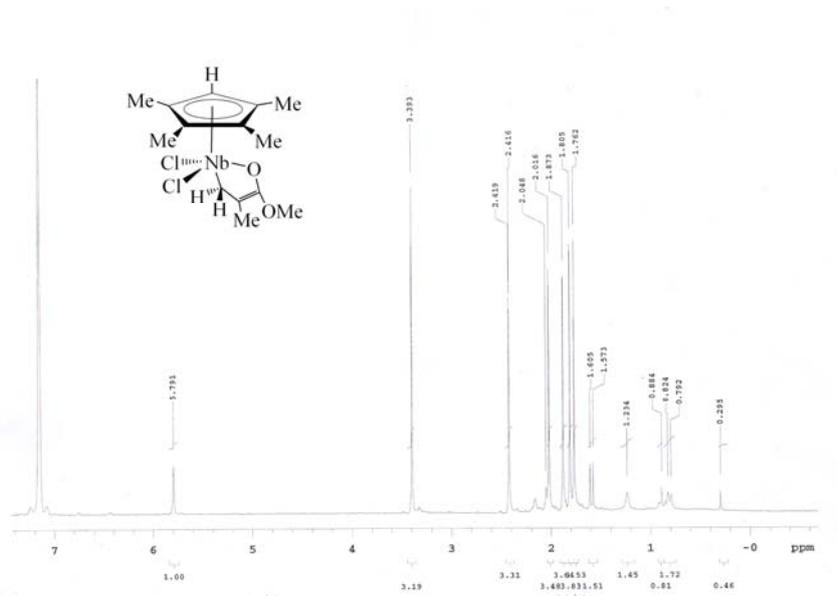
Espectro de RMN¹-H en BrC₆D₅ del complejo 24



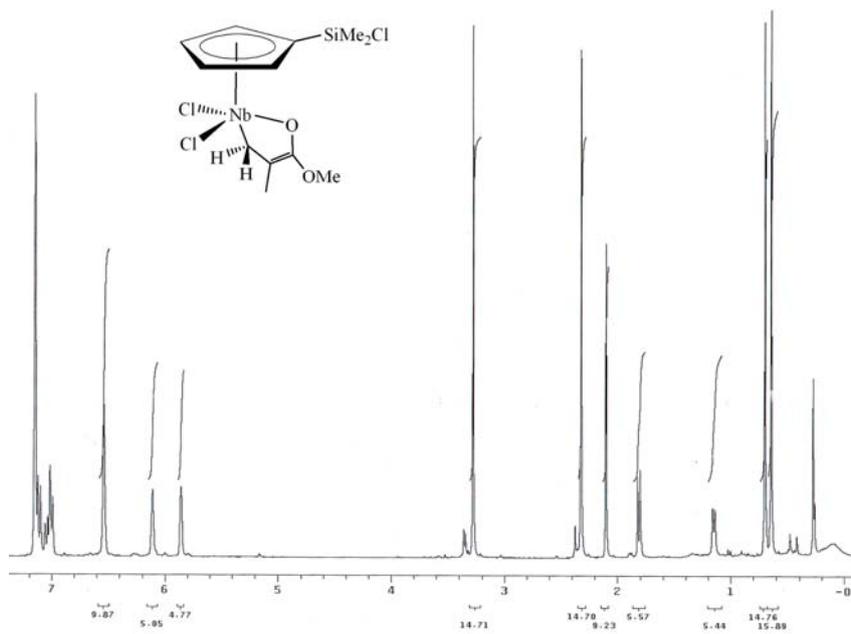
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 25



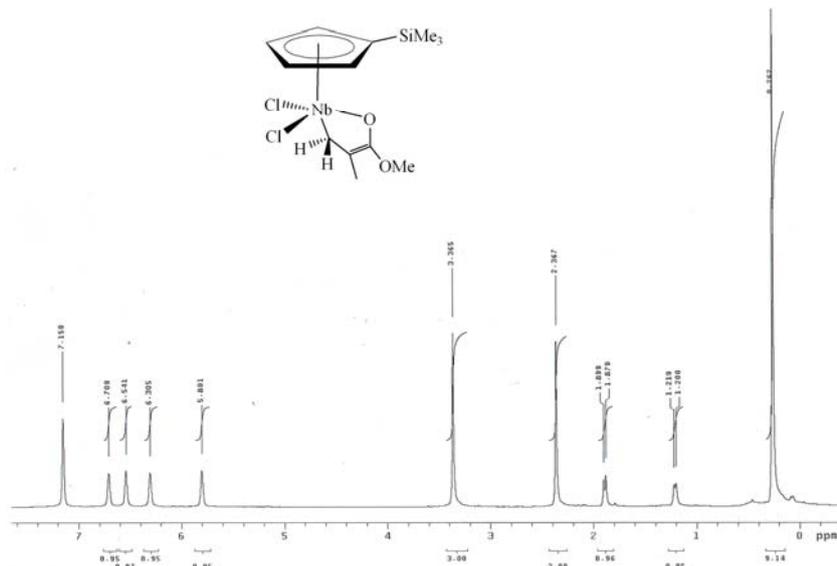
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 26



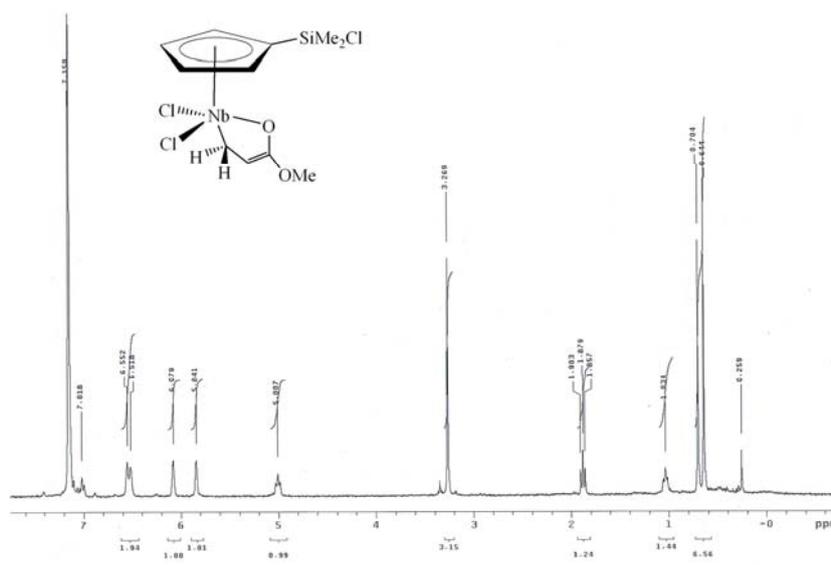
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 27



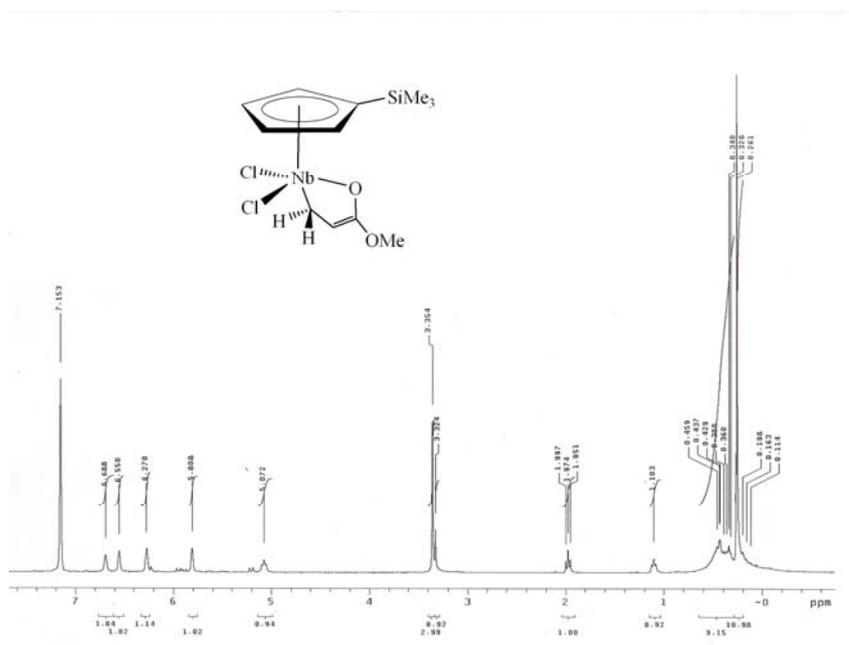
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 28



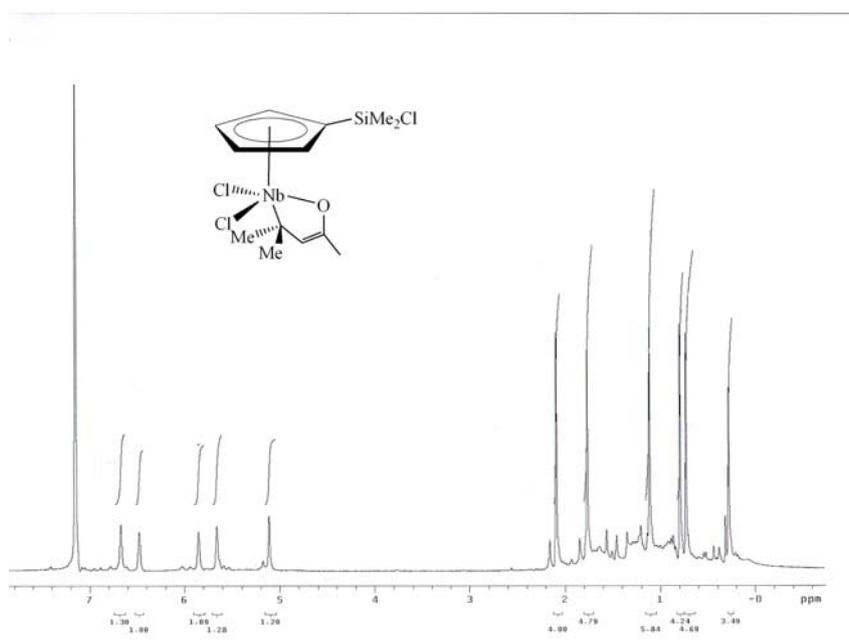
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 29



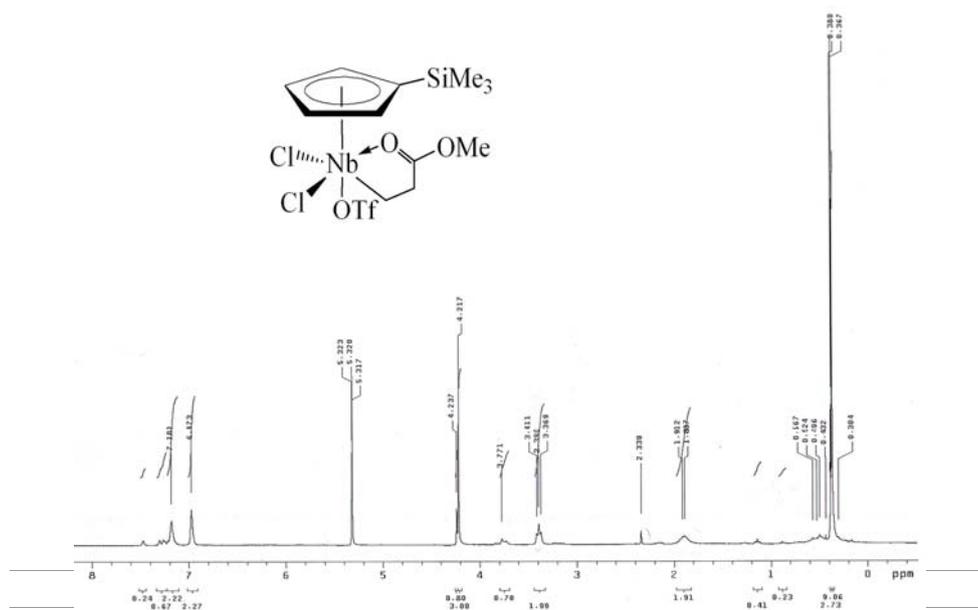
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 30



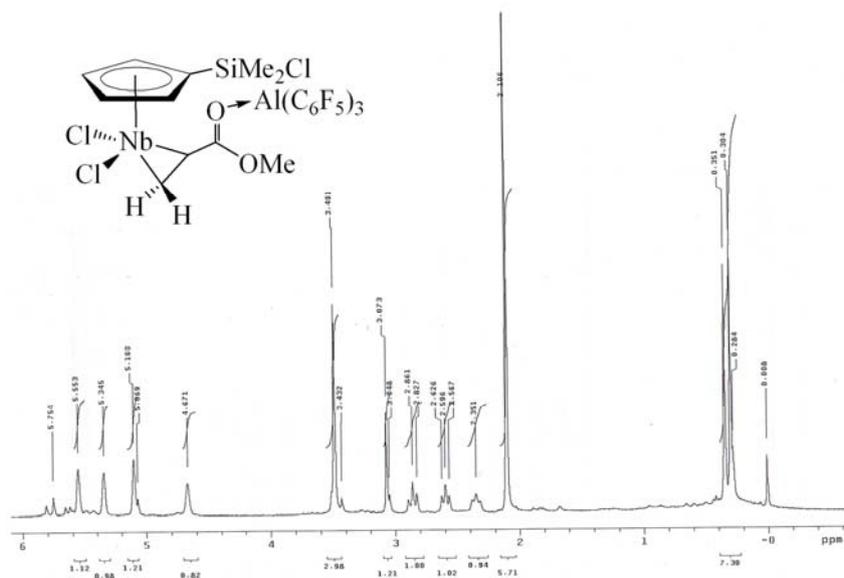
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 31



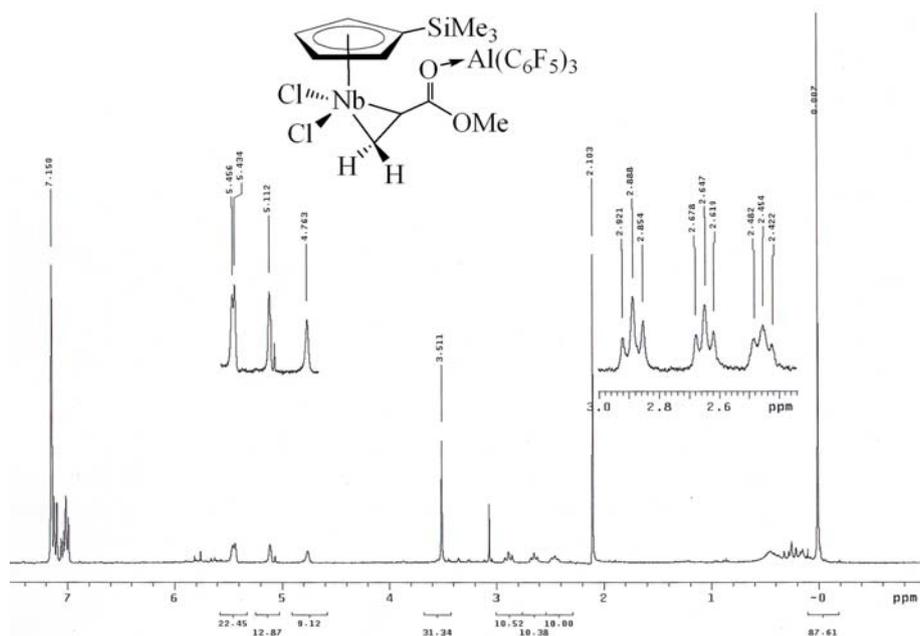
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 32



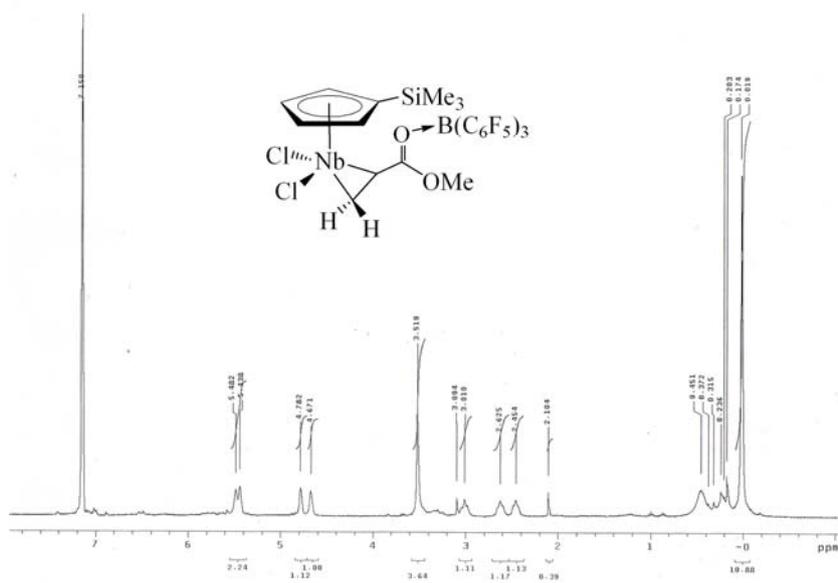
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 33



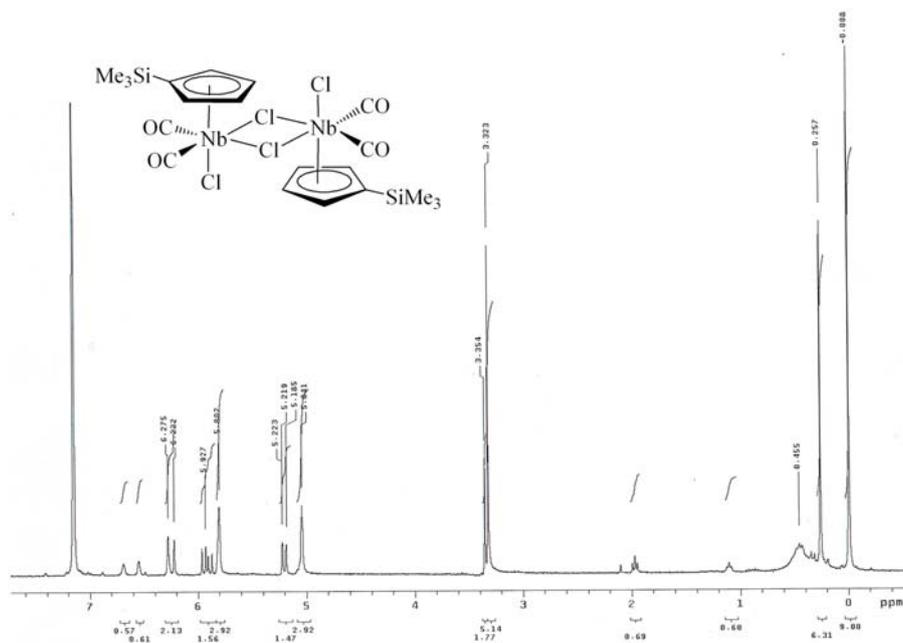
Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 34



Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 36



Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 37



Espectro de RMN¹-H en C₆D₆ del complejo 39

