

# UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

Departamento de Química II  
Unidad Docente de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**SINTESIS, REACTIVIDAD, NO RIGIDEZ  
ESTEREOQUIMICA Y ESPECTROSCOPIA DE  
RMN MULTINUCLEAR DE COMPLEJOS *tert*-  
BUTIL IMIDO DE NIOBIO Y TANTALO (V).**

*Carlos García García*  
Alcalá de Henares, 2013



UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

Departamento de Química II  
Unidad Docente de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**SINTESIS, REACTIVIDAD, NO RIGIDEZ  
ESTEREOQUIMICA Y ESPECTROSCOPIA DE  
RMN MULTINUCLEAR DE COMPLEJOS *tert*-  
BUTIL IMIDO DE NIOBIO Y TÁNTALO (V)**

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá  
por el Licenciado *Carlos García García*  
para optar al grado de Doctor en Química.



MANUEL GÓMEZ RUBIO, Catedrático del Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá.

MIGUEL GALAJOV GARMIZE, Doctor en Ciencias Químicas.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “**Síntesis, reactividad, no rigidez estereoquímica y espectroscopia de RMN multinuclear de complejos *tert*-butil imido de niobio y tántalo (V)**” ha sido realizada por D. Carlos García García en el Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá, con nuestra inmediata dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Abril de 2013

Fdo.: Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio    Fdo.: Dr. Miguel Galajov Garmize



MANUEL GÓMEZ RUBIO, Subdirector del Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada “**Síntesis, reactividad, no rigidez estereoquímica y espectroscopia de RMN multinuclear de complejos *tert*-butil imido de niobio y tántalo (V)**” ha sido realizada por D. Carlos García García en el Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá, y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Abril de 2013

Fdo.: Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio





En este momento que parecía tan lejano... me gustaría agradecer a todos aquellos que han compartido conmigo el devenir de cada día.

A los directores Prof. Dr. Manuel Gómez y Dr. Mikhail V. Galakhov por sus consejos, inestimable ayuda y confianza a lo largo de estos años. Muchas gracias a los dos por la infinita paciencia que habéis tenido conmigo.

A la Dra Pilar Gómez-Sal por la resolución de las estructuras cristalinas y la discusión de las mismas.

A Gustavo Silbestri por estar pendiente de mí, especialmente esos primeros años que tan raros se hicieron, por sus consejos y su amistad.

A los del laboratorio. A Adrián por siempre estar dispuesto a resolver mis dudas. A Edwin, por sus risas tan necesarias (casi siempre del mismo “temita”), y acercarnos al mundo de panchilandia. A Jimmy nuestro maestro Zhen. A Jorge, por los momentos divertidos debido a esos comentarios tan característicos (los saludos window to window). A María G. por esos consejos y su instrucción, tan necesarios en ese preciso momento. A María V. por todas las risas que nos hemos echado en el módulo II. A Marina, por todas las conversaciones y sus ánimos (ahora intenta no estresarte mucho). A Rober, por ese afán tan desinteresado en ayudar en lo que sea y los chistes “tan buenos” que hace. A Silvia por aguantarme todas las bromas que la he hecho cada día (ceBra). Al resto de compañeros del módulo I, II y los del fútbol, por todas las “pataditas” que los he regalado jejeje... Yo también recibí las mias ehh...

A Camino, por su inestimable ayuda en la parte final, sus bromas con las que tanto me río y ser la dama de la eterna sonrisa.

A los del departamento de Química Orgánica, a Raúl por ayudarme siempre y tener 5 minutos para charlar. A Gonzalo y Elena por las conversaciones durante las comidas.

A los del grupo: a Chema, su paciencia y por enseñarme, a Natalia por esos momentos agradables que hemos tenido y su compañía, a Aida y Ernesto por esos veranos que hemos pasado.

A los que se marcharon. Alberto, Alvaro, Ghaita, Eduardo, Octavio, Noelia, Cristina Petrisor por los buenos momentos que hemos pasado juntos. A Gema M. por esos tiempos tan divertidos en el módulo II.

Al Dr. Enda Bergin por acogerme en su grupo, hacerme sentir como uno más y acercarme al mundo de la catálisis.

A Jose e Isra porque siempre tenían un ratito para escucharme y animarme cuando venían nubarrones.

A mi familia y en especial a mis padres y mi hermana, por aguantarme todos esos días tan difíciles, por su inagotable ayuda y su incondicional apoyo en todas mis decisiones, una gran culpa de que haya llegado hasta aquí es gracias a vosotros.

A mi familia.

Y a mi abuelo



## *Abreviaturas*

Para facilitar la lectura de esta Memoria, a continuación se incluye una ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas:

1D	espectro monodimensional (RMN)
2D	espectro bidimensional (RMN)
Å	Ångström
∠	Ángulo
Ar	arilo, 2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
av.	valor medio
ax	axial
Bn	Bencilo
B <sub>eff</sub>	campo magnético efectivo
c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Ciclopropano
cal	caloría
°C	grado Celsius
Cp	η <sup>5</sup> -ciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
d	banda de absorción de intensidad débil (IR), doblete (RMN)
D	coeficiente de difusión m <sup>2</sup> /s
dB	decibelios
Dbppste_cc	Bipolar Pulse Pair STimulated Echo with. Convection Compensation
DME	1,2-DiMetoxiEtano
e <sup>-</sup>	electrón
E <sub>a</sub>	energía de activación
ec	ecuatorial
Ed./Eds.	edición, editor/editores
Et	etilo

EXSY	EXchange SpectroscopY (RMN)
f	banda de absorción de intensidad fuerte (IR)
<i>fac-</i>	coordinación facial
g	gramo
$\Delta G^{\ddagger K}$	variación de la energía cinética libre de Gibbs a una temperatura (K)
$\Delta G_{col}^{\ddagger K}$	variación de la energía cinética libre de Gibbs en el punto de colapso a temperatura (K) (RMN)
$\Delta H^{\ddagger}$	variación de la entalpía cinética
$\Delta S^{\ddagger}$	variación de la entropía cinética
gc2HSQCse	Gradient CRISIS2 Heteronuclear Single Quantum Coherence with sensitive enhancement
gc2HMBC	Gradient CRISIS2 Heteronuclear Multiple Bond Coherence
gHMBCAD	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Coherence with Adiabatic Pulses
h	horas, constante de Planck
$^1\text{H}/\text{X}$	detección indirecta de la resonancia de núcleo X a través de $^1\text{H}$ (RMN)
$^1\text{H}, ^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}$	núcleos activos magnéticamente (RMN)
Hz	Hertz [ $\text{sec}^{-1}$ ]
I	efecto inductivo
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -propilo ( $i\text{C}_3\text{H}_7$ )
IR	espectrofotometría infrarroja

$^nJ$	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces, [Hz] (RMN)
L	ligando
K	grado Kelvin
$K_{eq}$	constante de equilibrio
$\log A$	logaritmo decimal del factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius
M	banda de absorción de intensidad media (IR), multiplete (RMN)
M	metal, masa molar
Md	banda de absorción de intensidad muy débil (IR)
Me	metilo
<i>mer-</i>	coordinación meridional
Mf	banda de absorción de intensidad muy fuerte (IR)
<i>meta</i>	posición del sustituyente en el anillo fenilo
mixN	mix time Noesy
mixR	mix time Roesy
mixT	mix time Tocsy
Nf	neofilo (-CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph)
Np	neopentilo (-CH <sub>2</sub> tBu)
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy (RMN)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (Rayos X)
pág.	página

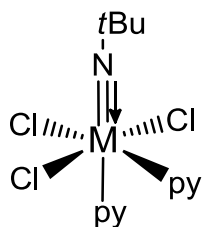
<i>Para</i>	posición del sustituyente en el anillo Ph
Ph	Fenilo
ppm	partes por millón
py	piridina
Pz	Pirazol
q	cuartete
q <sub>total</sub>	carga total atómica
R	alquilo, distancia internuclear
r	coeficiente de correlación (análisis de regresión)
ROESYAD	Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy with Adiabatic pulses
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMND	Resonancia Magnética Nuclear Dinámica
s	simétrica (IR); singlete (RMN)
sa	señal ancha (RMN)
st	banda de tensión (IR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butilo
THF/thf	tetrahidrofurano
zTOCSY	Zero quantum filter Total Correlation Spectroscopy
TMS	tetrametilsilano
TMSM	trimetilsililmetil
Tp*	hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato
Tp	hidrurotris(pirazolil)borato
tmeda	N, N, N',N' tetrametiletilenodiamina
u.e.	unidades de entropía [cal/mol °C]



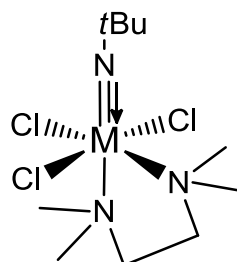
X	halógeno
Z	número atómico
$\alpha$ , $\beta$ , etc.	posición del átomo de carbono en una cadena respecto al metal
$\delta$	escala de los desplazamientos químicos en RMN [ppm], densidad electrónica
$\delta_{\text{sim}}$	vibración de deformación simétrica
$\eta^n$	modo de coordinación de n átomos contiguos (n-hapto)
$\Theta$	ángulo diedro
$\kappa^n$	modo de coordinación a través de n átomos
$\Delta\nu_{1/2}$	anchura de línea a la mitad de su altura [Hz] (RMN)
$\Pi$	enlace $\pi$
$\sigma$	enlace sigma, constante de apantallamiento magnético, constante de Taft
$\sigma_{\text{dia}}$	componente diamagnética de la constante de apantallamiento magnético
$\sigma_{\text{para}}$	componente paramagnética de la constante de apantallamiento magnético
$\rho$	densidad electrónica, constante de Hammett
$\chi$	electronegatividad de Pauling
$\nu$	frecuencia de irradiación
$\tilde{\nu}$	número de onda (IR)



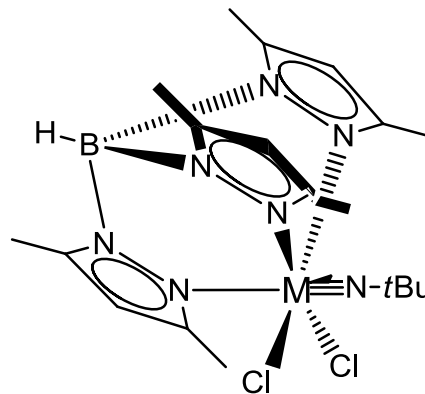
## Listado de compuestos.



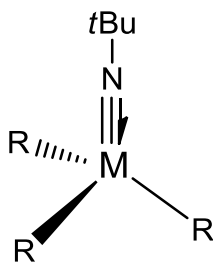
M = Nb **1**; Ta **2**



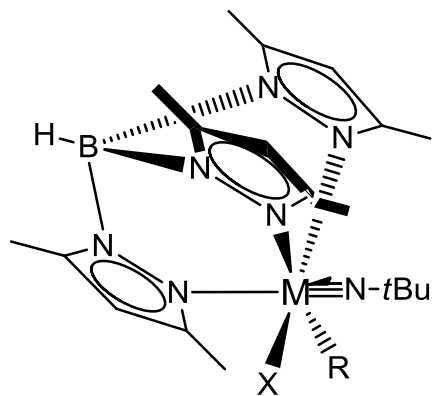
M = Nb **3**; Ta **4**



M = Nb **5\***; Ta **6\***

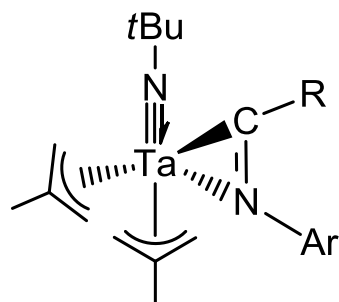
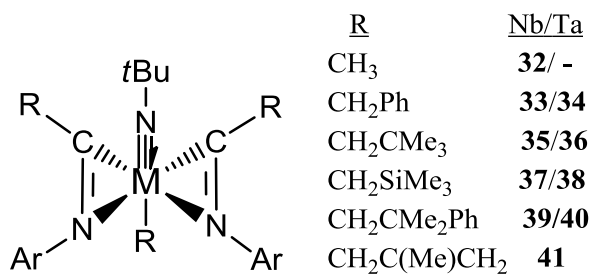


<u>R</u>	<u>Nb/Ta</u>
CH <sub>3</sub>	<b>7/ 8</b>
CH <sub>2</sub> Ph	<b>9/10</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	<b>11/12</b>
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	<b>13/14</b>
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	<b>15/16</b>
CH <sub>2</sub> C(Me)CH <sub>2</sub>	<b>/17</b>

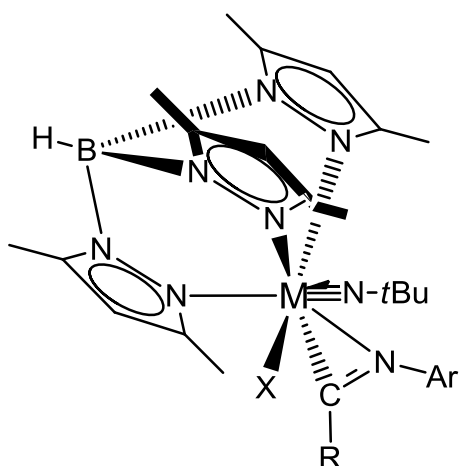


<u>X</u>	<u>R</u>	<u>Nb/Ta</u>
Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>18/19*</b>
	CH <sub>2</sub> Ph	<b>20*/21*</b>
	CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	<b>22*/23*</b>
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	<b>24*/25</b>
	CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	<b>26*/27*</b>
	Me	<b>28/29</b>
Me	Me	<b>30/31</b>

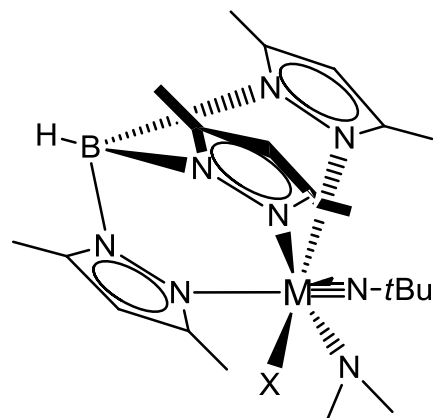
(\*) Estructura cristalina



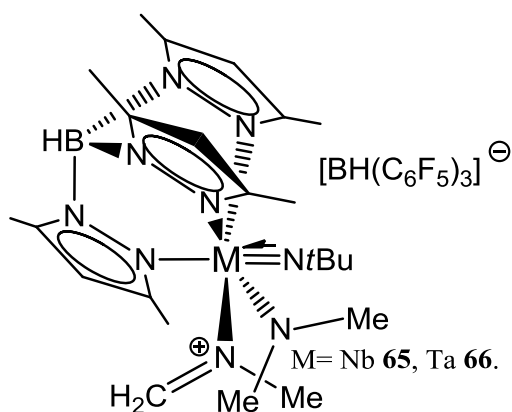
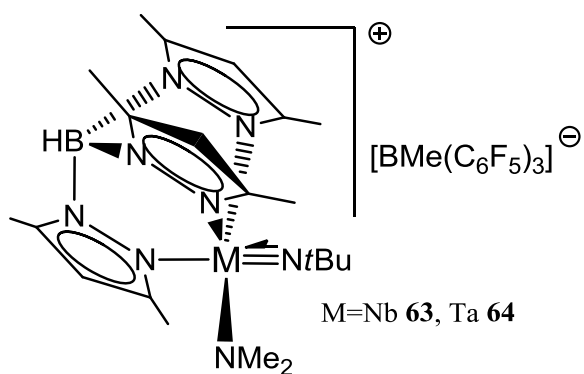
R = CH<sub>2</sub>CMe=CH<sub>2</sub> **42**



<u>X</u>	<u>R</u>	<u>Nb/Ta</u>
Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>43/44</b>
	CH <sub>2</sub> Ph	<b>45/46*</b>
	CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	<b>47/48</b>
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	<b>49/50</b>
	CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	<b>51/52</b>
	Me	<b>53/54</b>
Me	Me	<b>55/56</b>



<u>X</u>	<u>Nb/Ta</u>
Cl	<b>57/58*</b>
Me	<b>59/60</b>
NMe <sub>2</sub>	<b>61/62</b>



(\* ) Estructura cristalina

## INDICE

<b>Introducción, objetivos y estructura de la Memoria</b> .....	1
Introducción general.....	3
Objetivo.....	4
Estructura de la memoria.....	5
<b>CAPÍTULO I. Síntesis y estudio estructural de complejos tricloruro imido <math>[MCl_3(NtBu)L_x]</math> (<math>x=2</math>, <math>L= py</math>; <math>x=1</math> <math>L= tmeda</math>) y dicloruro imido hidruro tris(3,5-dimetilpirazolil)borato <math>[MTp^*Cl_2(NtBu)]</math> [<math>Tp^* = BH(3,5-Me_2C_3HN_2)_3</math>] de niobio y tántalo</b> .....	7
1.1 Introducción y antecedentes bibliográficos .....	9
1.2 Síntesis de complejos tricloruro imido y dicloruro imido hidruro tris(3,5-dimetilpirazolil)borato de niobio y tántalo (V) <b>1-6</b> .....	15
1.3 Estudio Estructural.....	17
1.3.1 Espectrofotometría infrarroja.....	17
1.3.2 Difracción de rayos-X de <b>5-6</b> .....	18
1.3.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear .....	21
<b>CAPÍTULO II. Síntesis y estudio estructural de los complejos trialquil imido <math>[MR_3(NtBu)]</math>, alquil cloruro imido <math>[MTp^*ClR(NtBu)]</math> y dimetil imido <math>[MTp^*Me_2(NtBu)]</math> de niobio y tántalo</b> .....	31
2.1 Introducción y antecedentes bibliográficos .....	33
2.2 Síntesis de complejos trialquil imido de niobio y tántalo (V) <b>7-17</b> .	37
2.2.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear .....	39
2.3 Síntesis de complejos alquil cloruro y dialquil imido hidruro tris(3,5-dimetilpirazolil)borato de niobio y tántalo (V) <b>18-31</b> .....	41
2.4 Estudio estructural.....	46
2.4.1 Espectrofotometría infrarroja.....	46
2.4.2 Difracción de rayos-X de <b>19-24</b> y <b>26-27</b> .....	49
2.4.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....	55
<b>CAPÍTULO III. Reactividad de los complejos trialquil imido <math>[MR_3(NtBu)]</math> y alquil imido <math>[MTp^*XR(NtBu)]</math> frente a isocianuro y la isomerización endo- <math>\rightarrow</math> exo- en los complejos cloruro imido iminoacilo <math>[MTp^*Cl(NtBu)\{C(R)NAr-\kappa^2C,N\}]</math></b> .....	71

3.1	Introducción y antecedentes bibliográficos.....	73
3.2	Síntesis de los derivados alquil <i>bis</i> -iminoacil imido de niobio y tántalo (V) <b>32-41</b> .....	77
3.2.1	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear .....	80
3.3	Síntesis de los derivados cloruro imido iminoacilo Tp* de niobio y tántalo (V) <b>43-56</b> .....	83
3.4	Estudio estructural .....	85
3.4.1	Espectrofotometría infrarroja .....	85
3.4.2	Difracción de rayos-X de <b>46</b> .....	87
3.4.3	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear .....	89
3.5	Isomerización endo→exo en los complejos iminoacilo.....	96
<b>CAPÍTULO IV. Síntesis de los complejos amido imido</b>		
<b>[MTp*X(NMe<sub>2</sub>)(N<i>t</i>Bu)] (X=Cl, Me, NMe<sub>2</sub>), estudio de su reactividad frente a B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y de la no rigidez estereoquímica.</b>		
..... 103		
4.1	Introducción y antecedentes bibliográficos.....	105
4.2	Síntesis de los derivados amido imido de niobio y tántalo <b>57-62</b> ...	107
4.3	Estudio Estructural .....	109
4.3.1	Espectrofotometría infrarroja .....	109
4.3.2	Difracción de rayos-X de <b>58</b> .....	110
4.3.3	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear .....	113
4.4	Reactividad frente B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	116
<b>CAPÍTULO V. Parte experimental</b> .....		
131		
5.1	Condiciones generales de trabajo .....	133
5.2	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. ....	134
5.3	Espectrofotometría infrarroja .....	135
5.4	Análisis elemental de C, H y N .....	135
5.5	Difracción de rayos-X .....	136
5.6	Descripción de las preparaciones .....	137
5.6.1	[MCl <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)py <sub>2</sub> ] (M=Nb <b>1</b> , Ta <b>2</b> ). ....	137
5.6.2	[MCl <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)(Me <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> N,N)] (M=Nb <b>3</b> , Ta <b>4</b> ). .....	138
5.6.3	[MTp*Cl <sub>2</sub> (N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>5</b> , Ta <b>6</b> ) .....	139
5.6.4	[MMe <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>7</b> , Ta <b>8</b> ). .....	141

5.6.5 [Nb(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)] ( <b>11</b> ).....	143
5.6.6 [M(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>13</b> , Ta <b>14</b> ).....	143
5.6.7 [M(CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>15</b> , Ta <b>16</b> ).....	145
5.6.8 [Ta(CHCMeCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (N <i>t</i> Bu)] ( <b>17</b> ). ....	146
5.6.9 [MTp*Cl(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>18</b> , Ta <b>19</b> ).....	147
5.6.10 [MTp*Cl(CH <sub>2</sub> Ph)(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>20</b> , Ta <b>21</b> ). ....	149
5.6.11 [MTp*Cl(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>22</b> , Ta <b>23</b> ).....	151
5.6.12 [MTp*Cl(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>24</b> , Ta <b>25</b> ).....	152
5.6.13 [MTp*Cl(CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph)(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>26</b> , Ta <b>27</b> ).....	154
5.6.14 a [MTp*Cl(CH <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>28</b> , Ta <b>29</b> ).....	156
5.6.14 b [MTp*Cl(CH <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>28</b> , Ta <b>29</b> ).....	157
5.6.15 [MTp*(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <i>t</i> Bu)] (M=Nb <b>30</b> , Ta <b>31</b> ).....	159
5.6.16 [Nb(Me)(N <i>t</i> Bu){C(Me)NAr-κ <sup>2</sup> C,N} <sub>2</sub> ] ( <b>32</b> ).....	160
5.6.17 [Nb(CH <sub>2</sub> Ph)(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> Ph)NAr-κ <sup>2</sup> C,N} <sub>2</sub> ] ( <b>33</b> ). ....	161
5.6.18 [M(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C,N} <sub>2</sub> ] (M=Nb <b>35</b> , Ta <b>36</b> ). ....	162
5.6.19 [M(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C,N} <sub>2</sub> ] (M=Nb <b>37</b> , Ta <b>38</b> ). ....	164
5.6.20 [M(CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph)(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph)NAr-κ <sup>2</sup> C,N} <sub>2</sub> ] (M=Nb <b>39</b> , Ta <b>40</b> ). ....	165
5.6.21 [Ta(CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub> )(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C} <sub>2</sub> ] ( <b>41</b> ). .....	167
5.6.22 [Ta(CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C,N} <sub>1</sub> ]( <b>42</b> ). .....	168
5.6.23 [MTp*Cl(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C,N}] (M=Nb <b>43</b> , Ta <b>44</b> ). .....	169
5.6.24 [MTp*Cl(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> Ph)NAr-κ <sup>2</sup> C,N}] (M=Nb <b>45</b> , Ta <b>46</b> ). .....	171
5.6.25 [MTp*Cl(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C,N}] (M=Nb <b>47</b> , Ta <b>48</b> ).....	173
5.6.26 [MTp*Cl(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )NAr-κ <sup>2</sup> C,N}] (M=Nb <b>49</b> , Ta <b>50</b> ).....	175
5.6.27 [MTp*Cl(N <i>t</i> Bu){C(CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph)NAr-κ <sup>2</sup> C,N}] (M=Nb <b>51</b> , Ta <b>52</b> ).....	177
5.6.28 [MTp*Cl(N <i>t</i> Bu){C(Me)NAr-κ <sup>2</sup> C,N}] (M=Nb <b>53</b> , Ta <b>54</b> )....	179

5.6.29 [MTp*Me( <i>Nt</i> Bu){C(Me)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb <b>55</b> , Ta <b>56</b> )... 181	181
5.6.30 [MTp*Cl(NMe <sub>2</sub> )( <i>Nt</i> Bu)] (M=Nb <b>57</b> , Ta <b>58</b> ).....183	183
5.6.31 [MTp*Me(NMe <sub>2</sub> )( <i>Nt</i> Bu)] (M=Nb <b>59</b> , Ta <b>60</b> )..... 185	185
5.6.32 [MTp*(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>Nt</i> Bu)] (M=Nb <b>61</b> , Ta <b>62</b> )..... 187	187
5.6.33 [MTp*(NMe <sub>2</sub> )( <i>Nt</i> Bu)] <sup>+</sup> [BMe(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (M=Nb <b>63</b> , Ta <b>64</b> ). ... 188	188
5.6.34 [MTp*(NMe <sub>2</sub> )( <i>Nt</i> Bu){N(CH <sub>2</sub> )Me- $\kappa^1$ N}] <sup>+</sup> [BH(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (M=Nb <b>65</b> , Ta <b>66</b> )..... 190	190
Conclusiones..... 197	197
Summary ..... 203	203
Bibliografía.....219	219



# **Introducción, objetivos y estructura de la Memoria**



## Introducción general

La presente Memoria describe los resultados obtenidos en el campo de la Química Organometálica, en particular, de los complejos imido mononucleares de niobio y tántalo en estado de oxidación (V).

Los compuestos que poseen enlace múltiple metal-ligando, especialmente los derivados imido de los metales de los primeros grupos de transición, forman un importante conjunto de sustancias debido a su participación en procesos industriales como los de oxidación y metátesis, entre otros.<sup>1-3</sup> Aunque el desarrollo más notable en este área se produjo en la década de 1990s, la preparación y el desarrollo de una nueva clase de catalizadores “no metalloceno”,<sup>1</sup> nos muestra que actualmente este área de la ciencia se encuentra en permanente desarrollo.<sup>4-8</sup>

En los últimos años, se han descrito muchos complejos imido neutros de metales del grupo 5,<sup>9</sup> y aunque el ligando imido estabiliza metales en alto estado de oxidación y suele actuar como un ligando auxiliar,<sup>10-11</sup> en otras ocasiones se comporta como un grupo reactivo que participa en procesos como, la metátesis de iminas y carbodiimidias, el intercambio entre ligandos imido/oxo y la activación de enlaces C-H en hidrocarburos aromáticos.<sup>12-17</sup> Más recientemente,<sup>17</sup> se han descrito complejos imido neutros y catiónicos de tántalo y se han empleado en procesos de inserción frente a moléculas orgánicas insaturadas. En los procesos de inserción de isocianuro orgánico y monóxido de carbono en el enlace M-C<sub>alquilo</sub>, los fragmentos iminoacilo y acilo que resultan [M{C(R)E}] (E= O, NR'; R, R' = alquilo, arilo) constituyen una poderosa herramienta para formar nuevos

enlaces C-C en condiciones suaves y simultáneamente, son intermedios en algunas transformaciones promovidas por metales de transición.<sup>12-15</sup>

En este contexto, nuestro grupo de investigación completó un estudio sistemático sobre la reacción de inserción de isocianuro 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC en el enlace M-C de complejos [MCp\*Cl<sub>4-x</sub>Me<sub>x</sub>] (M = Nb,<sup>18</sup> Ta;<sup>19-21</sup> Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; x = 1-4), en el que se sintetizaron una serie de derivados iminoacilo (x=1), azametalciclopropano (x= 2, 3) y alquenilamido imido (x= 3, 4). Por otro lado, también se prepararon compuestos iminoacilo [MCpX(NAr){C(R)NAr}] (M=Nb, Cp=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>; M=Ta, Cp=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; X=Cl, R; Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) vía inserción de ArNC en el enlace M-C<sub>alquilo</sub> de complejos alquil cloruro o dialquil imido [MCpXR(NAr)]; en contraste con este resultado, la inserción en derivados alquil metil imido implica la migración del grupo alquilo o metilo, proporcionando una mezcla de complejos metil alquiliminoacilo y alquil metiliminoacilo, respectivamente.<sup>16</sup>

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y continuando con el desarrollo de esta línea de investigación, nos pareció interesante abordar el estudio de los derivados tricloruro *tert*-butilimido de niobio y tántalo (V), convencidos de que la ausencia del ligando ciclopentadienilo en la esfera de coordinación del metal alteraría la estabilidad y reactividad de los complejos.

### **Objetivo**

- La síntesis, el estudio de la reactividad y de la no rigidez estereoquímica de nuevos complejos imido de niobio y tántalo, en función del número de átomos de nitrógeno en la esfera de coordinación del centro metálico, utilizando la Espectroscopia de

Resonancia Magnética Multinuclear de Alta Resolución, en particular la de  $^{15}\text{N}$ .

### Estructura de la Memoria

La Memoria recoge la mayor parte de los resultados obtenidos en el transcurso de los últimos cuatro años y consta de cinco capítulos, cuyos contenidos se detallan a continuación.

- En el capítulo I se describe la preparación y el comportamiento de los derivados cloruro imido  $[\text{MCl}_n(\text{NtBu})\text{L}_x]$  ( $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{L}=\text{piridina}=\text{py}$ ,  $x=2$ ,  $n=3$ ;  $\text{L}=\text{N}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{N}'$ ,  $\text{N}'$ -tetrametiletlenodiamina= $\text{tmeda}$ ,  $x=1$ ,  $n=3$ ;  $\text{L}=\text{BH}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3=\text{Tp}^*$ ,  $x=1$ ,  $n=2$ ), utilizados como productos de partida.
- El capítulo II se analiza la reactividad de los derivados tri- y dicloruro imido  $[\text{MCl}_3(\text{NtBu})\text{py}_2]$  y  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$  ( $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) frente a agentes alquilantes. En los complejos  $[\text{MTp}^*\text{ClR}(\text{NtBu})]$  se observan dos estados de conformación, *gauche-syn* y *gauche-anti*, tanto en el estado sólido como en disolución.
- En el capítulo III, se exponen los resultados obtenidos en el proceso de inserción de isocianuro en el enlace M-C de los complejos alquilo sintetizados previamente y se discute, la isomerización irreversible *endo*-  $\rightarrow$  *exo*- en los complejos cloruro imido iminoacilo de niobio.

- El capítulo IV, describe la preparación de derivados cloruro amido imido, amido metil imido y diamido imido [MTp\*X(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)] (M= Nb, Ta; X= Cl, Me, NMe<sub>2</sub>), el estudio de su no rigidez estereoquímica y su reactividad frente a B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Se propone el mecanismo de isomerización en las especies “cation-like” y el de formación de los compuestos carbocatiónicos amido imido imina.
- En la Parte Experimental (capítulo V), mencionamos las condiciones generales para la síntesis de los compuestos organometálicos junto con los datos analíticos y espectroscópicos, así como una breve descripción de las técnicas instrumentales utilizadas.
- Finalmente, se destacan las conclusiones del trabajo, un breve resumen de la Memoria en inglés y la lista de las referencias bibliográficas utilizadas en su elaboración.

# CAPÍTULO I.

**Síntesis y estudio estructural de complejos  
tricloruro imido  $[MCl_3(NtBu)L_x]$  ( $x=2$ ,  $L= py$ ;  
 $x=1$   $L = tmeda$ ) y dicloruro imido  
hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato  
 $[MTp^*Cl_2(NtBu)]$  [ $Tp^* = BH(3,5-Me_2C_3HN_2)_3$ ]  
de niobio y tántalo.**



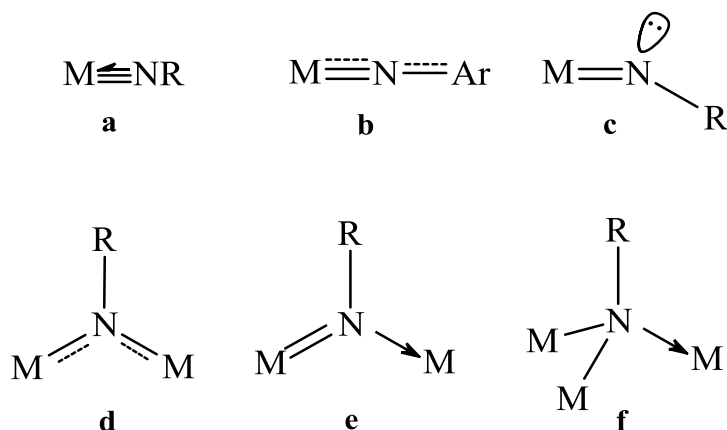


## **1.1 Introducción y antecedentes bibliográficos**

Los organoderivados formados por los metales de los primeros grupos de transición en alto estado de oxidación con sustituyentes  $\pi$ -dadores fuertes, entre los que se encuentra el grupo imido,<sup>22</sup> son especies versátiles al intervenir como catalizadores en procesos que suponen la transferencia del fragmento imido a un sustrato orgánico,<sup>22</sup> la amoxidación de propileno<sup>23-24</sup> y la aziridinación<sup>25</sup> e hidroaminación<sup>26-27</sup> de olefinas. También se emplean estas especies en procesos de metátesis<sup>10-11, 28-29</sup> de alquenos y alquinos, en procesos ROMP,<sup>30-32</sup> activación de enlaces C-H<sup>33-35</sup> y cicloadición.<sup>26, 33, 36-37</sup>

El ligando imido ha sido utilizado para estabilizar metales de transición en alto estado de oxidación, ya que puede participar en una extensa donación  $\pi$  ( $M \equiv N$ ) si el átomo de nitrógeno adopta un entorno que posibilita la interacción ( $p\pi-d\pi$ ) con los orbitales d vacíos del metal. Adicionalmente, puede estabilizar a los centros metálicos con bajos índices de coordinación o de elevada reactividad, sin olvidar que la presencia de un grupo orgánico permite modelar, en cierta medida, las propiedades estéricas y electrónicas del complejo. De ésta forma, la presencia de grupos voluminosos puede ser útil para controlar la tendencia a la formación de especies con el ligando imido puente, que ocasionalmente puede determinar la formación de oligómeros o clústers metálicos, al igual que ocurre con los derivados oxo. La sustitución de grupos alquilo por arilo en el ligando imido puede incluso facilitar la cristalización de estos complejos.

Un ligando imido se puede coordinar a un metal de distinto modo, como se muestra en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1. Modos de coordinación del ligando imido.

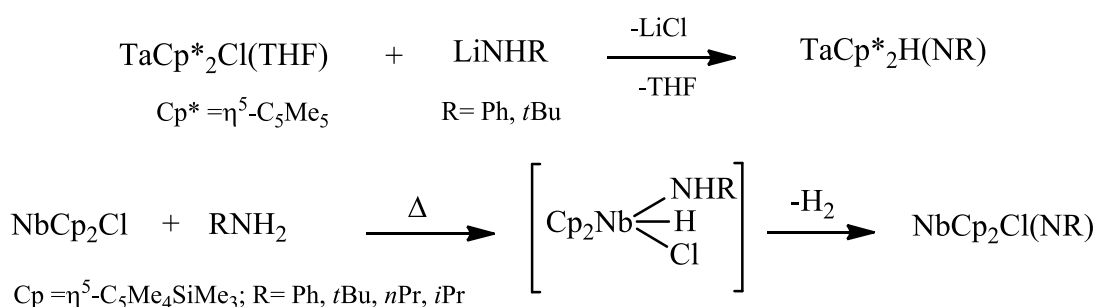
En los modos **a** y **b**, el átomo de nitrógeno exhibe una hibridación  $sp$  y el ángulo de enlace  $M-N-R$  está cercano a  $180^\circ$ . Además, en el modo **a** la donación del par de electrones libre del átomo de nitrógeno al metal es muy efectiva para estabilizar altos estados de oxidación,<sup>16, 18, 38-41</sup> actuando el grupo imido como dador de  $4 e^-$ . Cuando el sustituyente del nitrógeno imido es un arilo con los sustituyentes en posiciones *orto-* y *para-* puede aparecer el modo **b** con un ligando imido dador de  $2e^-$ . El par libre del átomo de nitrógeno se encuentra compartido entre el centro metálico y el grupo Ar.

En el modo **c** el átomo de nitrógeno presenta una hibridación  $sp^2$ , adquiriendo una disposición angular ( $\approx 120^\circ$ ), formando un doble enlace ( $\sigma + \pi$ ) con el metal. Este modo de coordinación se presenta en metales cuyo estado de oxidación no es tan alto y el par libre del átomo de nitrógeno imido no participa en el enlace metal-nitrógeno (no existe conjugación  $p\pi-d\pi$ ).

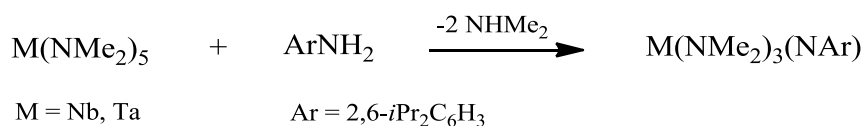
Los modos de coordinación **d**, **e** y **f** son menos usuales, pero se pueden presentar en complejos de metales en bajo estado de oxidación, que incluso pueden exhibir enlace metal-metal.<sup>12-13, 15, 17, 19-21</sup> Además, las propiedades electrónicas y estéricas del ligando imido varían en función de las características del sustituyente orgánico. Así, cuando el sustituyente R es un grupo voluminoso disminuye la tendencia a formar enlace metal-metal.<sup>42</sup>

En lo que se refiere a los complejos imido de metales del grupo 5, la mayor parte presentan un ligando imido coordinado al metal con una disposición casi lineal ( $>160^\circ$ ) y por tanto, actuando como dador de  $4 e^-$ . En la bibliografía, aparecen recogidos muchos procedimientos sintéticos para acceder a ellos y un resumen de los más significativos sería el siguiente:

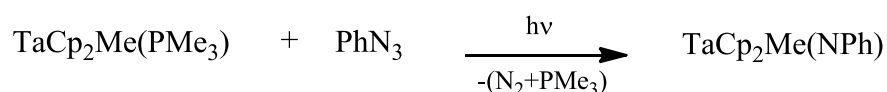
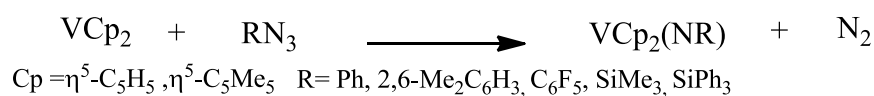
i) Reacción de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno a partir de amidas y aminas coordinadas a metales en estado de oxidación III; así, se obtienen complejos imido metalloceno.<sup>43-44</sup>



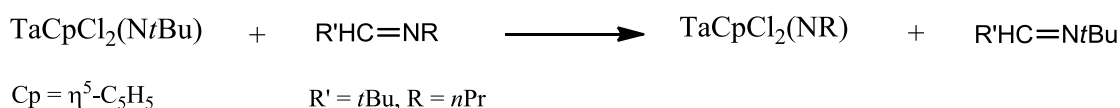
ii) Las pentaamidas de niobio y tántalo reaccionan con aminas aromáticas dando derivados amido imido.<sup>44-45</sup>



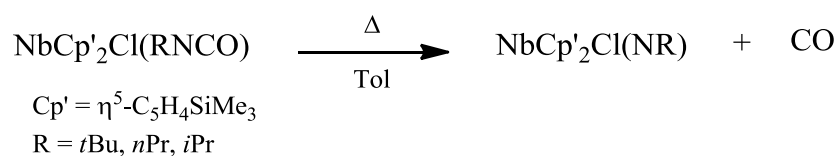
iii) Oxidación de complejos de metales en bajo estado de oxidación con azidas orgánicas.<sup>46-47</sup>



iv) Intercambio del ligando imido por otros con enlace múltiple<sup>24</sup> como iminas,<sup>22</sup> isocianatos,<sup>48</sup> nitrilos,<sup>49</sup> etc...



v) Descomposición térmica de un derivado isocianato.<sup>50</sup>





sido ampliamente utilizado como grupo estabilizante debido a su fuerte capacidad electrodonadora ( $6e^-$ ), para formar complejos de metales en alto estado de oxidación.<sup>57-65</sup> Los ligandos más utilizados han sido  $\{\text{BH}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\}^-$ , (Tp = hidrurotrispirazolilborato) y  $\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3\}^-$ ,  $\{\text{Tp}^* = \text{hidrurotris}(3,5\text{-dimetilpirazolil})\text{borato}\}$ .

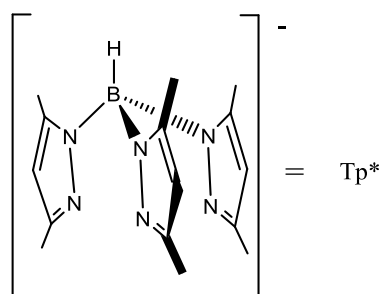


Figura 1.1. El ligando hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato.

Con respecto a los metales del grupo 5, la síntesis de nuevos complejos con ligandos Tp o Tp\* con rendimiento medio/alto depende en gran medida de las condiciones experimentales, ya que normalmente se producen reacciones secundarias que dificultan su accesibilidad como productos de partida.<sup>66-67</sup> No obstante, se ha preparado una amplia serie de derivados conteniendo además ligandos halo, alcóxido, alquilo, imido, oxo y alquino<sup>58, 68-92</sup>

El diseño previo de los catalizadores moleculares de alta actividad basados en metales de transición permite sintetizar materiales polímeros con propiedades específicas.<sup>93-94</sup> Desde hace años, muchos grupos de investigación realizan unos esfuerzos continuos para lograr catalizadores eficientes de la polimerización de  $\alpha$ -olefinas.<sup>5, 7-8, 95-98</sup> En el grupo 5, se han probado con éxito algunos catalizadores de vanadio<sup>99-113</sup> y niobio,<sup>114-116</sup> mientras que en el caso de tántalo los compuestos con ligandos

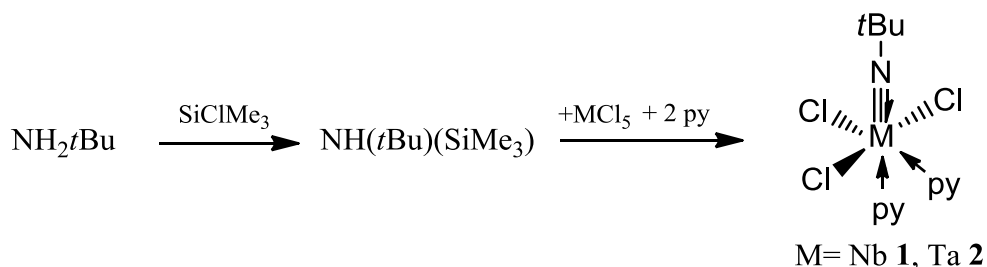
aminopiridina exhiben una alta actividad en la polimerización de etileno.<sup>117-</sup>

122

## **1.2 Síntesis de complejos tricloruro imido [MCl<sub>3</sub>(N*t*Bu)L<sub>x</sub>] y dicloruro imido [MTp\*Cl<sub>2</sub>(N*t*Bu)] de niobio y tántalo (V) 1-6**

A pesar de que los primeros complejos halo imido de estequiometría [MX<sub>3</sub>(NR)L<sub>2</sub>] (M = Nb, Ta; R = alquilo, arilo; X = haluro; L = ligando neutro  $\sigma$ -dador) se conocen desde hace 20 años,<sup>54, 123-124</sup> en la bibliografía solo se han reportado escasos ejemplos de su reactividad,<sup>54</sup> alguna estructura molecular<sup>124</sup> y varias propiedades luminiscentes.<sup>125</sup>

Mediante una modificación del método descrito (la *tert*-butil trimetilsililamina no se aísla y se utiliza *in situ*, véase Parte Experimental),<sup>124</sup> los complejos pseudooctaédricos tricloruro imido [MCl<sub>3</sub>(N*t*Bu)py<sub>2</sub>] (M = Nb **1**, Ta **2**) fueron sintetizados con rendimientos superiores al 80%, tratando las disoluciones en tolueno de los pentacloruros MCl<sub>5</sub> (M = Nb, Ta) con la amina secundaria NH(*t*Bu)(SiMe<sub>3</sub>) en presencia de piridina (véase Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Síntesis de complejos tricloruro imido bispiridina **1-2**.





Todos los cloruro derivados **1-6** son sensibles a la humedad, siendo absolutamente necesario el empleo de disolventes secos y superficies de vidrio hidrofóbicas. Pueden ser almacenados y manipulados en atmósfera inerte durante varios meses. Los complejos tricloruro imido **1-4** son solubles en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, disolventes clorados, éter etílico y tetrahidrofurano. La solubilidad de los complejos dicloruro imido **5-6** es muy similar a la de los tricloruros imido, pero en disolventes alifáticos sólo son parcialmente solubles.

### **1.3 Estudio Estructural**

El estudio estructural de los complejos **1-6** se abordó empleando la espectrofotometría IR, la espectroscopia de resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) y además, la difracción de rayos-X para los monocristales de los derivados dicloruro imido **5-6**.

#### **1.3.1 Espectrofotometría infrarroja**

En la Tabla 1.1 se recoge una selección de las bandas más importantes que exhiben estos complejos.

Tabla 1.1. Datos de espectrofotometría IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) para los complejos **1-6**.

	<b>B-H</b>	<b>C=N st</b>	<b>M<math>\equiv</math>N</b>	<b>N-C-R flexión</b>
<b>1 Nb</b>	-----	1606 (mf)	1359 (f)	1247 (mf)
<b>2 Ta</b>	-----	1609 (mf)	1357 (f)	1281 (mf)
<b>3 Nb</b>	-----	-----	1358 (m)	1243 (f)
<b>4 Ta</b>	-----	-----	1356 (m)	1280 (f)
<b>5 Nb</b>	2542 (m)	1573 (m)	1360 (f)	1261 (m)
<b>6 Ta</b>	2544 (m)	1572 (m)	1374 (m)	1262 (m)

En todos los complejos, la vibración más significativa es la debida a la tensión del enlace  $M \equiv N_{\text{imido}}$  que se localiza alrededor de  $1360 \text{ cm}^{-1}$  y confirma inequívocamente la presencia del ligando imido.<sup>16, 126-128</sup> Además, la banda localizada aproximadamente en  $1262 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de flexión del fragmento  $N_{\text{imido}}\text{-C-R}$ .<sup>129</sup>

En los complejos **1** y **2**, la presencia del ligando piridina<sup>130</sup> queda demostrada por la banda de intensidad muy fuerte localizada en  $1606$  (**1**) y  $1609$  (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión  $\nu_{\text{C=N}}$ . En el caso de los derivados  $\text{Tp}^*$ , la banda media que aparece en  $2542$  (**5**) y  $2544$  (**6**)  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a la vibración de tensión del enlace  $\text{B-H}(\text{Tp}^*)$ <sup>86, 89, 131-134</sup> y confirma la presencia del ligando  $\text{Tp}^*$ .

### 1.3.2 Difracción de rayos-X de 5-6

La lenta evaporación del disolvente a partir de las disoluciones saturadas de los complejos **5-6** en tolueno, generó monocristales adecuados para el estudio de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos-X. Los datos de los cristales se recogen en la Parte Experimental de esta Memoria (pág. 193).

La estructura molecular de los complejos dicloruro imido **5** y **6** se muestra en las Figuras 1.2 y 1.3, respectivamente, y una selección de longitudes y ángulos de enlace se exponen en la Tabla 1.2.

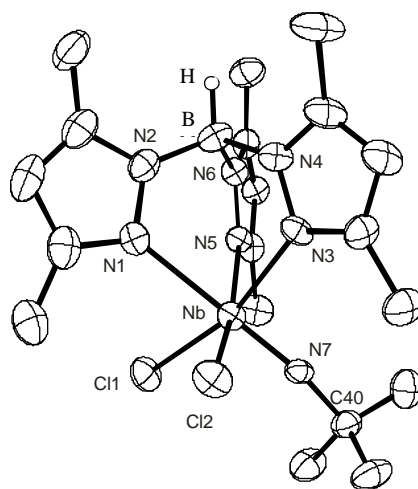


Figura 1.2. Diagrama ORTEP del complejo 5.

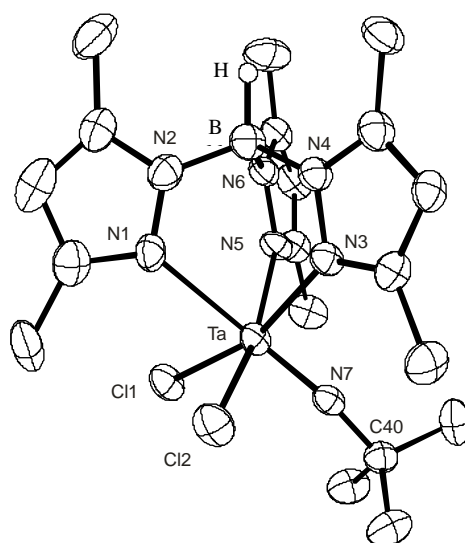


Figura 1.3. Diagrama ORTEP del complejo 6.

Tabla 1.2. Longitudes y ángulos de enlace más significativos de los complejos [MTp\*Cl<sub>2</sub>(N*t*Bu)] (M=Nb **5**, Ta **6**).

M	Nb <b>5</b>	Ta <b>6</b>
Longitudes de enlace (Å)		
M-N7	1.758(6)	1.757(6)
M-Cl(1)	2.393(2)	2.396(2)
M-Cl(2)	2.408(2)	2.384(2)
M-N1	2.382(7)	2.378(6)
M-N3	2.216(6)	2.211(6)
M-N5	2.241(6)	2.200(5)
Ángulos de enlace (°)		
M-N7-C40	171.9(6)	172.5(5)
N7-M-N1	179.3 (3)	179.3 (2)
N1-M- N3	81.5(2)	81.5(2)
N3-M-N5	80.3(2)	80.7(2)

Ambos complejos presentan una geometría pseudooctaédrica distorsionada, en la que el átomo metálico se enlaza a tres átomos de nitrógeno (con una coordinación facial) del ligando hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato, a dos átomos de cloro localizados en *cis*- y a un ligando imido. La distancia M-N del grupo pirazolilo localizado en *trans*- respecto al ligando imido (M=Nb **5**, 2.382(7) Å; Ta **6**, 2.378(6) Å; ángulo de enlace, ∠N7-M-N1 179.3(2)°) es más larga que las distancias M-N de los grupos pirazolilo *trans*- a los átomos de cloro (media, M=Nb **5**, 2.228 Å; Ta **6**, 2.205 Å; ángulos de enlace, media, ∠Cl1-M-N3 168.3°, ∠Cl2-M-N5 85.9°). La elongación del enlace M-N se atribuye a las distintas propiedades electrónicas de los ligandos imido (+I) y cloruro (-I). La longitud media de enlace M-N para los grupos pirazolilo (M=Nb **5**, 2.279 Å; Ta **6**, 2.263 Å) es algo mayor que la reportada para [TaTp\*Cl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-fenilpropino)] (media 2.25 Å)<sup>90</sup> y [TaTp\*Cl<sub>3</sub>][TaCl<sub>6</sub>] (media 2.16 Å),<sup>85</sup> pero

del mismo orden que las descritas para los complejos [TaTp\*ClEt( $\eta^2$ -fenilpropino)] (media 2.28 Å),<sup>88</sup> [TaTp\*ClMe<sub>3</sub>]<sup>70</sup> y [TaTp\*Cl(CH<sub>2</sub>*t*Bu)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>NPh)]<sup>58</sup> (media, 2.27 Å). El valor medio de los ángulos  $\angle$ N-M-N formados por el ligando tridentado Tp\* (81.8°) es similar en ambos complejos y está dentro del rango descrito para los derivados hidruotrispirazolilborato de niobio y tántalo (73-83°).<sup>58, 70, 85, 88, 90, 122</sup> La distancia M-N<sub>imido</sub> y el ángulo  $\angle$ M-N-C(*t*Bu) para el ligando imido son 1.758 Å y 172.2° (media), valores típicos para los complejos imido de niobio y tántalo.<sup>19-20, 135-137</sup>

### 1.3.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN para los complejos cloruro imido **1-4** están de acuerdo con una disposición estructural *cis*, *mer*-pseudooctaédrica. Los complejos **5-6** adoptan una disposición *fac*-pseudooctaédrica.

Los espectros de protón de los derivados tricloruro imido *bis*-piridina **1-2** registrados en disolución de benceno-d<sub>6</sub> a 25°C muestran, además de los singletes para el grupo *tert*-butilo C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a  $\delta$  1.48 (9H) **1** y  $\delta$  1.53 (9H) **2**, seis multipletes en la zona comprendida entre  $\delta$  6 y 9.5 (véase la Figura 1.4) debido a las resonancias de <sup>1</sup>H de dos anillos piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) coordinados al centro metálico. No obstante, tres multipletes están bien resueltos y cumplen la proporción molar para un anillo de piridina (2H, 1H y 2H), mientras que las otras tres señales son más anchas y exhiben una integral mayor (2.6H, 1.15H, 2.25H **2**) de la que debería ser. Además, en el espectro del complejo **2** se observan dos señales anchas muy minoritarias a  $\delta$  6.7 (0.16H) y 6.35 (0.25H) que pueden ser asignadas a los protones *H*<sub>para</sub> y *H*<sub>meta</sub> de la piridina libre, que a su vez está en el intercambio de espines

con la piridina coordinada. Según los datos del espectro “NOESY-1D” [mixN=500ms], el multiplete a  $\delta \approx 8.9$  corresponde a la resonancia del protón  $H_{orto}$  de la piridina coordinada en la posición ecuatorial.

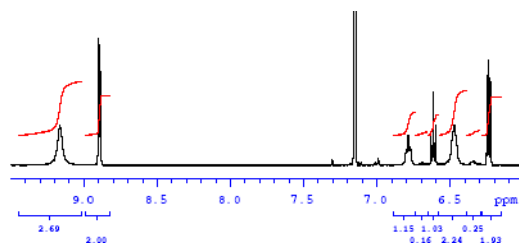


Figura 1.4. Región  $\delta$  6-10 del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **2** en benceno- $d_6$ .

El comportamiento espectral observado para ambos complejos **1** y **2** se puede explicar por el intercambio entre la piridina libre y la coordinada, es decir, por la coordinación-descoordinación de la piridina axial.

Para confirmar nuestra propuesta, se prepararon mezclas de los complejos **1** y **2** con piridina en proporción molar 1:0.7 en tolueno- $d_8$  y se realizó un experimento de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable Figura 1.5.

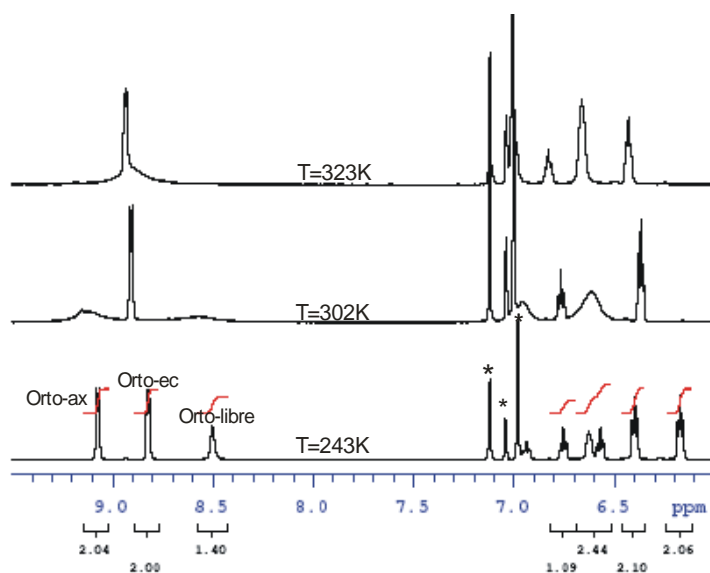
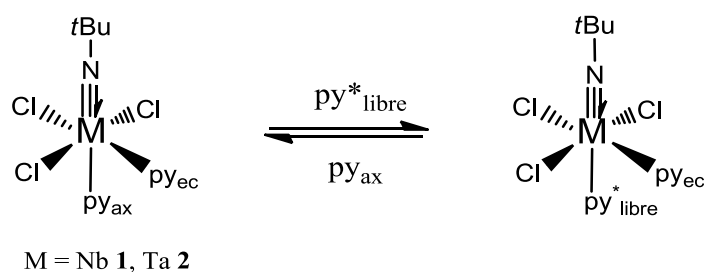


Figura 1.5. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de una mezcla de **2** con py libre en tolueno- $d_8$  (\*).

El espectro registrado a  $T=243\text{K}$  muestra con toda claridad tres tipos de piridina distintos: a) py coordinada a la posición axial, b) py coordinada a la posición ecuatorial y c) py no coordinada o libre. Al subir la temperatura, se observa que las resonancias correspondientes a las piridinas axial y libre, están en un intercambio o en coalescencia mutua entre dos posiciones con distinta población, pasando por los puntos de colapso a  $313\text{K}$  ( $\Delta G^\ddagger = 15.3 \text{ kcal/mol}$ , **1**) y a  $317\text{K}$  ( $\Delta G^\ddagger = 15.4 \text{ kcal/mol}$ , **2**), respectivamente. Dicho proceso se puede resumir en el Esquema 1.5.



Esquema 1.5. Proceso de coordinación-descoordinación de la piridina axial.

Adicionalmente, los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  están de acuerdo con la estructura planteada en el Esquema 1.5. En los espectros, se observan dos señales para el grupo *tert*-butilo  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$  a  $\delta$  72.6, 30.7 (**1**); 67.0, 32.2 (**2**), tres para la  $\text{py}_{\text{axial}}$  ( $\text{py}_{\text{ax}}$ ) a  $\delta$  151.7 (orto-), 123.7 (meta-), 138.2 (para-) (**1**), 152.0, 123.5, 137.6 (**2**) y otras tres, para la  $\text{py}_{\text{ecuatorial}}$  ( $\text{py}_{\text{ec}}$ ) a  $\delta$  152.6, 124.1, 138.6 (**1**); 153.1, 123.7, 138.9 (**2**).

Desde hace varias décadas, en los estudios espectroscópicos de RMN, los desplazamientos químicos de  $^{19}\text{F}$  y  $^{13}\text{C}$  en la posición-4 de los anillos aromáticos<sup>138</sup> (véase Figura 1.6, pág 24) se utilizan para determinar valores de las constantes de Hammett<sup>139</sup> ( $\rho$ ) de los sustituyentes **X** en posición-1.

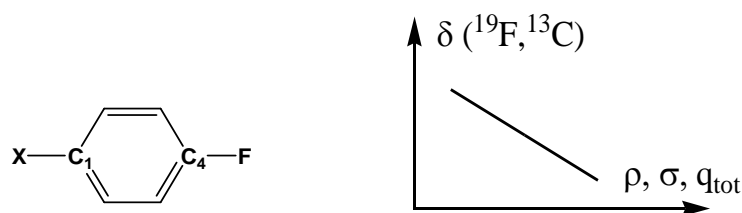


Figura 1.6. Determinación de los valores de ( $\rho$ ) por RMN.

De acuerdo con ello, pensamos que el dato más relevante en los espectros de  $^{13}\text{C}$  es el desplazamiento químico de carbono en la posición *para*- de los anillos piridina (valores de  $\delta$  subrayados en el párrafo anterior) y que, en nuestro caso, son prácticamente iguales para los ligandos  $\text{py}_{\text{ax}}$  y  $\text{py}_{\text{ec}}$ . Este resultado, nos permite proponer que los fragmentos  $\text{MCl}_3(\text{N}t\text{Bu})$  tienen los mismos valores de la constante de Hammett ( $\rho$ ) no solo para las posiciones axial y ecuatorial, sino también para  $\text{M} = \text{Nb}$  y  $\text{Ta}$ .

En los aductos **3-4**, un ligando bidentado como *tmeda* puede adoptar dos disposiciones diferentes (Figura 1.7).

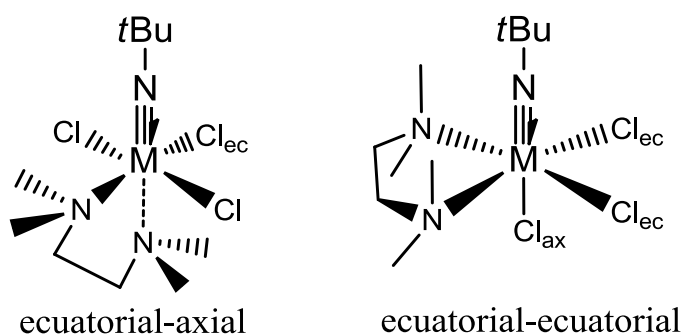


Figura 1.7. Posibles disposiciones del ligando *tmeda* en **3-4**.

En cada uno de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **3** y **4** (véase Figura 1.8) se registra un singlete para los protones del grupo *tert*-butilo  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$  (9H), dos singletes para los protones de los grupos metilo  $\text{NMe}_2$  (6H, 6H) y además, se observa un sistema de espín tipo



AA'BB' correspondiente al fragmento  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  a  $\delta_{\text{av}}$  1.853 (4H) **3** y 1.850 (4H) **4**, con una diferencia muy pequeña de los desplazamientos químicos  $\Delta\sigma = \sigma_{\text{AA}'} - \sigma_{\text{BB}'} = 21 \text{ Hz}$  (**3**) y  $< 2 \text{ Hz}$  (**4**). Este comportamiento espectral, estaría de acuerdo con ambas disposiciones del ligando bidentado (véase Figura 1.7), que se caracterizan por presentar una simetría  $C_s$ . En la disposición ecuatorial-axial, el plano de simetría contiene a los átomos  $\text{N}_{\text{imido}}$ , M,  $\text{Cl}_{\text{ec}}$  y ambos átomos de nitrógeno del ligando tmeda, mientras que en la ecuatorial-ecuatorial, el plano de simetría incluye el enlace  $\text{N}_{\text{imido}}-\text{M}$  y bisecta los ángulos  $\text{N}_{\text{quelato}}-\text{M}-\text{N}_{\text{quelato}}$  y  $\text{Cl}_{\text{ec}}-\text{M}-\text{Cl}_{\text{ec}}$ .

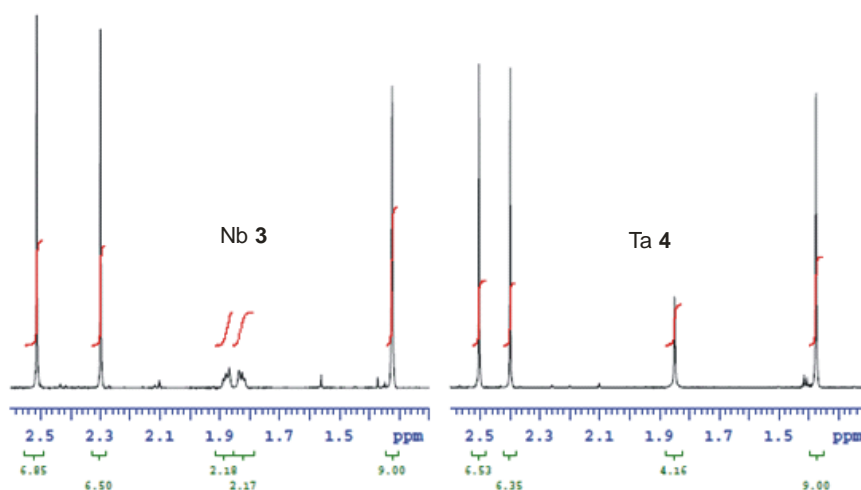


Figura 1.8. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **3** y **4** en benceno- $d_6$ .

Sin embargo, la observación en el espectro de  $^{13}\text{C}$  de dos resonancias para el fragmento  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  a  $\delta$  56.4, 58.6 (**3**) y a  $\delta$  56.7, 59.3 (**4**), y de dos resonancias de  $^{15}\text{N}$  para los nitrógenos del ligando quelato  $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$  a  $\delta$  -347, -332 (**3**) y a  $\delta$  -346, -329 (**4**) (véase Figura 1.9) justifican inequívocamente la geometría *cis*-, *mer*- pseudo-octaédrica para dichos complejos.

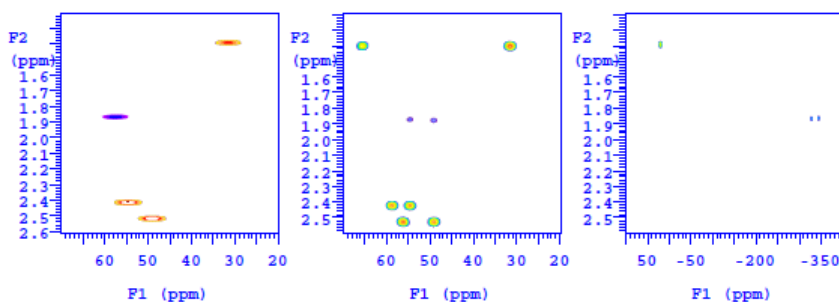


Figura 1.9. Espectros  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2hsqcse (izquierdo),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2hmbc (central) y  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  gHMBCAD (derecho) del complejo **4** en benceno- $\text{d}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ . La dimensión F2 se corresponde con la resonancia de  $^1\text{H}$ .

En definitiva, el ligando tmeda ocupa una posición axial y otra ecuatorial en los complejos **3-4**. La posición axial en los complejos **3-4** se caracteriza por resonancias más apantalladas para el grupo amino ( $\Delta\delta = \delta_{\text{ax}} - \delta_{\text{ec}}$ ) tanto de  $^{15}\text{N}$  ( $\text{NMe}_2$ ) [ $\Delta\delta = -15$  (**3**),  $-17$  (**4**)] como de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{NMe}_2$ ) [ $\Delta\delta = -4.7$  (**3**),  $-5.4$  (**4**)].

Tabla 1.3. Desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  del ligando  $\text{Tp}^*$  para los derivados **5-6** en benceno- $\text{d}_6$   $25^\circ\text{C}$ .

	Axial		Ecuatorial	
	$\text{N}_1$	$\text{N}_2$	$\text{N}_1$	$\text{N}_2$
Nb ( <b>5</b> )	-160.0	-116.0	-156.0	-119.6
Ta ( <b>6</b> )	-159.5	-116.0	-156.0	-120.0

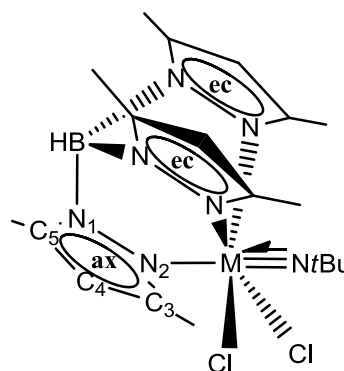


Figura 1.10. Numeración de las posiciones de coordinación del anillo 3,5-dimetilpirazolilo en los complejos **5-6**.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  para los derivados dicloruro imido  $\text{Tp}^*$  **5-6** coinciden con los descritos en la bibliografía<sup>75</sup> (véase Parte Experimental, pág. 139-140) y confirman, que se trata de especies con geometría *fac*-pseudooctaédrica. La Tabla 1.3 contiene los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  para el ligando  $\text{Tp}^*$ , mientras que la Figura 1.10 se muestra la numeración de los átomos en los anillos 3,5-dimetilpirazolilo y de las posiciones de coordinación de los mismos.

Como se observa en la Tabla 1.3 (véase, pág. 26), las resonancias correspondientes a nitrógenos unidos al átomo de boro ( $\text{N}_1$ ) están más apantalladas que las resonancias de nitrógenos unidos al metal ( $\text{N}_2$ ) [ $\Delta\delta_{\text{ax}}=\delta\text{N}_1-\delta\text{N}_2=-44$  y  $\Delta\delta_{\text{ec}}=\delta\text{N}_1-\delta\text{N}_2=-36$ ], de acuerdo con las distintas cargas electrónicas localizadas en estos átomos. Además, los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  dependen claramente de la posición de coordinación del anillo pirazolilo al metal, siendo 4 ppm mayores para  $\text{N}_2$  en la posición *axial* y 4 ppm menores para  $\text{N}_1$  *axial*. En ambos complejos **5-6** la constante de apantallamiento de  $^{15}\text{N}_2$  no depende de la naturaleza del metal.

La Figura 1.11 muestra el resumen de los desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{15}\text{N}$  obtenidos en el presente trabajo para los complejos **1-6**.

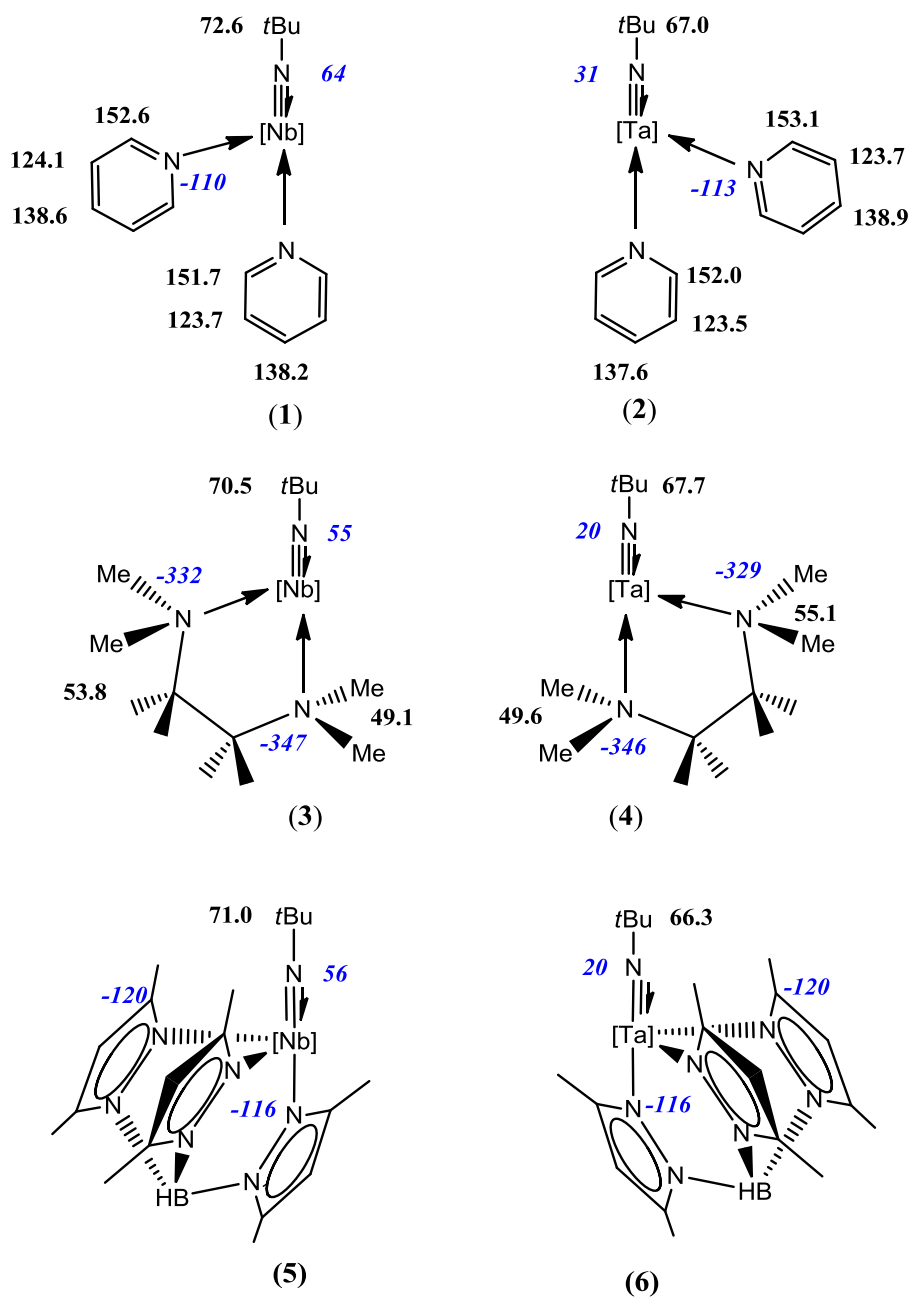


Figura 1.11. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y de  $^{15}\text{N}$  para los complejos **1-4**,  $[\text{Nb,Ta}] = [\text{MCl}_3]$ , para los complejos **5-6**  $[\text{Nb,Ta}] = [\text{MCl}_2]$ .

La sustitución de py por tmeda o por Tp\* provoca un notable apantallamiento de la resonancia de nitrógeno imido ( $\Delta\delta_{3-1} = -9$ ;  $\Delta\delta_{5-1} = -8$ ;  $\Delta\delta_{4-2} = -11$ ;  $\Delta\delta_{6-2} = -11$ ). Además, los complejos **3**, **5** (M=Nb) y **4**, **6** (M=Ta) exhiben los mismos desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{15}\text{N}$  para el grupo imido  $\text{NCMe}_3$ , debido probablemente a que la suma de los efectos inductivos de tres ligandos cloruro ecuatoriales y de un ligando bidentado tmeda es, aproximadamente igual, a la de dos ligandos cloruro ecuatoriales y un ligando tridentado Tp\*. Sin embargo, el efecto (+I) total de los ligandos en los complejos **3-6** supera al de los derivados **1** y **2**. También se puede destacar, que los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  del carbono cuaternario del ligando imido  $\text{NCMe}_3$  (véase Tabla 1.4) para los complejos de niobio (**1**, **3**, **5**) son mayores que para los análogos de tántalo (**2**, **4**, **6**), de acuerdo con la mayor densidad electrónica ( $\delta^-$ ) localizada en el átomo de nitrógeno imido en los complejos de tántalo.

Tabla 1.4. Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  para el fragmento imido.

	<b>1</b> Nb	<b>2</b> Ta	<b>3</b> Nb	<b>4</b> Ta	<b>5</b> Nb	<b>6</b> Ta
$(\text{CH}_3)_3^{13}\text{CN}$	72.6	67.0	70.5	67.7	71	66.3
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{15}\text{N}$	64	31	55	20	56	20
$\Delta\delta = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}}$ $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$	5.6/33		2.8/35		4.7/36	

Otro dato muy importante es que los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  en los complejos de niobio **1**, **3**, **5** son mayores que en los de tántalo **2**, **4**, **6** ( $\Delta\delta = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}} \approx 34$ ). Este hecho, se puede explicar asumiendo que los valores de la  $\Delta\delta$  entre los mismos complejos de niobio y tántalo dependen fundamentalmente de la componente diamagnética de la constante de apantallamiento magnético.<sup>140</sup>

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$$

La componente diamagnética se describe por la ecuación de Lamb.<sup>141</sup>

$$\sigma_{dia} = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r\rho(r)dr$$

Donde: **e** es la carga del electrón, **m** es la masa del electrón, **c** es la velocidad de la luz, **r** es la distancia internuclear y  $\rho$  es la densidad electrónica. La simplificación de dicha ecuación nos proporciona la siguiente expresión semi-empírica:

$$\sigma_{dia} = A \cdot Z \cdot R^{-1}$$

En la que, **A** es el producto de las constantes, **Z** es el número atómico y **R** es la distancia entre los núcleos M y N<sub>imido</sub>.

Teniendo en cuenta que las distancias M-N<sub>imido</sub> son realmente iguales (Nb-N<sub>imido</sub> 1.758 Å, **5** y Ta-N<sub>imido</sub> 1.757 Å, **6**) y que también lo son los radios iónicos para ambos centros metálicos (Nb<sup>5+</sup> 0.069 Å, Ta<sup>5+</sup> 0.064 Å),<sup>125</sup> podemos concluir que la diferencia entre los desplazamientos químicos experimentales viene determinada por el número atómico **Z** (Nb, **Z**=41,  $\sigma = 3.8 \cdot 10^{-3}$ ; Ta, **Z**= 73,  $\sigma = 8.53 \cdot 10^{-3}$ ),<sup>140</sup> es decir, por la componente diamagnética.

## **CAPÍTULO II.**

**Síntesis y estudio estructural de los complejos trialquil imido  $[MR_3(NtBu)]$ , alquil cloruro imido  $[MTp^*ClR(NtBu)]$  y dimetil imido  $[MTp^*Me_2(NtBu)]$  de niobio y tántalo.**





## **2.1 Introducción y antecedentes bibliográficos**

Son muchos los ejemplos que muestran el gran avance experimentado, durante la última década,<sup>4-6, 8</sup> por la química organometálica de niobio y tántalo en estado de oxidación (V). La estabilización del centro metálico a través de la formación de enlaces múltiples con sustituyentes  $\pi$ -dadores duros (O, N), como el grupo imido, ha determinado que estos complejos se utilicen en reacciones de alquilación<sup>9</sup> y adición de dihidrógeno al enlace metal-alquilo.<sup>142-143</sup> Por otra parte, el ligando imido puede actuar como centro reactivo en diferentes procesos como: metátesis de iminas,<sup>144</sup> intercambio oxo-imido,<sup>145</sup> hidroaminación de alquinos y alquenos<sup>146-147</sup> y transferencia del ligando imido a un sustrato orgánico.<sup>148</sup> Adicionalmente, los complejos imido están implicados como reactivos o catalizadores en procesos de oxidación, metátesis.<sup>149-154</sup>

Durante las últimas décadas, se produjo el desarrollo de una nueva generación de catalizadores “no metalloceno” y el gran número de artículos científicos publicados hasta ahora muestran que se trata de un área en constante actividad.<sup>4, 6, 8</sup> En este contexto, se enmarca la química de los complejos alquil imido monociclopentadienilo de niobio y tántalo, en cuyo progreso ha participado de forma muy activa nuestro grupo de investigación.<sup>9</sup> Estos derivados exhiben un comportamiento químico particular, debido a que sus centros metálicos son electrónicamente deficientes y participan en procesos catalíticos<sup>9, 16, 18, 22, 38-41, 135, 155-159</sup> basados en la formación de enlaces C-C y en la activación del enlace C-H.

Uno de los procesos de mayor interés en Química Organometálica y de mayor repercusión en cuanto a sus posibles aplicaciones, es el basado en la formación de enlaces C-C vía inserción de moléculas insaturadas (CO, CNR, ...) y posteriormente, los procesos de acoplamiento experimentados por las especies (acilo, iminoacilo,...) resultantes. En este sentido, nuestro grupo ha demostrado que en este tipo de reacciones el comportamiento depende del centro metálico, de la naturaleza de los sustituyentes y del número de grupos alquilo que se pueden involucrar en la reacción.<sup>19-21</sup>

En el grupo 5, muchos complejos combinan un ligando ciclopentadienilo con un ligando imido y así forman el fragmento “half-sandwich” ciclopentadienil imido [MCp(NR)] (M = V, Nb, Ta) que es isolobular<sup>38, 40, 155</sup> con el fragmento metalloceno [M'Cp<sub>2</sub>] (M' = Ti, Zr, Hf). Esta relación resulta muy útil, ya que las especies metalloceno se implican en procesos de síntesis orgánica y de polimerización de  $\alpha$ -olefinas y al menos potencialmente, podrían ser sustituidas por los derivados imido. Además, la versatilidad de este fragmento “half sandwich” [MCp(NR)] viene generada por la facilidad con la que se pueden modificar las propiedades estéricas y electrónicas de ambos ligandos, introduciendo los sustituyentes apropiados.

Esta perspectiva, determinó que la química de los complejos halo imido monociclopentadienilo [MCpX<sub>2</sub>(NR)]<sup>37-38, 44, 50, 127, 156, 160-186</sup> (M = V, Nb, Ta; Cp = ciclopentadienilo genérico; X = halógeno; R = alquilo, arilo) de los metales del grupo 5, especialmente la de niobio y tántalo, experimentara un notable avance. Paralelamente, se fue incrementando el número de complejos alquilo [MCpXY(NR)] (M = Nb, Ta; Cp = ciclopentadienilo genérico; X = halógeno; Y = alquilo, arilo; X=Y= alquilo,

arilo; R = alquilo, arilo),<sup>135, 157-158, 180, 187-192</sup> tarea a la que contribuyó nuestro grupo de investigación (véase tabla 2.1 y las referencias incluidas).

Tabla 2.1. Complejos alquil imido monociclopentadienilo [MCpXY(NR)].

M	Cp	X	Y	R	Ref.
Nb	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	Cl	Me	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	158
		Cl	CH <sub>2</sub> Ph	2,6- <i>i</i> PrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	193
		Cl, Br	CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	2,6- <i>i</i> PrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	194
		CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu, 2,6- <i>i</i> PrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	194
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	2,6- <i>i</i> PrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	193
		Me	Me	<i>t</i> Bu	180
	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiClMe}_2$	Cl	CH <sub>2</sub> Ph	<i>t</i> Bu	157,22
		CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	<i>t</i> Bu	22
		CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	<i>t</i> Bu	22
	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiClMePh}$	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	<i>t</i> Bu	22
	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	<i>t</i> Bu	22
	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$	Cl	Me, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	192
Me, CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu, CH <sub>2</sub> Ph, NMe <sub>2</sub>		Me, CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu, CH <sub>2</sub> Ph, NMe <sub>2</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	192	
Me		CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub> , NMe <sub>2</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	192	
Ta	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	Cl, Me	Me	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	135
		Me	Me	<i>t</i> Bu	180
		Me	Me	Me, CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	187
		Cl	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph, CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu, CH <sub>2</sub> Ph, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	191
		CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph, CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu, CH <sub>2</sub> Ph, Ph, <i>o</i> -(Me <sub>3</sub> SiN) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph, CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu, CH <sub>2</sub> Ph, Ph, <i>o</i> -(Me <sub>3</sub> SiN) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	191
		Me	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph, CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu, CH <sub>2</sub> Ph, Ph	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	191
		Cl	Me, NMe <sub>2</sub> , <i>o</i> <i>t</i> Bu	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	192
		2-(CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-(CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	192
		Me	2-(CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , NMe <sub>2</sub> , N <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> , NH <i>t</i> Bu	2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	192

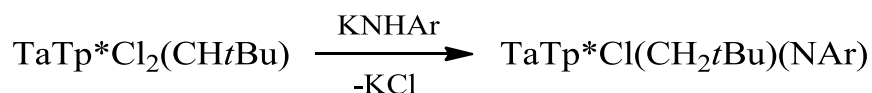
Siguiendo esta línea de investigación y tratando de ampliar nuestros conocimientos sobre complejos metal-imido, en una revisión bibliográfica nos llamó la atención que tanto el estudio estructural como la reactividad de las especies [MCl<sub>3</sub>(N*t*Bu)py<sub>2</sub>] (M = Nb, Ta), estaban claramente incompletos, aunque se habían sintetizado<sup>54, 123-124</sup> con anterioridad. De hecho, solo se habían reportado algunos detalles de su reactividad.<sup>54</sup>

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral es realizar un estudio sistemático de su reactividad frente a agentes alquilantes, teniendo en cuenta que durante los últimos años se ha reportado la preparación de algunos derivados de estequiometría  $[MR_3(NtBu)]$  ( $M = Nb, R = CH_2Ph$ ;<sup>195</sup> ( $M = Ta, R = CH_2Ph, CH_2tBu$ ).<sup>17</sup>

Por otro lado, hemos comprobado que durante la década de los 90, el desarrollo de la química de los complejos hidruotrispirazolilborato de metales del grupo 5<sup>56</sup> sufrió una importante ralentización en comparación con la del grupo 4, debido a la falta de métodos sintéticos sencillos para acceder a productos de partida. Este ha sido el caso, entre otros, de la síntesis de especies tetracloruro  $[MTpCl_4]$  ( $M = Nb, Ta; Tp =$  hidruo trispirazolilborato genérico), que debido a la formación de productos secundarios no deseados impedía su uso como materiales de partida.<sup>66-67, 70, 196</sup>

No obstante, desde que se describió el primer complejo hidruotrispirazolilborato de niobio  $[NbTp(O)(OMe)_2]$   $\{Tp = BH(C_3H_3N_2)_3\}$ <sup>68</sup> se han preparado una serie de derivados cloruro,<sup>66-67, 70</sup> oxo,<sup>75</sup> alcoxo oxo,<sup>86, 197-198</sup> oxo amido,<sup>86</sup> amido,<sup>199</sup> alquilo,<sup>70</sup> alquino cloruro<sup>90-91, 122, 200</sup> y alquil alquino<sup>84, 122</sup> de metales del grupo 5. También se han preparado complejos dicloruro hidruotris(3,5-dimetilpirazolil)borato imido  $[MTp^*Cl_2(NR)]$   $[Tp^* = BH(3,5-Me_2C_3HN_2)_3; M = V, R = tBu$ ;<sup>75</sup> 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>;<sup>87, 201</sup> 2,6-*i*PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>;<sup>87, 201</sup>  $M = Nb, R = tBu$ ;<sup>75</sup>  $M = Ta, R = tBu$ ;<sup>75</sup> SiMe<sub>3</sub>;<sup>80, 89</sup> 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>80, 89</sup>] por tratamiento de los correspondientes derivados tricloruro imido con KTp\*. A partir de ellos, no se ha realizado un estudio de su reactividad frente a agentes alquilantes, y esa es la tarea que abordaremos en este capítulo, utilizando como materiales de partida los complejos dicloruro imido  $[MTp^*Cl_2(NtBu)]$  ( $M = Nb$  **5**,  $Ta$  **6**) descritos en el capítulo I.

En este contexto, cabe señalar que el único derivado alquil cloruro imido del grupo 5 descrito en la bibliografía [TaTp\*Cl(CH<sub>2</sub>*t*Bu)(NAr)] (Ar = Ph, 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) se obtiene a partir de un derivado alquilideno.<sup>58</sup>

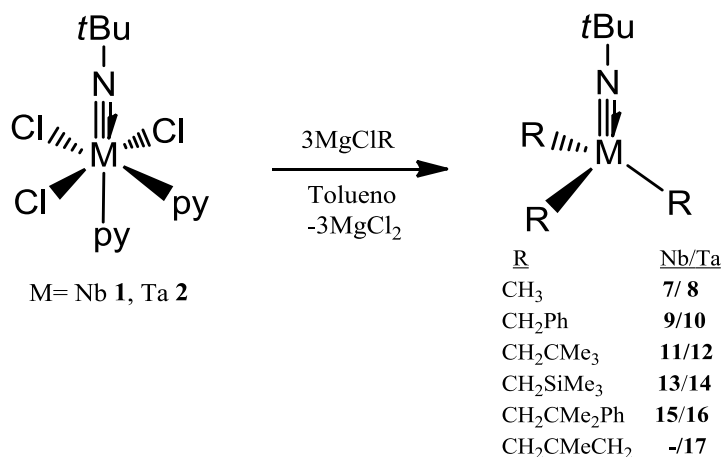


En cualquier caso, es importante destacar que el interés mostrado por muchos grupos de investigación por los derivados Tp de los metales del grupo 5 junto a los del grupo 4, es debido a la notable actividad catalítica que exhiben en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, en algunos casos comparable con la de las especies metaloceno [MCp<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (M = Ti, Zr, Hf), particularmente la de los derivados de tántalo.<sup>71, 75, 82, 84, 87-91, 108-113, 122, 199</sup>

## **2.2. Síntesis de complejos trialquil imido de niobio y tántalo** **(V) 7-17**

El tratamiento de los derivados [MCl<sub>3</sub>(N*t*Bu)py<sub>2</sub>] (M = Nb **1**, Ta **2**) con 3 equivalentes de MgClR a temperatura ambiente en tolueno, conduce a la formación de los correspondientes complejos trialquil imido [MR<sub>3</sub>(N*t*Bu)] [M = Nb/Ta, R = Me **7/8**, CH<sub>2</sub>Ph **9/10**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **11/12**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **13/14**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **15/16**, CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub> **-/17**] (veáse Esquema 2.1). Los complejos **9**, **10** y **12** fueron descritos anteriormente en la bibliografía.<sup>17, 195</sup> Para optimizar las condiciones de la síntesis, todas las reacciones fueron realizadas a nivel de RMN, adicionando el reactivo de Grignard en pequeñas cantidades hasta llegar a la proporción molar correspondiente 1:3. Los complejos **7-17** se obtienen con rendimientos

moderados (50-77%), son solubles en disolventes aromáticos, alifáticos, tetrahidrofurano y dietiléter. Aunque son extremadamente sensibles a la humedad se pueden almacenar en la caja seca durante varias semanas.



Esquema 2.1. Síntesis de los derivados trialquilo imido 7-17.

Sin embargo, el tratamiento de los complejos **1** y **2** con MgCIR (R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, *c*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) en las mismas condiciones, condujo a la formación de una mezcla de especies que no pudimos identificar debido, probablemente, a procesos secundarios de β-activación de hidrógeno que podrían sufrir los trialquilos formados inicialmente. Los intentos también fueron infructuosos cuando en la alquilación de **1** y **2** se utilizaron derivados de litio con diferentes ligandos orgánicos. Además, en todas las pruebas encaminadas a sintetizar el derivado tris-2-metilalilo obtuvimos productos que no pudimos identificar.

Los intentos de preparación de complejos mono- o dialquilo, utilizando un defecto del reactivo de Grignard, no tuvieron éxito. En todos los casos, se obtuvieron mezclas en las que junto a la especie tricloruro imido de partida aparecía el complejo trialquilo imido correspondiente, debido probablemente a una menor velocidad de la primera alquilación, ya que el cambio de un sustituyente aceptor de la densidad electrónica (Cl) por

un dador (R), favorece la coordinación de reactivo de Grignard al centro metálico.

Por otro lado, cuando utilizamos como compuestos de partida los aductos tricloruro imido tmeda  $[MCl_3(NtBu)(tmeda)]$  ( $M = Nb$  **3**,  $Ta$  **4**), la alquilación no se produce en ningún caso.

### 2.2.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de  $^1H$  y  $^{13}C$  de los complejos **7-17** indican la equivalencia química de los tres grupos alquilo, lo que está de acuerdo con la existencia de un centro metálico en un entorno típico de taburete de piano de tres patas con simetría  $C_{3v}$ .

Los desplazamientos químicos de  $^1H$  para el grupo  $\alpha-CH_2$  son mayores para los complejos de niobio que para los correspondientes de tántalo ( $\delta$  1.68 **9**, 1.66 **10**, 1.19 **11**, 0.81 **12**, 0.88 **13**, 0.34 **14**, 1.06 **15**, 0.74 **16**).

Cuando se comparan los espectros de RMN de  $^1H$  de los complejos **7-16** se observa, como un hecho experimental empírico, que el desplazamiento químico de los protones del grupo *tert*-butil imido  $NC(CH_3)_3$  no depende de la naturaleza del metal, sino de la del grupo alquilo coordinado, de un modo casi “estadístico” [ $\delta$  1.71, 1.72 (**7/8**); 1.35, 1.39 (**9/10**); 1.61, 1.62 (**11/12**); 1.36, 1.38 (**13/14**); 1.44, 1.46 (**15/16**)]; mientras que, en RMN de  $^{13}C$ , los desplazamientos químicos de los grupos metilo son prácticamente iguales ( $\delta$   $33.0 \pm 0.5$ ).

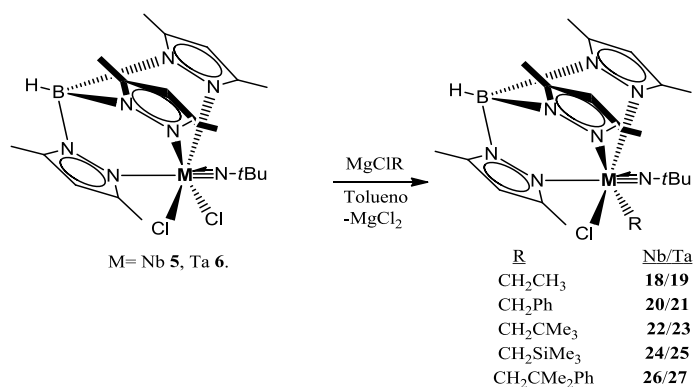
En lo que se refiere al estudio de RMN de  $^{15}\text{N}$ , desafortunadamente para los complejos de niobio no se ha detectado la resonancia del  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$ , debido al relajamiento del  $^{15}\text{N}$  en el momento cuadrupolar de  $^{93}\text{Nb}$ . Sin embargo, el desplazamiento químico de  $^{15}\text{N}$  en los complejos de tántalo depende claramente del tamaño del sustituyente R [R=Me ( $\delta$  -10) **8** <  $\text{CH}_2\text{Ph}$  ( $\delta$  +17) **10** <  $\text{CH}_2t\text{Bu}$  ( $\delta$  +25.6) **12**  $\approx$   $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  ( $\delta$  +25.7) **14**  $\approx$   $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  ( $\delta$  +26.8) **16**]. Para explicar este resultado, sugerimos que el impedimento estérico que se produce entre los tres sustituyentes R y el grupo *tert*-butilimido origina una elongación del enlace  $\text{Ta}\equiv\text{N}$ , disminuyendo el valor de la  $\sigma_{\text{dia}}$  del tensor de apantallamiento magnético (véase Capítulo I, pág. 29) y aumentando el desplazamiento químico  $^{15}\text{N}$ . A favor de nuestra propuesta está el hecho que el desplazamiento químico del carbono cuaternario del grupo *tert*-butilo tiene el mismo valor  $\delta$  67.6 $\pm$ 0.4 en los complejos **10**, **12**, **14**, **16** y es ligeramente menor  $\delta$  64.5 en el derivado dimetilo **8**, lo que justificaría la localización de la misma carga total positiva en el fragmento imido.

En el espectro de protón del complejo tris-alilo **17**, se observan tres singletes estrechos a  $\delta$  0.84 (9H), 1.69 (9H) y 3.11 (12H) que se correlacionan con las resonancias de  $^{13}\text{C}$  a  $\delta$  31.6, 26.0 y 42.4, respectivamente, y que corresponden al grupo *tert*-butilimido y a los tres grupos 2-metilalilo equivalentes y coordinados de modo  $\eta^3$ - al átomo de tántalo.<sup>187, 193-194, 202-203</sup> El espectro de  $^{13}\text{C}$  también muestra la resonancia del carbono cuaternario ( $\text{Me}_3\text{CN}$ -) a  $\delta$  67.2 y la del  $\text{C}_2$  del grupo metilalilo a  $\delta$  146.3. Adicionalmente, la resonancia de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  se detecta a  $\delta$  15.



### 2.3. Síntesis de complejos alquil cloruro y dialquil imido hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato de niobio y tántalo (V) 18-31

La alquilación de los derivados dicloruro  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **5**,  $\text{Ta}$  **6**) con el correspondiente reactivo de Grignard  $\text{MgClR}$ , a la escala preparativa en tolueno, permite aislar la serie de complejos monoalquilo  $[\text{MTp}^*\text{ClR}(\text{N}t\text{Bu})]$  [ $\text{M} = \text{Nb}/\text{Ta}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$  **18/19**,  $\text{CH}_2\text{Ph}$  **20/21**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  **22/23**,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  **24/25**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  **26/27**] (véase Esquema 2.2).



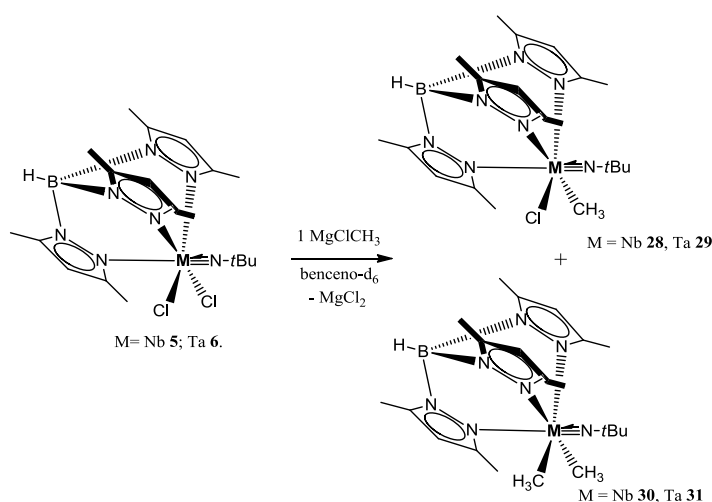
Esquema 2.2. Síntesis de los alquil **18-27** derivados.

Condiciones de reacción: (**18,19**) 12 h, 1 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{CH}_3$ , t.a.; (**20,21**) 12 h, 1.2 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{Ph}$ , t.a.; (**22**) 12 h, 1.2 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{CMe}_3$ , t.a.; (**23**) 5 días, 1.2 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{CMe}_3$ , 90°C; (**24**) 8 días, 1.1 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{SiMe}_3$ , 70°C; (**25**) 11 días, 1.1 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{SiMe}_3$ , 90°C; (**26**) 5 días, 1.4 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , 70°C; (**27**) 11 días, 1.4 equiv.  $\text{MgClCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , 90°C.

Todos los intentos encaminados a la preparación de los derivados dialquilo, ya fuese empleando 2 equivalentes del magnesiano o ligero exceso del mismo, resultaron infructuosos. Sin embargo, cuando la alquilación se lleva a cabo empleando un gran exceso de agente alquilante  $\text{MgClR}$  o  $\text{LiR}$  se elimina  $\text{ETp}^*$  ( $\text{E} = \text{MgCl}$ ,  $\text{Li}$ ) y se forman los derivados trialquil imido  $[\text{MR}_3(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  (**7-16**) descritos anteriormente.

Adicionalmente, el tratamiento de los complejos dicloruro **5-6** con  $\text{MgClR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ,  $\text{c-C}_3\text{H}_5$ ) en tolueno, no nos permitió aislar ningún derivado alquilo, ya que a temperatura ambiente la reacción no tiene lugar y al calentar en un rango comprendido entre  $60\text{-}90^\circ\text{C}$ , se obtiene una mezcla de productos que no hemos podido identificar.

La síntesis de los derivados metil imido se abordó inicialmente a escala de RMN. En condiciones rigurosamente anhidras (caja seca), a una disolución de los derivados dicloruro imido **5-6** en benceno- $\text{d}_6$ , se adicionaron pequeños volúmenes de una disolución de  $\text{MgClMe}$  3M en THF hasta alcanzar una relación molar próxima a 1:1, unos  $6 \mu\text{L}$  (véase Esquema 2.3). Las muestras se chequearon por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y los espectros, mostraron la presencia en la disolución de mezclas formadas por el compuesto de partida  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M} = \mathbf{5}$  Nb,  $\mathbf{6}$  Ta), los derivados cloruro metil imido  $[\text{MTp}^*\text{ClMe}(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M} = \mathbf{28}$  Nb,  $\mathbf{29}$  Ta) y los dimetil imido  $[\text{MTp}^*\text{Me}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M} = \mathbf{30}$  Nb,  $\mathbf{31}$  Ta), respectivamente.

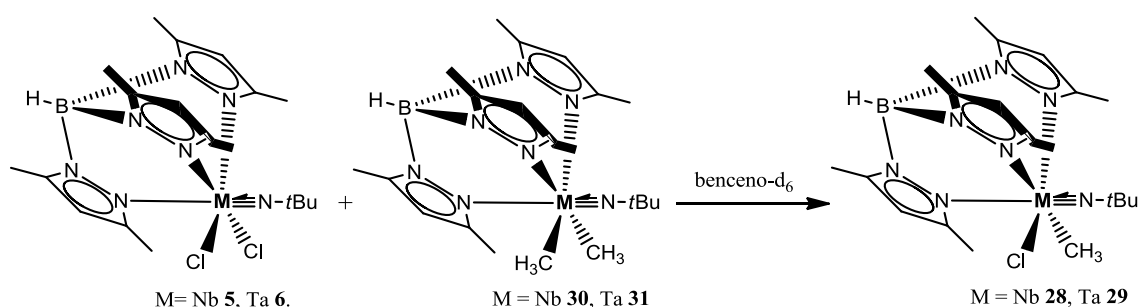


Esquema 2.3. Síntesis de los derivados cloruro metilo **28-29** y dimetilo **30-31**.

En el caso de niobio, a las 24 horas la mezcla está formada por el derivado dicloruro **5**, cloruro metilo **28** y dimetilo **30**. Tras 7 días, el derivado dicloruro **5** ha reaccionado por completo para dar un 88% del derivado cloruro metilo **28** y un 12 % del dimetilo **30**. Sin embargo, en el caso de tántalo, a las 24 horas de iniciar la reacción, la mezcla se compone de un 57% de complejo dicloruro **6**, un 20% del reactivo de Grignard, un 5% cloruro metilo **29** y un 18% de dimetilo **30** y tras 7 días, tenemos un 32% de complejo dicloruro **6**, un 3% del reactivo de Grignard, un 20% cloruro metilo **29** y un 45% de dimetilo **31**.

El resultado obtenido nos indica que: i) la presencia del reactivo de Grignard en el medio de la reacción muestra que la metilación es más lenta para el tántalo, ii) la formación de los derivados dimetilo **30-31** evidencia que la velocidad de la segunda metilación supera a la primera y iii) la desaparición del derivado dicloruro **5** en la presencia del complejo dimetilo **30-31** de partida es debido a la reacción de redistribución.<sup>191, 204-206</sup>

Para corroborar esta propuesta, se prepararon disoluciones de cada derivado dicloruro imido [MTp\*Cl<sub>2</sub>(N*t*Bu)] (M = Nb **5**, Ta **6**) en benceno-d<sub>6</sub>, a las que se adicionaron aproximadamente un equivalente de los complejos dimetil imido [MTp\*Me<sub>2</sub>(N*t*Bu)] (M = Nb **30**, Ta **31**), respectivamente, (véase Esquema 2.4, pág. 44).



Esquema 2.4. Reacción de redistribución de ligandos.

A temperatura ambiente, se observa la formación de una pequeña cantidad del derivado cloruro metilo, en el caso de  $M = \text{Nb}$ . Calentando a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 5 días, se obtiene un 88 % del derivado cloruro metilo **28**, un 10% del derivado dicloruro **5** y un 2 % del dimetilo **30**. Para el complejo análogo de tántalo, no se observa ningún cambio calentando a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 7 días; sin embargo tras calentar a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 28 días, se obtuvo una mezcla formada por un 71% del derivado cloruro metilo **29**, un 23% del derivado dicloruro **6** y un 6% del dimetilo **31**. Por lo tanto, la reacción de redistribución es más lenta para tántalo.

Por otra parte, los derivados dimetil imido **30-31** se obtienen como especies unitarias cuando los complejos dicloruro imido de partida se tratan con 2 equivalentes de  $\text{MgClMe}$  (véase Esquema 2.5); la reacción transcurre a temperatura ambiente y es inmediata para  $M = \text{Nb}$ , mientras que es necesario calentar a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 11 días en el caso de  $M = \text{Ta}$ . Este resultado se obtiene tanto a nivel de RMN como a nivel preparativo.



## 2.4. Estudio estructural

Los datos analíticos, de espectrofotometría IR y de espectroscopia de RMN de los complejos alquilo **18-27** y **28-31** son consecuentes con su formulación. Además, obtuvimos cristales adecuados para la difracción de rayos-X de los derivados **19**, **20-24** y **26-27**.

### 2.4.1 Espectrofotometría infrarroja

La selección de las principales bandas que exhiben los complejos trialquil imido  $[MR_3(NtBu)]$  **7**, **9-17** y los derivados alquil cloruro imido  $[MTp*ClR(NtBu)]$  **18-27** y **30-31** se recoge en las Tablas 2.2 y 2.3, respectivamente.

Los espectros de IR de todos los complejos muestran una banda de absorción localizada a  $\bar{\nu} \approx 1353...1380 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión del enlace  $M=N_{\text{imido}}$ .<sup>16, 126-128, 207</sup>

Las bandas correspondientes a la vibración de deformación simétrica  $\delta_{\text{sim}}$  y a la vibración de esqueleto  $\gamma$  del grupo *tert*-butilo del ligando imido  $NtBu$ ,<sup>130</sup> se localizan en el rango comprendido entre  $\bar{\nu} \approx 1376-1402$  y  $1244-1278 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Las bandas debidas a la vibración de tensión del enlace  $M-C^{163}$  y al sustituyente  $-\text{SiMe}_3$  (**24-25**)<sup>130</sup> son difíciles de asignar debido a la presencia de bandas más intensas de otros ligandos. No obstante, se asignan

tentativamente a las que aparecen a  $\bar{\nu} \approx 466$  (M-C)<sup>208</sup> y 816, 850 y 1235 (SiMe<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

En relación al ligando Tp\*, las bandas de absorción más significativas son las debidas a las vibraciones de tensión, B-H<sup>86, 89, 131-134</sup> y C-N<sup>86</sup> (pirazol), que en nuestro caso se localizan a  $\bar{\nu} \approx 2547$  y 1544 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabla 2.2. Datos de espectrofotometría IR ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>) en pastilla de KBr<sup>a</sup> o CsI<sup>b</sup> para los complejos trialquil imido **7, 9-17**.

	M	M $\equiv$ N	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> $\delta_{sim}$	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> $\gamma$	M-C
CH <sub>3</sub>	Ta <b>7<sup>a</sup></b>	1354 m	1402 d	1255 f	555 m
CH <sub>2</sub> Ph	Nb <b>9<sup>a</sup></b>	1354 m	1394 m	1248 f	528 m
	Ta <b>10<sup>a</sup></b>	1353 m	1388 m	1278 f	516 m
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	Nb <b>11<sup>b</sup></b>	1357 f	1400 d	1249 f	643 m
	Ta <b>12<sup>a</sup></b>	1359 f	1391 m	1274 f	648 m
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>13<sup>b</sup></b>	1356 m	-----	1244 d	450 d
	Ta <b>14<sup>b</sup></b>	1355 m	-----	1245 d	446 m
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>15<sup>b</sup></b>	1363 m	1386 m	1244 f	550 mf
	Ta <b>16<sup>b</sup></b>	1364 m	1385 m	1249 m	450 mf
CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub>	Ta <b>17<sup>a</sup></b>	1354 m	1376 m	1263 f	697 d

Tabla 2.3. Datos de espectrofotometría IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) en pastilla de KBr para los complejos alquil cloruro imido **18-27** y **30-31**.

	M	C-H <sub>pz</sub>	B-H	C=N <sub>pz</sub>	M $\equiv$ N	N-C-R	M-C
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Nb <b>18</b>	3439 d	2541 d	1544 mf	1366 m	1268 mf	463 d
	Ta <b>19</b>	3443 d	2543 d	1545 mf	1374 m	1264 mf	465 d
CH <sub>2</sub> Ph	Nb <b>20</b>	3437 d	2548 m	1542 f	1363 m	1266 f	464 d
	Ta <b>21</b>	3436 d	2549 m	1543 f	1380 m	1261 f	464 d
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	Nb <b>22</b>	3431 d	2552 m	1544 f	1358 m	1267 f	466 d
	Ta <b>23</b>	3439 d	2552 m	1545 f	1357 m	1263 f	462 d
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>24</b>	3431 m	2546 m	1544 f	1365 m	1264 f	464 d
	Ta <b>25</b>	3440 d	2552 m	1545 f	1363 m	1260 f	463 d
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>26</b>	3433 d	2548 d	1544 f	1366 f	1233 f	466 d
	Ta <b>27</b>	3429 f	2549 m	1544 f	1362 f	1258 f	466 d
Me <sub>2</sub>	Nb <b>30</b>	3434 d	2542 m	1546 m	1380 m	1266 f	472 d
	Ta <b>31</b>	3427 d	2541 m	1545 m	1376 m	1269 f	478 d



## 2.4.2 Difracción de Rayos-X de 19-24 y 26-27

Monocristales adecuados para la determinación de la estructura cristalina de los complejos alquilo cloruro imido [MTp\*ClR(N*t*Bu)] (M = Nb/Ta; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> /**19**, CH<sub>2</sub>Ph **20/21**, CH<sub>2</sub>*t*Bu **22/23**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **24**/, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **26/27**), fueron obtenidos al enfriar durante varios días, una disolución saturada de los mismos en hexano a 0°C (**19**) y a -30°C (**20-27**), respectivamente. En todos los casos en la celdilla se encuentran los dos enantiómeros de las especies

En las Figuras 2.1-2.5 se muestran las estructuras cristalinas del mismo enantiómero de los complejos alquilo cloruro imido **19-27** y en la Tabla 2.4 se recoge una selección de las distancias y de los ángulos de enlace (véase, pág. 52).

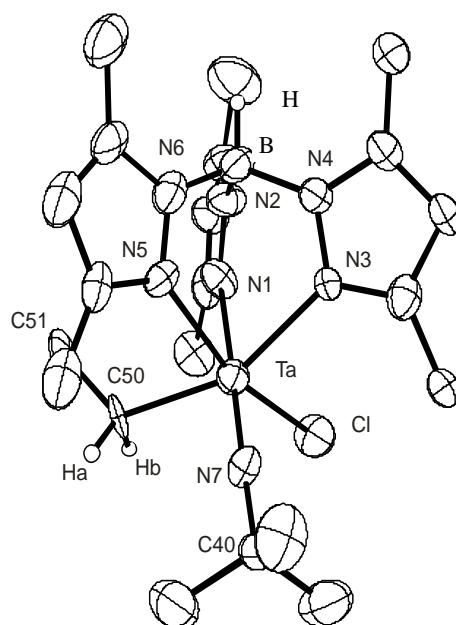


Figura 2.1 Diagrama ORTEP del complejo **19**.

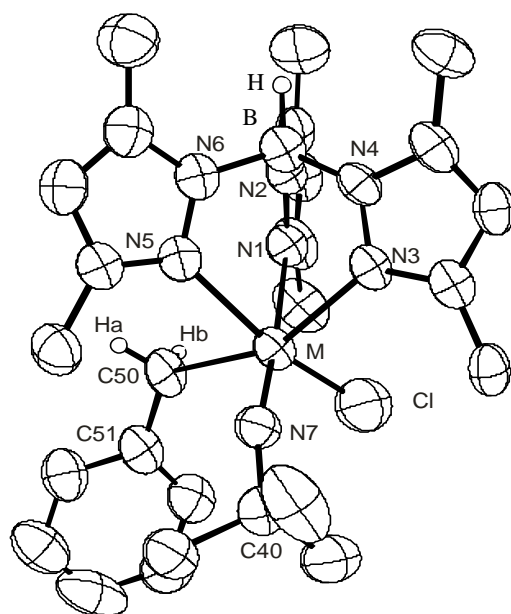


Figura 2.2. Diagrama ORTEP de los complejos **20-21**.

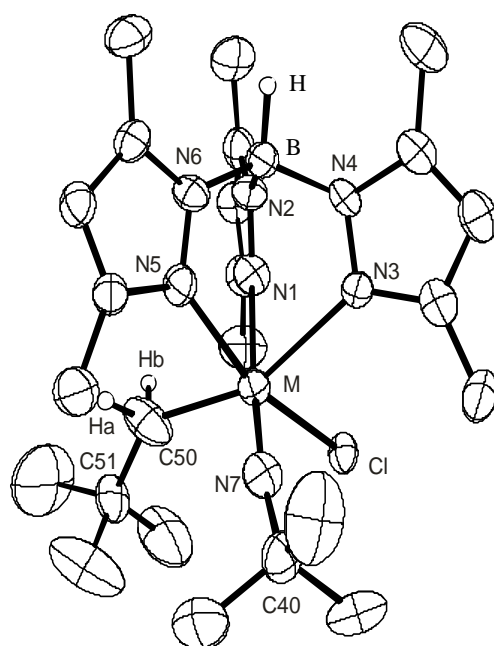


Figura 2.3. Diagrama ORTEP de los derivados **22-23**.

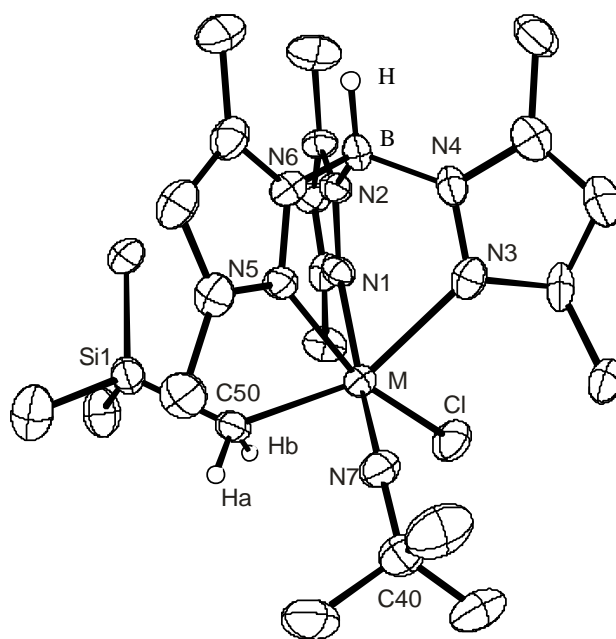


Figura 2.4. Diagrama ORTEP del complejo **24**.

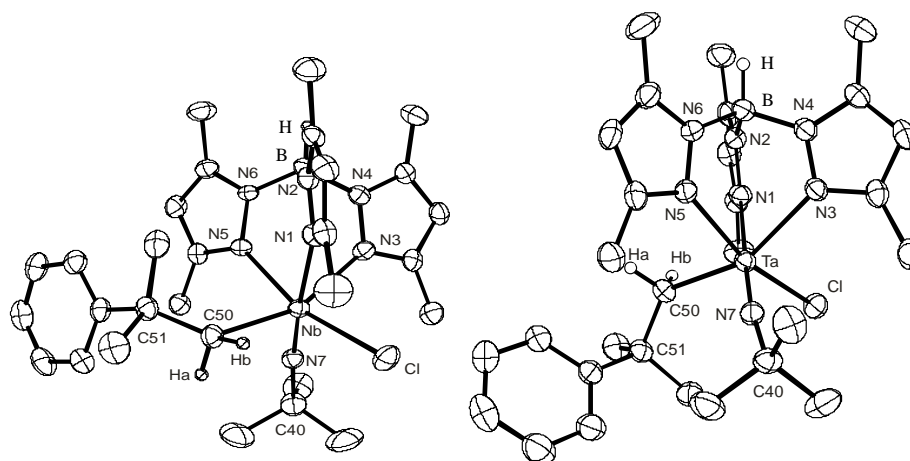


Figura 2.5. Diagramas ORTEP de los complejos **26-27**.

Tabla 2.4. Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos para los derivados **19-24**, **26-27**.

	Et	Bn		Np		TMSM	Nf	
M	Ta <b>19</b>	Nb <b>20</b>	Ta <b>21</b>	Nb <b>22</b>	Ta <b>23</b>	Nb <b>24</b>	Nb <b>26</b>	Ta <b>27</b>
Longitudes de enlace (Å)								
M-N7	1.729(14)	1.835(7)	1.783(6)	1.781(11)	1.823(7)	1.763(7)	1.763(6)	1.767(3)
M-N5	2.247(13)	2.360(6)	2.251(6)	2.268(8)	2.235(5)	2.252(7)	2.234(6)	2.232(3)
M-N3	2.253(15)	2.270(6)	2.267(6)	2.306(12)	2.306(5)	2.283(8)	2.262(6)	2.289(3)
M-N1	2.372(13)	2.401(7)	2.422(6)	2.452(10)	2.446(6)	2.425(7)	2.443(6)	2.454(3)
M-C50	2.198(19)	2.268(7)	2.253(7)	2.180(19)	2.127(8)	2.189(9)	2.230(7)	2.222(4)
M-H <sub>a</sub>	2.646(4)	2.724(7)	2.707(3)	2.591(16)	2.523(4)	2.622(9)	2.703(9)	2.695(4)
M-H <sub>b</sub>	2.646(4)	2.724(7)	2.707(3)	2.591(16)	2.523(4)	2.622(9)	2.258(6)	2.474(6)
Ángulos de enlace (°)								
(C40-N7-M)	171.9(12)	160.4(6)	169.9(5)	168.8(8)	174.7(3)	166.4(8)	168.2(5)	172.6(3)
(C51-C50-M)	122.2(12)	118.6(6)	119.5(5)	133.2(1)	138.0(7)	134.4(5)	138.2(5)	131.7(3)
(N7-M-C50)	95.6 (6)	98.5 (3)	98.4 (2)	101.9(6)	101.8(3)	96.5 (3)	94.8(3)	102.1(2)
(H-C50-M)	107.2(12)	107.6(5)	107.4(5)	104.1 (4)	102.6(6)	103.5(7)	Ha 108.1(4), Hb 79.6(4)	Ha 107.4(3) Hb 97.2(4)
Ángulos diedros θ (°)								
(N7-M-C50-C51)	143.7(1)	36.3 (7)	30.8 (7)	51.3 (2)	49.1 (9)	129.6(7)	119.8(8)	39.4 (4)
(N7-M-C50-H <sub>a</sub> )	22.1 (1)	85.7 (6)	91.7 (6)	73.6 (1)	76.5 (6)	4.4 (7)	13.9 (5)	93.5 (3)
(N7-M-C50-H <sub>b</sub> )	93.7 (1)	159.2(6)	153.4(6)	176.2 (2)	174.8(6)	105.3(7)	116.4(5)	160.1(4)

Todos los complejos exhiben una geometría pseudooctaédrica, con un centro metálico coordinado a tres átomos de nitrógeno de tres anillos 3,5-dimetilpirazolilo (conformando una cara) del ligando Tp\*, uno en la posición axial *trans*- al ligando imido y los otros dos, en posiciones ecuatoriales *trans*- al átomo de cloro y al grupo alquilo, respectivamente.

La longitud de enlace M-N<sub>imido</sub> y el ángulo  $\angle$ M-N<sub>imido</sub>-C<sub>cuaternario</sub>, están en un rango similar a los reportados para otros derivados imido de niobio y tántalo<sup>9, 17, 156, 209-214</sup> [ $M \equiv N_{\text{imido}}$  1.611-1.797 Å;  $165^\circ \leq M-N_{\text{imido}}-C_{\text{cuaternario}} \leq 180^\circ$ ] en los que el átomo de nitrógeno imido presenta un hibridación sp; sin embargo, la excepción es el complejo **20** (M = Nb, R = CH<sub>2</sub>Ph), que presenta una longitud de enlace Nb-N<sub>imido</sub> de 1.835(7) Å y un ángulo  $\angle$ Nb-N<sub>imido</sub>-C<sub>cuaternario</sub> de 160(6)°.

La distancia M-N1 para el anillo pirazol *trans*- al ligando imido (2.372-2.454 Å) es más larga que las distancias M-N3 para los anillos pirazol *trans*- al grupo alquilo (2.253-2.267 Å) y M-N5 *trans*- al ligando cloruro (2.232-2.360 Å), debido probablemente al diferente efecto inductivo (I) de los ligandos imido, alquilo y cloruro.

Con respecto al grupo alquilo, tanto la longitud de enlace M-C50 (2.127-2.268 Å) como el ángulo  $\angle$ M-C50-C51 (118.6-138.2°) se encuentran dentro del rango reportado para otros derivados de niobio y tántalo, como por ejemplo, [TaTp\*Cl(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(PhC≡CCH<sub>3</sub>)]<sup>88</sup> (Ta-C<sub>α</sub> = 2.234 Å;  $\angle$ Ta-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 123°), [M(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>(N*t*Bu)] (M = Nb, Ta)<sup>213</sup> (Nb-C<sub>α</sub> = 2.245 Å,  $\angle$ Nb-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> = 89.26°; Ta-C<sub>α</sub> = 2.216 Å,  $\angle$ Ta-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> = 90.80°), [TaTp\*Cl(CH<sub>2</sub>*t*Bu)(CH<sub>2</sub>NPh)]<sup>122</sup> (Ta-C<sub>α</sub> = 2.198 Å,  $\angle$ Ta-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> = 141.7°) y

$[\text{NbTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PhC}\equiv\text{CMe})\cdot\text{OEt}_2]^{84}$  ( $\text{Nb}-\text{C}_\alpha = 2.204 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{Nb}-\text{C}_\alpha-\text{Si}$   $135.5^\circ$ ). En nuestro caso, cuando  $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$  el valor medio del ángulo  $\angle\text{M}-\text{C50}-\text{C51}$  es  $\approx 120^\circ$ , mientras que para  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  es  $\approx 135^\circ$  debido al volumen de dicho ligando.

Los átomos de hidrógeno  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$  del fragmento  $\alpha\text{-CH}_2$  del ligando alquilo  $-\text{CH}_2\text{R}'$  se encuentran localizados para  $\text{R}' = \text{CMe}_2\text{Ph}$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **26**,  $\text{Ta}$  **27**) y en ambos complejos, tanto las distancias  $\text{M}-\text{H}_a$  y  $\text{M}-\text{H}_b$ , como los ángulos  $\angle\text{M}-\text{C50}-\text{H}_a$  y  $\angle\text{M}-\text{C50}-\text{H}_b$  son diferentes (véase Tabla 2.4, pág. 52), favoreciendo la interacción agóstica<sup>215</sup> que se establece entre el centro metálico y el hidrógeno  $\text{H}_b$ , al igual que se ha observado en los complejos  $[\text{NbTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PhC}\equiv\text{CMe})\cdot\text{OEt}_2]$  ( $\text{Nb}-\text{H}_{300} 2.29 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{Nb}-\text{C}-\text{H}_{300} 84^\circ$ ;  $\text{Nb}-\text{H}_{200} 2.67 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{Nb}-\text{C}-\text{H}_{200} 113^\circ$ )<sup>84</sup> y  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{NPh})]^{213}$  ( $\text{Ta}-\text{H}_{11} 2.37 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{Ta}-\text{C}-\text{H}_{11} 88.6^\circ$ ). Desafortunadamente, cuando  $\text{R}' = \text{Me}$  **19**,  $\text{Ph}$  **20/21**,  $t\text{Bu}$  **22/23** y  $\text{SiMe}_3$  **24/25** dichos átomos de hidrógeno  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$  no pueden ser localizados en el mapa de diferencias de Fourier y se situán geoméricamente, aunque están a la misma distancia del centro metálico y el ángulo  $\text{M}-\text{C50}-\text{H}$  es el mismo para ambos, no podemos afirmar la existencia de dicha interacción.

En la Figura 2.6 presentamos la ubicación espacial de los grupos alquilo en los complejos estudiados por difracción de rayos-X véase página 55.

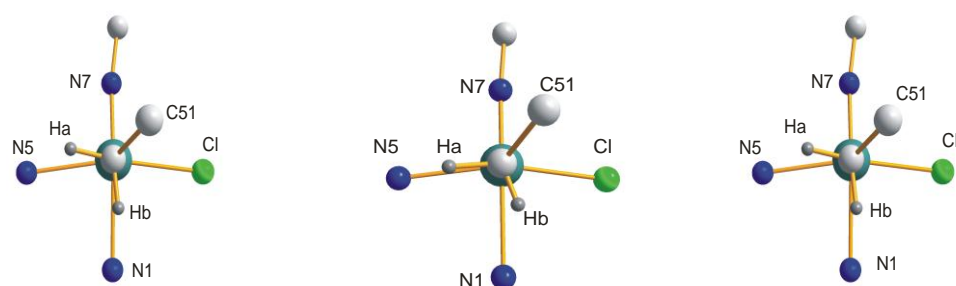
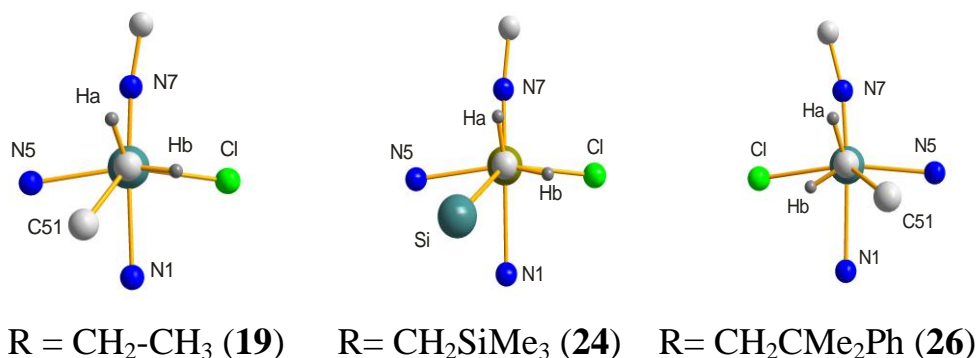


Figura 2.6 Proyecciones de Newman respecto al enlace M-C50 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) para los complejos **19-24**, **26-27** en el estado sólido.

Sorprendentemente, los complejos monoalquilo [MTp\*ClR(N*t*Bu)] cristalizan única y exclusivamente en dos estados de conformación: *gauche-anti*- **19**, **24**, **26** y *gauche-syn*- **20**, **21**, **22**, **23**, **27**.

### 2.4.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN para los complejos alquilo imido sintetizados están de acuerdo con su naturaleza pseudooctaédrica, pero mientras que los derivados alquilo cloruro imido **18-29** tienen simetría C<sub>1</sub>, los dimetil imido **30** y **31** exhiben una simetría C<sub>s</sub>. La asignación de las resonancias de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N para los complejos **18-31** fue realizada en base al análisis

detallado de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y a distintos experimentos 1D- y/o 2D- “Nuclear Overhauser Enhancement”,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2HSQCse,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2HMBC y  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  gHMBCAD.

A continuación, a modo de ejemplo, mostramos la elucidación completa de las resonancias, en el derivado asimétrico  $[\text{NbTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{N}t\text{Bu})]$  **18** (véase Figura 2.7) para el que no disponemos de la estructura cristalina.

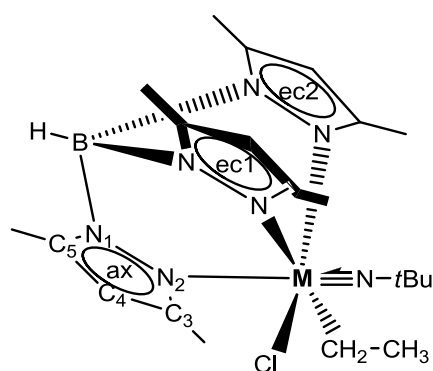


Figura 2.7. Identificación de los anillos 3,5-dimetilpirazolilo (ligando  $\text{Tp}^*$ ) y de los átomos C, N en cada uno, en el complejo **18**.

El espectro de protón (proyección horizontal en la Figura 2.8, pág. 57) muestra tres septupletes (un protón cada uno,  $J \approx 0.5$  Hz) a  $\delta$  5.66, 5.51 y 5.33 que correlacionan con las resonancias de  $^{13}\text{C}$  a  $\delta$  107.7, 106.72 y 106.71, y que se asignan a la unidad  $\text{H-C}_4$  de los tres anillos 3,5-dimetilpirazolilo. Además, en el espectro se observan seis dobletes (3 protones para cada uno,  $J \approx 0.5$  Hz) a  $\delta$  2.69, 2.66, 2.56, 2.18, 2.01 y 1.95 ( $\delta^{13}\text{C}$ : 14.9, 16.1, 15.9, 12.7, 12.8, 12.4) debido a las resonancias de los grupos metilo  $\text{Me-C}_3$  y  $\text{Me-C}_5$  y un singlete (9 protones) a  $\delta$  1.67 ( $\delta^{13}\text{C}$  30.5, 68.4) del ligando *tert*-butilimido  $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$ . Finalmente, el espectro exhibe un sistema de espín tipo  $\text{ABC}_3$  a  $\delta$  4.72, 0.30 y 1.12 ( $^2J = 12.3$  Hz,  $^3J = 7.9$  Hz) que forman los protones del grupo etilo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  unido al



átomo metálico. Para éstas señales, se observan las coherencias con  $^{13}\text{C}$  a  $\delta$  74.7 (véase Figura 2.8, espectro inferior) y 16.7, respectivamente.

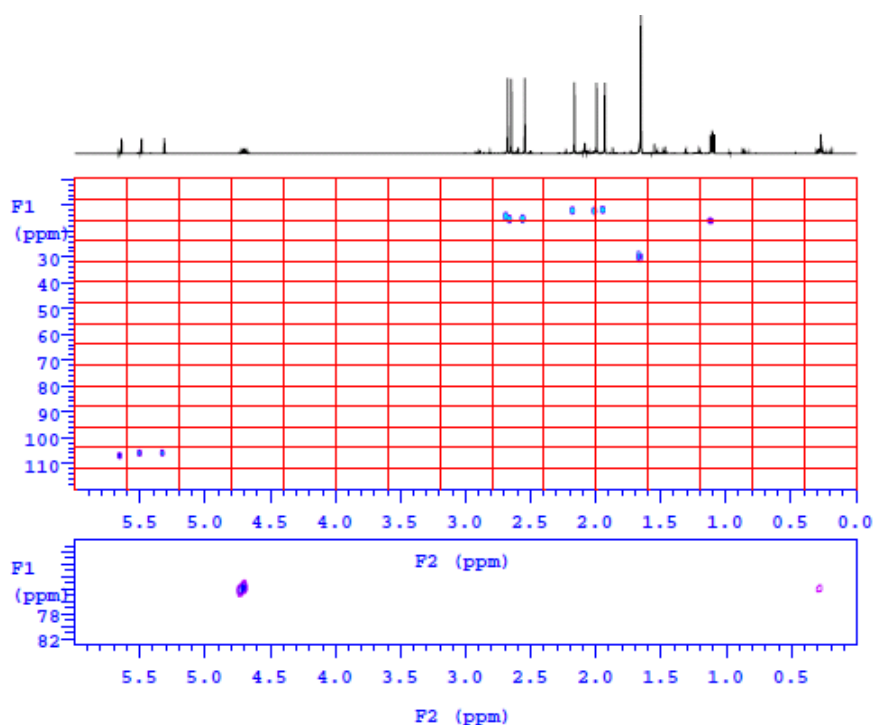


Figura 2.8. Espectro  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2HSQCse de **18** en benceno- $\text{d}_6$ .

La segunda etapa de este estudio consiste en concretar las resonancias que pertenecen a cada uno de los anillos 3,5-dimetilpirazolilo, para lo cual hemos utilizado los datos de  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HMBC y  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  HMBC (véase Figuras 2.9 y 2.10, pág 58).

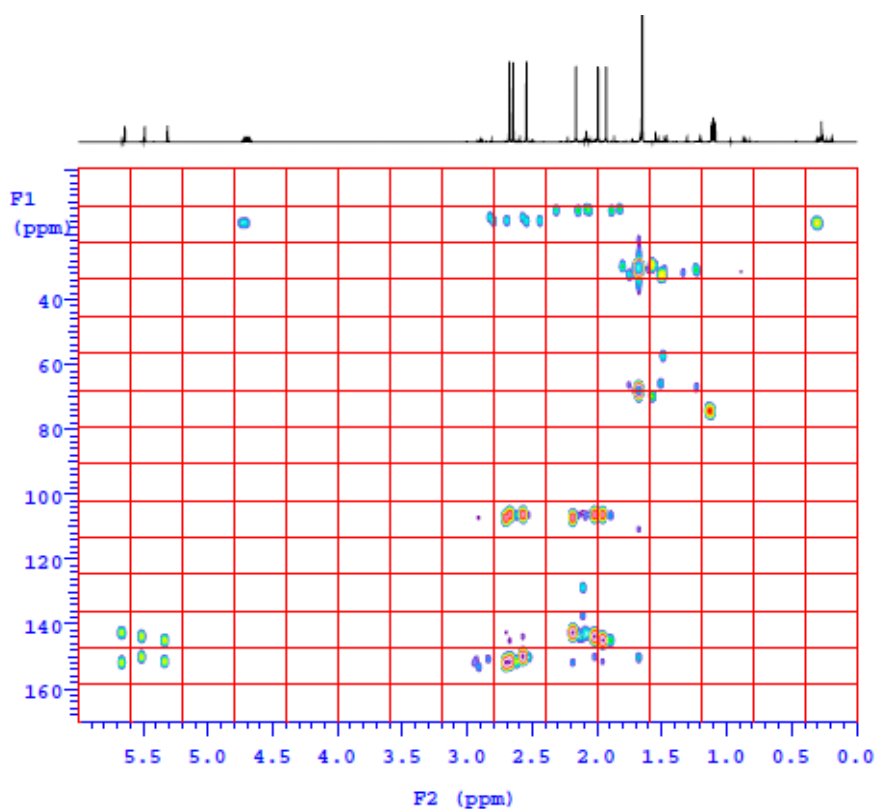


Figura 2.9. Espectro  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2hmbc de **18** en benceno- $\text{d}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .

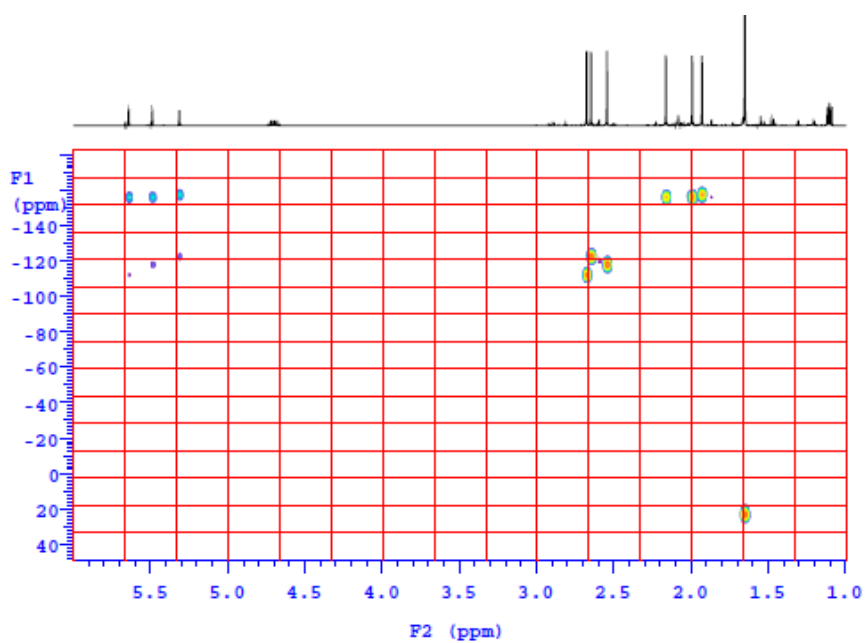


Figura 2.10. Espectro  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  gHMBCAD de **18** en benceno- $\text{d}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .

En ambos espectros, podemos observar que a cada señal de  $^1\text{H-C4}$  (dimensión F2) situada en la zona comprendida entre  $\delta$  5.2 y 5.8 le corresponden dos cross-picos (dimensión F1), debido a las coherencias con los sustituyentes metilo pertenecientes al mismo anillo. De este modo, determinamos que las resonancias de protón que pertenecen a cada anillo 3,5-dimetilpirazolilo son las siguientes:

1<sup>er</sup> anillo: 2.56 *Me-C3*, 5.51 *HC4*, 2.01 *Me-C5*.

2<sup>do</sup> anillo: 2.66 *Me-C3*, 5.33 *HC4*, 1.95 *Me-C5*.

3<sup>er</sup> anillo: 2.69 *Me-C3*, 5.66 *HC4*, 2.18 *Me-C5*.

El espectro de ROESYAD (véase Figura 2.11, pág 60), además de confirmar la asignación previa, permite concluir que los dos primeros anillos son ecuatoriales debido a la observación de dos cross-picos *tBu-MeC5* (1.67, 2.56 y 1.67, 2.66) y que el tercero, es axial. Además, junto con el espectro  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  HMBCAD permite asignar las resonancias de  $^{15}\text{N}_2$  de los tres anillos 3,5-dimetilpirazolilo unidos directamente al átomo de niobio:  $\delta$  -122 (1<sup>er</sup> ecuatorial), -117 (2<sup>do</sup> ecuatorial), -112 (3<sup>er</sup> axial).

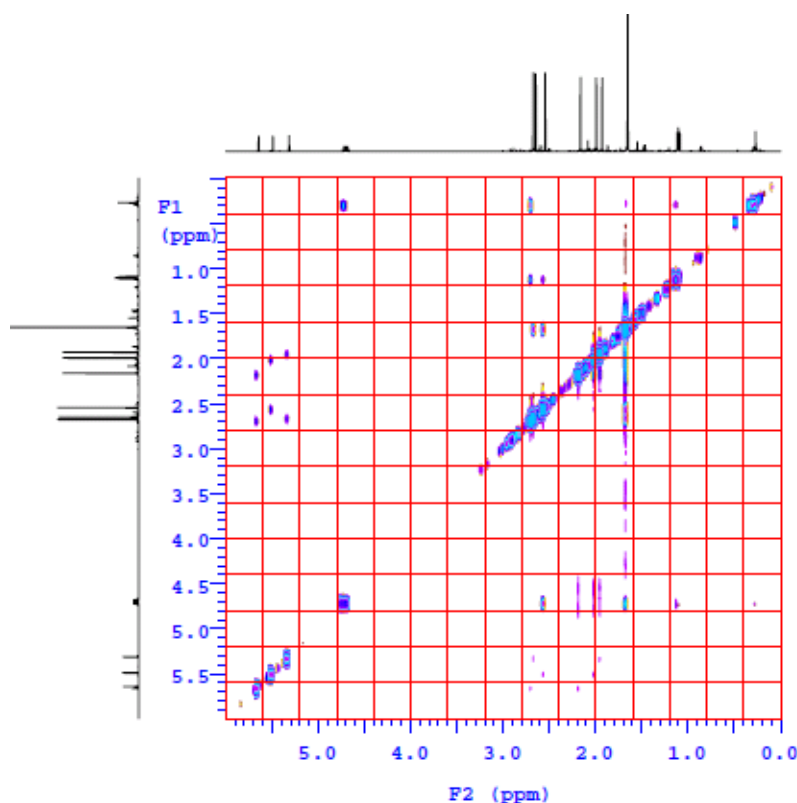
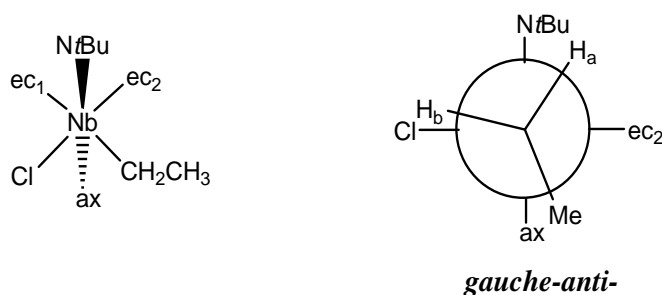


Figura 2.11. Espectro de ROESYAD (mixR=400ms) de **18** en benceno- $d_6$  a 25°C.

Sin embargo, las resonancias de  $^{15}\text{N}_1$  unidos al átomo de boro se caracterizan por tener prácticamente el mismo valor de  $\delta -156.3 \pm 0.5$ , como en el caso de los complejos iniciales **5** y **6**, por lo que en lo sucesivo no los volveremos a analizar ni tampoco a mencionar.

La observación en el espectro ROESYAD de varios cross-picos relacionados con las resonancias del grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  y la del sustituyente metilo del anillo  $\text{Me}_{ec2}\text{-C5}$ , está de acuerdo con la asignación de las señales de los anillos 3,5-dimetilpirazolilo ecuatoriales. Finalmente, todos los datos de NOE avalan como conformación preferente del complejo **18**, la indicada en la Figura 2.12, página 61.


 Figura 2.12. Conformación preferente del complejo **18** en benceno-d<sub>6</sub>.

La Tabla 2.5 muestra la asignación final de las resonancias en el complejo **18**.

 Tabla 2.5. Asignación de las resonancias de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en **18**.

3,5- Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>		H-C <sub>4</sub>		C <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	
		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
Ax	143.1	2.18	12.7	5.66	107.7	152.5	2.69	14.9
ec1	145.5	1.95	12.4	5.51	106.7	152.0	2.66	16.1
ec2	144.3	2.01	12.8	5.33	106.7	150.6	2.56	15.9

Para diferenciar los anillos ecuatoriales entre sí, hemos utilizado el siguiente razonamiento. Uno de los dos anillos tiene, en la posición *trans*-, un sustituyente dador de densidad electrónica R (+I), mientras que el otro anillo posee un sustituyente aceptor de densidad electrónica Cl (-I). Esta diferencia, no sólo se refleja en la distancia de enlace metal-nitrógeno (véase Capítulo 2.4.2, pág. 52), sino en las cargas totales localizadas en los átomos de nitrógeno N<sub>2</sub>. En consecuencia, la posición opuesta al átomo de cloro debería tener una mayor carga positiva total de nitrógeno y caracterizarse por un desplazamiento químico de <sup>15</sup>N mayor ( $\delta$  -118) que el otro anillo ecuatorial ( $\delta$ -122).

La misma conformación *gauche-anti* posee el complejo cloruro etil imido de tántalo **19** en estado sólido (véase Figura 2.6, pág.55).

Sin embargo, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos cloruro neopentil imido  $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{N}t\text{Bu})]$  en benceno- $\text{d}_6$  se puede observar la existencia de dos juegos de señales en proporción 1:3 ( $\text{M} = \text{Nb}$  **22**, véase Figura 2.13) y 1:6 ( $\text{M} = \text{Ta}$  **23**), respectivamente, que corresponden a dos especies isómeras.

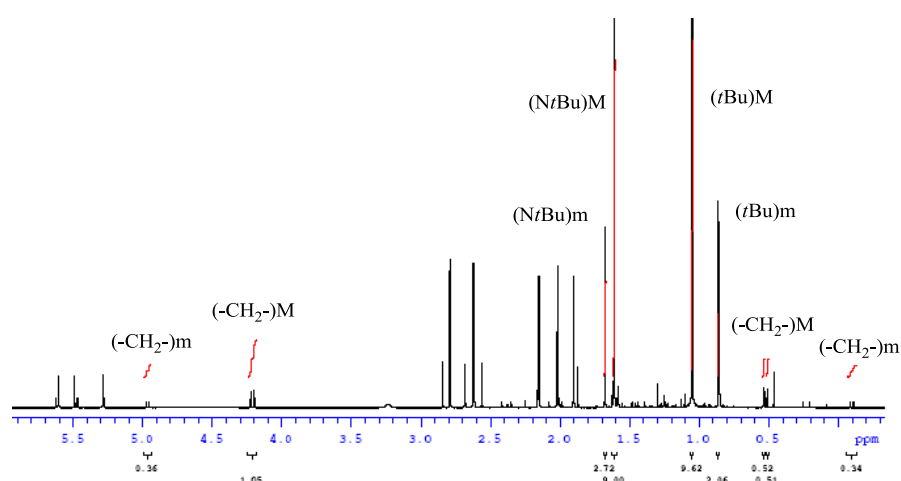


Figura 2.13. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **22** en benceno- $\text{d}_6$ . ( $\text{M}$  compuesto mayoritario,  $\text{m}$  compuesto minoritario).

Ambos juegos de señales, tienen el mismo número de resonancias en igual proporción de integrales, con desplazamientos químicos muy parecidos, con la misma multiplicidad y con constantes de acoplamiento espín-espín similares. Además, ambas especies tienen el mismo coeficiente de difusión ( $D = 8.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (véase Figura 2.14, pág. 63), es decir, poseen el mismo radio hidrodinámico.

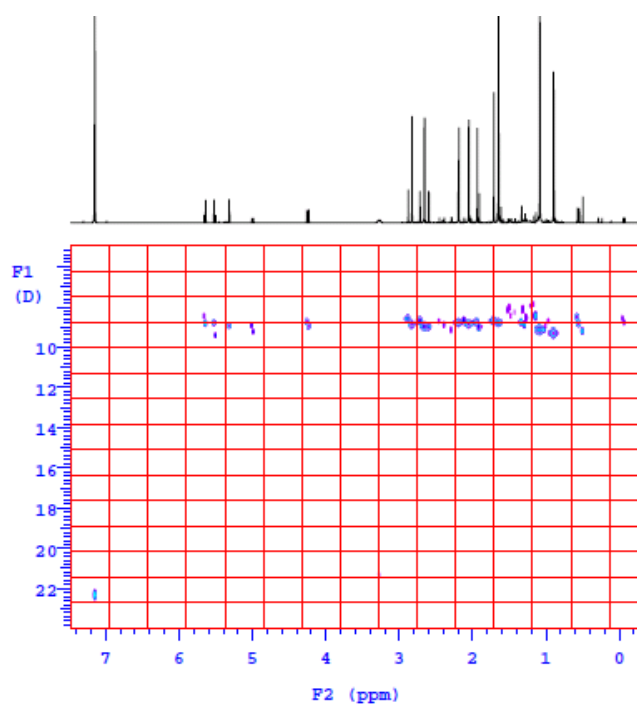


Figura 2.14. Espectro Dbppste\_cc de **22** en benceno-d<sub>6</sub> a 25°C.

Este resultado nos permite pensar en la existencia de dos estados de conformación distintos de un mismo compuesto. Para determinar su estructura 3D- en la disolución, hemos elegido el compuesto **22** que tiene mayor cantidad del isómero minoritario y hemos aplicado, el procedimiento descrito anteriormente para el complejo **18**.

En el espectro ROESYAD (véase Figura 2.15, pág 64), se observan todos los cross-picos necesarios para determinar la ubicación espacial relativa de los sustituyentes más importantes en la especie mayoritaria, como se muestra en la Figura 2.16 en la página 64.

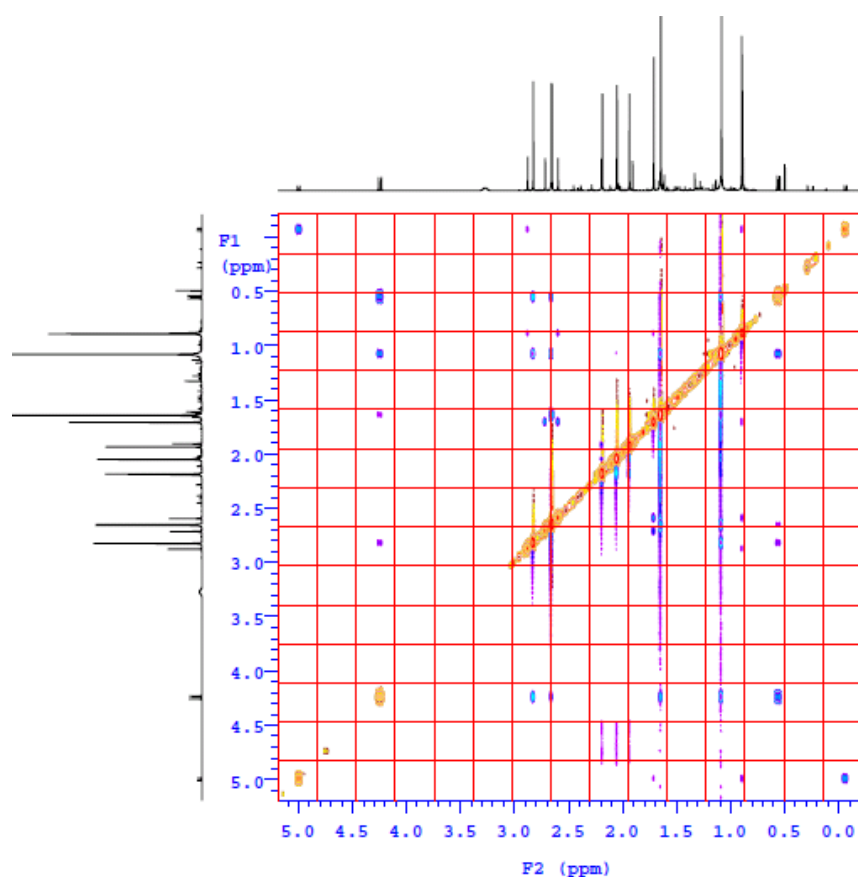


Figura 2.15. Espectro 2D-ROESYAD (mixR = 500 ms) de **22** en benceno- $d_6$  a 25°C.

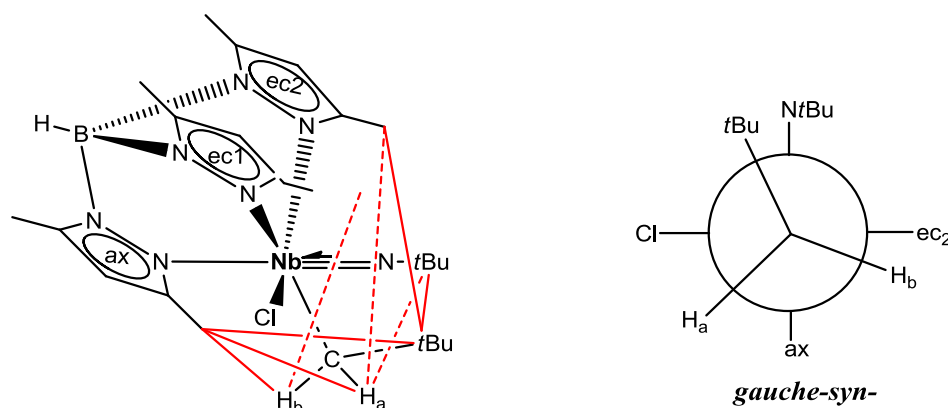


Figura 2.16. Interacciones NOE y proyección de Newman del estado de conformación mayoritario del complejo **22**.

Sin embargo, resultó muy complicado obtener, a partir del espectro 2D-, todos los datos para el conformero minoritario (Figura 2.15). Por esta razón, hicimos un barrido de los espectros NOESY-1D excitando las resonancias más relevantes (véase Figura 2.17).



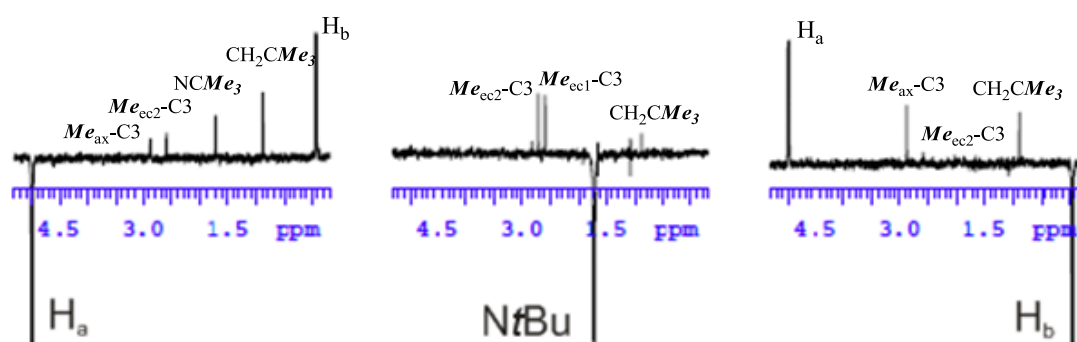


Figura 2.17. Espectros NOESY-1D- (mixN = 800 ms) del conformero minoritario **22**.

El resultado del análisis de los datos de NOE 2D- y 1D- para la especie minoritaria se presenta en la Figura 2.18.

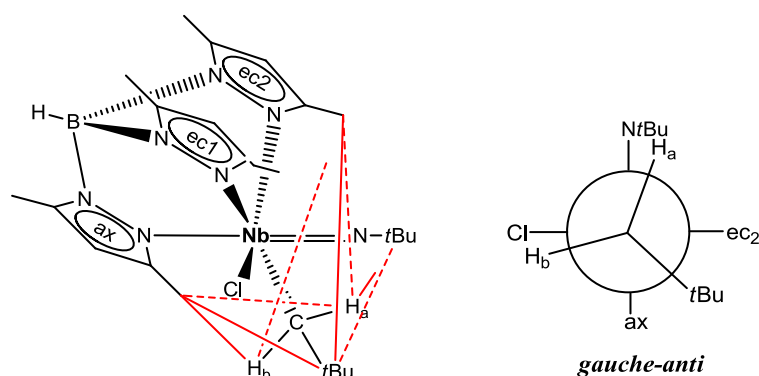


Figura 2.18. Interacciones NOE y proyección de Newman del conformero minoritario del complejo **22**.

Resumiendo todo lo expuesto anteriormente, podríamos concluir que: i- en la disolución del complejo **22** están presentes dos estados de conformación, y que supuestamente el derivado **23** presenta el mismo comportamiento estereoquímico, ii- el mayoritario es (*gauche-syn*) que se corresponde con los datos obtenidos por difracción de rayos-X para el complejo **22** y también, para los complejos **20**, **21**, **23** y **27** (Figura 2.6, página 55) y, iii- el minoritario es (*gauche-anti*), que correspondería a la situación estructural encontrada en los complejos **19**, **24** y **26**. Además, por

lenta evaporación del disolvente de una disolución saturada del complejo **22** en hexano, cristaliza el conformero mayoritario (*gauche-syn*).

Los complejos alquil cloruro imido **18-27** son quirales y en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , los protones  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$  del fragmento  $\alpha\text{-CH}_2\text{R}'$  del ligando alquilo son diastereotópicos. Además, en dichos espectros se observa una gran diferencia entre los desplazamientos químicos de dichos protones que se encuentran en el rango  $\Delta\delta \approx 2\text{-}4.5$ , excepto en el caso de los derivados con  $\text{R}' = \text{Ph}$  ( $\text{M} = \text{Nb}/\text{Ta}$  **20/21**) en los que ésta diferencia es  $\Delta\delta < 1$  (véase Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Desplazamientos químicos de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{-CH}_2\text{R}'$  en los complejos **18-27**.

	M	MCH <sub>2</sub> R'					$\delta^{13}\text{C}$
		$\delta^1\text{H}$				$\Delta\delta_{\text{av}} = \delta_{\text{avNb}} - \delta_{\text{avTa}}$	
		$\delta\text{H}_a$	$\delta\text{H}_b$	$\Delta\delta(\text{H}_a - \text{H}_b)$	$\delta_{\text{av}}$		
CH <sub>3</sub>	Nb <b>18</b>	4.72	0.30	4.42	2.51	0.45	74.7
	Ta <b>19</b>	3.46	0.66	2.80	2.06		63.3
Ph	Nb <b>20</b>	3.61	2.84	0.77	3.22	0.47	78.6
	Ta <b>21</b>	3.28	2.23	1.05	2.75		76.0
<i>t</i> Bu	Nb <b>22</b>	4.21	0.52	3.69	2.36	0.68	99.3
	Ta <b>23</b>	2.70	0.66	2.04	1.68		92.0
SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>24</b>	4.08	0.32	3.76	2.20	0.86	67.3
	Ta <b>25</b>	2.48	0.20	2.28	1.34		59.6
CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>26</b>	4.67	0.98	3.69	2.82	0.73	97.6
	Ta <b>27</b>	3.11	1.08	2.03	2.09		91.4

Las diferencias  $\Delta\delta = \delta\text{H}_a - \delta\text{H}_b$  pueden ser debidas a la interacción agóstica-  $\alpha$ , que se establece entre el centro metálico y el átomo de hidrógeno más cercano (véase Figura 2.19).<sup>77, 82, 84, 88, 91, 213, 216-217</sup>

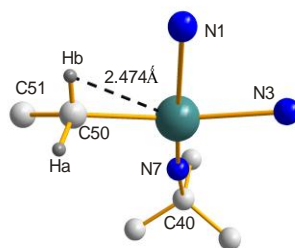


Figura 2.19. Situación estructural en el complejo **27** según los datos rayos-X.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , al protón implicado en la interacción agóstica- $\alpha$  le corresponde la resonancia que aparece a campo más alto <sup>217</sup>, es decir, la más apantallada debido a su posible naturaleza de hidruro clásico.

De acuerdo con los datos de RMN de  $^1\text{H}$  (véase Tabla 2.6, pág. 66), la interacción agóstica- $\alpha$  podría estar presente en los complejos **18-19** y **22-27**; sin embargo, los datos deducidos del estudio cristalográfico por difracción de rayos-X, solo nos permite justificar dicha interacción en los complejos **26-27**.

Adicionalmente, también se podría afirmar que la diferencia entre los desplazamientos químicos de los protones diastereotópicos del ligando alquilo  $-\text{CH}_2\text{R}'$ , no solo se debe a la interacción agóstica- $\alpha$ , sino que también podría ser provocada por la anisotropía magnética ( $B_{\text{eff}}$ ) creada por corrientes circulares en los anillos 3,5-dimetilpirazolilo y en el enlace triple  $\text{M}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ , o por la distinta ubicación (*cis*-, *trans*-) del átomo de hidrógeno respecto al resto de los ligandos.

Al igual que ocurre con los complejos trialquil imido **7-16** (véase 2.2.1, pág. 39), en los derivados **18-27**, el valor de  $\delta_{\text{av}}$  es significativamente mayor para los complejos de niobio. En este sentido, quisiéramos subrayar

que la diferencia de los desplazamientos químicos entre ambos metales [ $\Delta\delta_{av} = \delta_{av}Nb - \delta_{av}Ta$ ] depende del volumen de sustituyente R' y disminuye en el orden:  $SiMe_3 > CMe_2Ph > CMe_3 > Ph > CH_3$ .

Un comportamiento similar hemos observado al estudiar los espectros de RMN de  $^{13}C$ , en lo que se refiere a la resonancia asignada al carbono- $\alpha$  del ligando alquilo  $-CH_2R'$ . Así, las resonancias correspondientes a los complejos de niobio están más desapantalladas que las de los análogos de tántalo:  $\Delta\delta = \delta_{Nb} - \delta_{Ta} = 11.4$  **18-19**, 2.6 **20-21**, 7.3 **22-23**, 7.7 **24-25**, 6.2 **26-27**. Además, en los complejos cloruro metil imido **28-29** y dimetil imido **30-31** el desplazamiento químico del carbono metilo es mayor en los derivados de tántalo.

Por otro lado, mientras los desplazamientos químicos de  $^{13}C$  del carbono cuaternario del sustituyente  $Me_3CN_{imido}$  son muy similares en todos los casos ( $\delta 68.5 \pm 0.8$  Nb;  $65.9 \pm 0.8$  Ta), la diferencia entre el desplazamiento químico del  $C_{cuaternario}$  ( $C_\alpha$ ) y el del grupo metilo ( $C_\beta$ ) del fragmento *tert*-butilo es  $\Delta\delta \approx 38$  (Nb) y 33 (Ta), lo que es debido, según algunos autores,<sup>17, 180</sup> a la baja densidad electrónica del átomo de nitrógeno imido provocada por una intensa donación  $p_\pi(N) \rightarrow d_\pi(M)$ .

En contraste con el comportamiento anterior, los desplazamientos químicos de  $^{13}C$  correspondientes a los carbonos- $\beta$  ( $C_3$ ) de los anillos 3,5-dimetilpirazolilo no dependen del metal y en la práctica, son los mismos en todos los anillos ( $\delta C_3$ ,  $152.3 \pm 0.5$  ec<sub>1</sub>,  $151.9 \pm 0.8$  ec<sub>2</sub>,  $152.7 \pm 0.3$  ax), mientras que los del sustituyente metilo  $^{13}CH_3-C_3$  del anillo axial es ligeramente menor  $\delta 15.5 \pm 0.5$  que el del anillo ecuatorial  $\delta 16.9 \pm 0.6$  ec<sub>2</sub>  $16.4 \pm 0.3$  ec<sub>1</sub>.

Tabla 2.7 Desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  de los derivados **18-31**.

	M	$\delta^{15}\text{N}$ Tp*			$\delta^{15}\text{NCMe}_3$
		N2 <sub>ec1</sub>	N2 <sub>ec2</sub>	N2 <sub>ax</sub>	NCMe <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Nb <b>18</b>	-122	-117	-112	23
	Ta <b>19</b>	-122	-117	-112	-2
CH <sub>2</sub> Ph	Nb <b>20</b>	-122	-117	-113	35
	Ta <b>21</b>	-122	-116	-115	7
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	Nb <b>22</b>	-122	-118	-111	31
	Ta <b>23</b>	-123	-116	-112	3
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>24</b>	-121	-119	-113	30
	Ta <b>25</b>	-122	-117	-114	2
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>26</b>	-122	-118	-112	32
	Ta <b>27</b>	-123	-116	-113	4
CH <sub>3</sub>	Nb <b>28</b>	-121	-119	-112	27
	Ta <b>29</b>	-121	-118	-115	3
Me <sub>2</sub>	Nb <b>30</b>	-115		-107	5
	Ta <b>31</b>	-117		-112	-15

En la Tabla 2.7 página 69 se recogen los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  para los complejos alquil imido **18-31**. Los  $\delta$  de  $^{15}\text{N}_2$  de cada anillo 3,5-dimetilpirazolilo ( $\text{Tp}^*$ ) en los derivados **18-29** siguen el orden  $\text{N}_{2\text{ax}} > \text{N}_{2\text{ec}_2} > \text{N}_{2\text{ec}_1}$ . En el caso de los derivados dimetilo **30-31**, se observa una situación similar para los nitrógenos  $\text{N}_{2\text{ax}} > \text{N}_{2\text{ec}}$ .

También en este caso, podemos mencionar que los desplazamientos químicos para el  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  en los complejos de niobio son mayores que en los de tántalo ( $\Delta\delta_{\text{Nb-Ta}} = 25 \text{ Me}, 20 \text{ Me}_2, 25 \text{ CH}_2\text{CH}_3, 28 \text{ CH}_2\text{Ph}, 28 \text{ CH}_2\text{CMe}_3, 28 \text{ CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}, 28 \text{ CH}_2\text{SiMe}_3$ ), debido al cambio de la  $\sigma_{\text{dia}}$  de la constante de apantallamiento magnético. Dicho desplazamiento químico prácticamente no cambia al cambiar el sustituyente R ( $\delta 30 \pm 4 \text{ Nb}, 2 \pm 3 \text{ Ta}$ ), a diferencia de lo observado en los complejos trialquil imido (véase 2.2.1, pág. 40).

## CAPÍTULO III.

**Reactividad de los complejos trialquil  
imido  $[MR_3(NtBu)]$  y alquil imido  
 $[MTp^*XR(NtBu)]$  frente a isocianuro y la  
isomerización *endo-*  $\rightarrow$  *exo-* en los  
complejos cloruro imido iminoacilo  
 $[MTp^*Cl(NtBu)\{C(R)NAr-\kappa^2C,N\}]$**





### 3.1 Introducción y antecedentes bibliográficos

En el contexto de la Química Organometálica, la formación de enlaces C-C mediante la inserción de moléculas insaturadas en el enlace M-C es un proceso de notable importancia que ha sido objeto de relevantes estudios sintéticos y teóricos,<sup>13, 187, 218-224</sup> ya que, por un lado, a partir de moléculas pequeñas permite construir unidades mayores y por otro, es un paso clave en procesos industriales, que como los de carbonilación e hidroformilación, son catalizados por complejos de metales de transición.<sup>225</sup>

Entre las moléculas insaturadas más utilizadas están el monóxido de carbono y los isocianuros orgánicos, que si bien son especies isoelectrónicas, presentan una reactividad diferente, aunque el proceso de inserción es de tipo 1,1 en ambos casos, ya que tanto el metal como el ligando que migra quedan enlazados al mismo átomo del reactivo insertado (véase Figura 3.1).

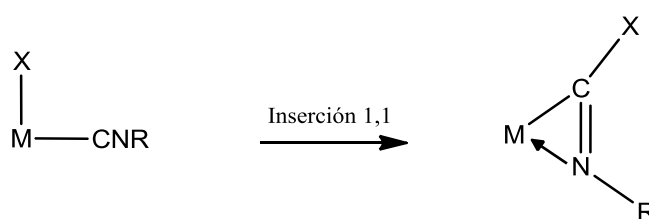
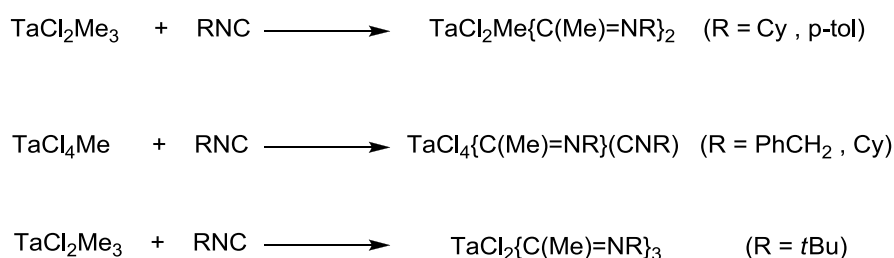


Figura 3.1. Inserción 1,1 del isocianuro.

Nosotros nos hemos centrado en la inserción de isocianuro orgánico RNC,<sup>226</sup> ya que: i- es mejor dador  $\sigma$  y peor aceptor  $\pi$  que el CO, por lo que es más fácil el proceso de inserción, que a veces, puede ser múltiple, ii- el sustituyente R cambia las propiedades estéricas y electrónicas del ligando y iii- el átomo de nitrógeno del

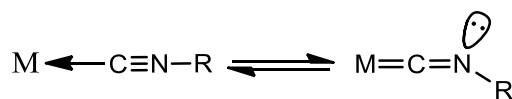
iminoacilo formado es más básico que el átomo de oxígeno del acilo y por tanto, el modo de coordinación más común es  $\kappa^2 C,N$ .

Los trabajos pioneros en complejos de metales del grupo 5, se refieren a la inserción de isocianuro orgánico en enlaces M-X (X=halógeno) y datan de 1973.<sup>227</sup> Un año después, Wilkins<sup>228</sup> describe que la inserción de RNC sobre derivados cloruro metilo de tántalo  $TaCl_{5-x}Me_x$  (x=1,3) tiene lugar sobre los enlaces Ta-C y origina especies iminoacilo (véase Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Preparación de los primeros complejos iminoacilo del grupo 5.

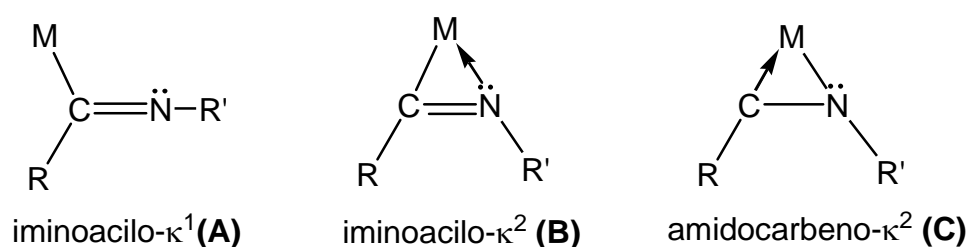
Sin embargo, el proceso de inserción no es favorable en el caso de especies metalloceno de niobio y tántalo en estado de oxidación IV o inferiores, ya que se forma un aducto con estructura iminoalquilideno<sup>229</sup> que impide la inserción migratoria (véase Esquema 3.2).



Esquema 3.2. Coordinación del ligando isocianuro.

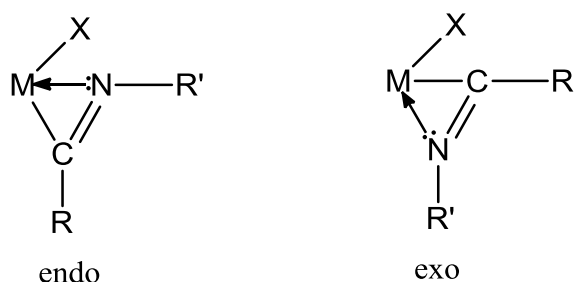
El ligando iminoacilo formado por la inserción de isocianuro en el enlace M-C, puede presentar varias disposiciones dependiendo de la densidad electrónica del metal y de la saturación de su esfera de coordinación. Si el centro metálico pertenece a los últimos grupos de transición, se encuentra en bajo estado de oxidación y está

coordinativamente saturado, el ligando isocianuro se enlaza al metal por el átomo de carbono ocupando una posición de coordinación<sup>230</sup> (véase Esquema, 3.3 **A**). Cuando el centro metálico presenta una notable deficiencia electrónica y se encuentra coordinativamente insaturado, es decir, se trata de metales de los primeros grupos de transición, lantánidos o actínidos en alto estado de oxidación, la coordinación del ligando se produce a través de los átomos de C y N, debido a la acidez del centro metálico (véase Esquema 3.3, disposiciones **B** y **C**).



Esquema 3.3. Modos de coordinación del ligando isocianuro.

En la bibliografía, se pueden encontrar varios ejemplos de reacciones de inserción de RNC, que conducen a complejos iminoacilo.<sup>9, 231</sup> Sin embargo, cuando se trata de un metal de los primeros grupos de transición en alto estado de oxidación y coordinativamente insaturado, la coordinación es  $\kappa^2\text{-C, N}$ .<sup>121, 232-233</sup> Además, el ligando puede adoptar dos disposiciones diferentes, *endo*- (inside) y/o *exo*- (outside),<sup>234</sup> en función de la orientación de los átomos de carbono y nitrógeno respecto al otro sustituyente X (véase Esquema 3.4, pág 76).



Esquema 3.4. Disposiciones del ligando iminoacilo.

En este sentido, nuestro grupo de investigación ha realizado contribuciones importantes sobre la reacción de inserción de isocianuros orgánicos ArNC en el enlace M-C de complejos alquilo de metales del grupo 5. En una de las aportaciones,<sup>18-21</sup> se incluye el estudio sistemático de la reacción de inserción de 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC en el enlace M-Me de especies [MCp\*Cl<sub>4-x</sub>Me<sub>x</sub>] (M=Nb, Ta; Cp=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>) que permitió sintetizar y estudiar una serie de derivados iminoacilo (x=1), dicloruro azatantalaciclopropano (x=2), cloruro y metil alquenilamido imido (x=3, 4).

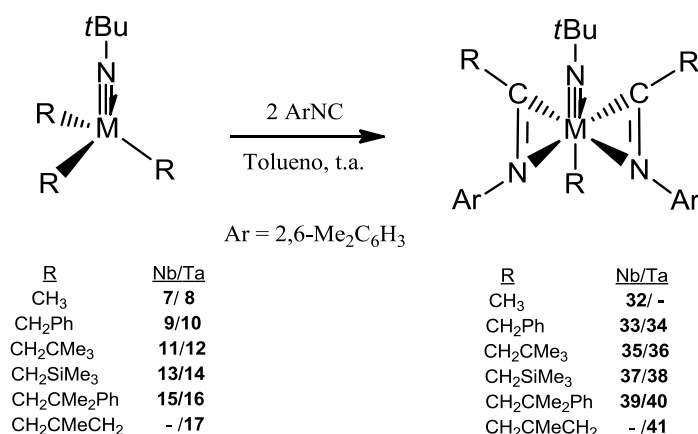
En otros artículos, se hace referencia al proceso de inserción de isocianuro en el enlace M-C<sub>alquilo</sub> de especies alquilo cloruro y dialquilo imido [MCpCl<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>(NAr)] (x=1, 2; Ar= 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; M= Nb, Cp=Cp'=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>; M=Ta, Cp=Cp\*=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) que conduce a especies de 18 electrones de naturaleza cloruro y metil imido iminoacilo [MCpCl(NAr){C(R)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}] (M=Nb, R=Me; M=Ta<sup>16, 135</sup>, R=Me, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, O(Me)C=CMe<sub>2</sub>), alquilo imido iminoacilo [MCpR(NAr){C(R)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}] (M=Nb,Ta; R=Me, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<sup>16, 135</sup> metil y cloruro imido iminoacilo [MCpX(NAr){C(R)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}] (M = Nb, X=Me, R=NMe<sub>2</sub>; M=Ta, X=Cl, R =NMe<sub>2</sub>).<sup>18</sup>

En general, los complejos iminoacilo exhiben una amplia reactividad participando, entre otros, en procesos de reagrupamiento,<sup>235</sup> deshidrohalogenación y acoplamiento C-C,<sup>15</sup> inserción y acoplamiento de alquinos coordinados<sup>236</sup> y doble inserción.<sup>18-21, 237-238</sup>

En este capítulo, se discuten los resultados obtenidos al tratar los derivados trialquil imido [MR<sub>3</sub>(N*t*Bu)], alquil cloruro imido [MTp\*ClR(N*t*Bu)] y dimetil imido [MTp\*Me<sub>2</sub>(N*t*Bu)] con 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC, así como los estudios posteriores sobre los productos de inserción.

### **3.2 Síntesis de los derivados alquil *bis*-iminoacil imido de niobio y tántalo (V) 32-41**

Los complejos alquil *bis*-iminoacil imido [MR(N*t*Bu){C(R)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}₂] (M = Nb/Ta, Ar = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N, R = Me **32**/-, CH<sub>2</sub>Ph **33/34**<sup>17</sup>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **35/36**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **37/38**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **39/40**, CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub> **-/41**) (véase Esquema 3.6, pág 78) fueron obtenidos mediante el tratamiento de una disolución de los correspondientes derivados trialquil imido [MR<sub>3</sub>(N*t*Bu)] (M = Nb/Ta, R = Me **7**/-, CH<sub>2</sub>Ph **9**<sup>195</sup>/**10**<sup>17</sup>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **11/12**<sup>17</sup>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **13/14**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **15/16** CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub> **-/17**) en tolueno con 2 equivalentes de 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC, a temperatura ambiente y en condiciones rigurosamente anhidras.

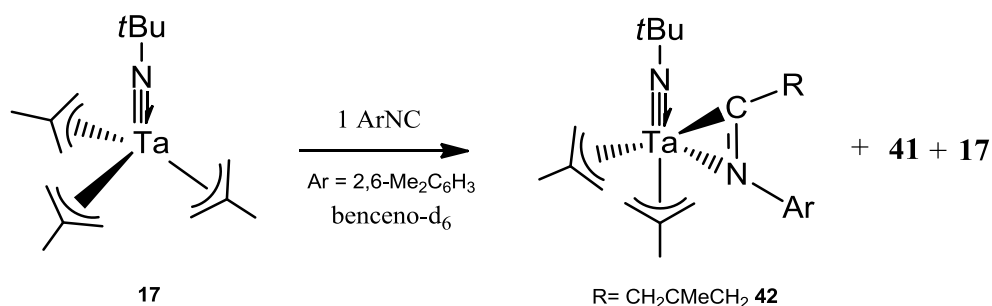


Esquema 3.6. Inserción de 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC en el enlace M-C de los complejos trialquilo **7-17**.

Sin embargo, cuando empleamos 1 equivalente de isocianuro se obtiene una mezcla del trialquilo de partida y del complejo *bis*-iminoacilo, mientras que al añadir 3 equivalentes, nos queda el isocianuro sin reaccionar junto al complejo de diinserción, que se mantiene durante varios días, incluso calentando la mezcla a 100 °C.

Un comentario aparte merece el proceso de inserción en los complejos trimetilo, que fue seguido por espectroscopia de RMN. Al añadir 2 equivalentes de ArNC a una disolución de [NbMe<sub>3</sub>(N*t*Bu)] **7** en benceno-d<sub>6</sub> se obtienen, de forma inmediata, productos de descomposición no identificados; sin embargo, al adicionar el isocianuro gradualmente (en cantidades de 2 μL), hasta llegar a la proporción complejo:isocianuro 1:2, obtenemos el compuesto metil *bis*-iminoacil imido [NbMe(N*t*Bu){C(Me)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}<sub>2</sub>] **32**. Desafortunadamente, en el caso del derivado trimetilo de tántalo [TaMe<sub>3</sub>(N*t*Bu)] **8**, no fue posible sintetizar ningún producto de inserción, debido probablemente, a la gran inestabilidad de dicho complejo en disolución.

El comportamiento del complejo tris-2-metilalil imido  $[\text{Ta}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)_3(\text{N}t\text{Bu})]$  **17** frente a isocianuro fue diferente. Así, el tratamiento de una disolución de **17** en benceno- $\text{d}_6$  con  $\approx 1$  equivalente de isocianuro conduce a una mezcla constituida por un 70 % del producto de monoinserción  $[\text{TaR}_2(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}]$  **42**, un 14 % del derivado alquil *bis*-iminoacil imido  $[\text{TaR}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}_2]$  **41** ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R} = \eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2$ ) y un 16 % del complejo de partida **17** (Esquema 3.7).



Esquema 3.7. Inserción de  $\text{ArNC}$  en el complejo tris-2-metilalil imido **17**.

Los derivados **32-41** fueron aislados con rendimientos entre el 84-77%, solubles en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éter etílico y tetrahidrofurano. No obstante, son sensibles a la humedad lo que exige manipularlos cuidadosamente en atmósfera inerte.

El estudio IR de los complejos alquil *bis*-iminoacil imido **33-41** se describirá conjuntamente con el de los derivados cloruro imido iminoacilo **43-55** (véase pág. 85).

### 3.2.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Tanto los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  como los de  $^{13}\text{C}$  de los derivados **32-41** nos indican, de acuerdo con una simetría  $C_s$ , que ambos grupos iminoacilo son equivalentes.

En los espectros de  $^1\text{H}$  de los derivados **33-41** (véase Tabla 3.1, pág 81), observamos sistemas de espín AB para los protones  $-\text{CH}_2\text{R}'$  del grupo alquilo del ligando iminoacilo, que integran por 4H. Sin embargo, en el caso del complejo **36** ( $M=\text{Ta}$ ,  $R=\text{CH}_2t\text{Bu}$ ), la diferencia entre los desplazamientos químicos de A y B es tan pequeña ( $\Delta\sigma = \sigma_A - \sigma_B < 2 \text{ Hz}$ ) que no permite detectar las líneas externas.<sup>239</sup> Además, el singlete a  $\delta 1.7$  (2H) se atribuye al sustituyente alquilo unido al centro metálico. En los complejos **33-41** también se observan dos señales, que integran por 6 protones cada una, correspondientes a las resonancias de los sustituyentes  $\text{Me-C}_2$  y  $\text{Me-C}_6$  (Ar) y adicionalmente, un sistema de espín ABC para los protones  $\text{C}_6\text{H}_3$  debido a la simetría local  $C_1$  de ambos sustituyentes 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  que son equivalentes entre sí.



Tabla 3.1. Datos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los complejos *bis*-iminoacilo **33-41**.

		$\delta_{\text{av}} \text{ } ^1\text{H} [^2\text{J}_{\text{H-H}}]$		$\delta^{13}\text{C}$	
		M- $\text{CH}_2\text{R}'$	MC( $\text{CH}_2\text{R}'$ )NAr	M- $\text{CH}_2\text{R}'$	MC( $\text{CH}_2\text{R}'$ )NAr
Ph	Nb <b>33</b>	3.3	3.7 [15.3]	43.0	42.7
	Ta <b>34</b>	3.0	3.8 [15.6]	46.9	43.2
<i>t</i> Bu	Nb <b>35</b>	1.9	2.5 [15.0]	54.8	51.8
	Ta <b>36</b>	1.7	2.6 [-]	60.1	52.4
SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>37</b>	0.5	2.7 [10.6]	23.0	32.3
	Ta <b>38</b>	0.3	2.8 [10.4]	25.3	33.9
CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>39</b>	2.0	2.9 [14.3]	56.2	51.6
	Ta <b>40</b>	1.8	3.0 [14.9]	61.6	51.9
CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub>	Ta <b>41</b>	4.2	3.3 [15.7]	----	45.7

En el espectro de protón del complejo  $[\text{NbMe}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}_2]$  **32**, el singlete a  $\delta$  1.38 (6H), se asigna a los dos grupos metilo que han migrado a los carbonos iminoacilo y el otro singlete, a  $\delta$  0.85 (3H) corresponde al grupo metilo unido al niobio.

Las resonancias del  $^{13}\text{C}_{\text{iminoacilo}}$  aparecen a  $\delta$  243-240 y 259-252 para los complejos de niobio y tántalo, respectivamente.

Como se recoge en la Tabla 3.1, los desplazamientos químicos del carbono  $\alpha$ - $^{13}\text{CH}_2$ - del ligando alquilo unido al centro metálico son muy parecidos para ambos metales, sobre todo, en el caso de  $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$  y  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , a diferencia de lo observado en los correspondientes complejos trialquilo **7-16** (véase Tabla adjunta A1).

La inserción de isocianuro en los derivados trialquil imido produce una mayor deslocalización del momento cuadrupolar del metal,<sup>240</sup> de tal modo que, en los espectros  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  gHMBCAD de los derivados iminoacilo de niobio (**33**, **35**, **37** y **39**) se detectan las resonancias de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  y  $^{15}\text{N}_{\text{iminoacilo}}$  (véase Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  de los complejos *bis*-iminoacilo **33-41**.

	M	$^{15}\text{N}_{\text{imido}}$	$^{13}\text{CMe}_3$	$^{13}\text{C}_{\text{iminoacilo}}$	$^{15}\text{N}_{\text{iminoacilo}}$
CH <sub>2</sub> Ph	Nb <b>33</b>	27	67.3	241.7	-99
	Ta <b>34</b>	8	66.4	254.7	-93
CH <sub>2</sub> tBu	Nb <b>35</b>	24	68.3	243.0	-92
	Ta <b>36</b>	6	66.8	259.1	-86
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>37</b>	17	69.9	239.9	-104
	Ta <b>38</b>	-1	67.6	251.7	-99
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>39</b>	27	67.8	242.5	-90
	Ta <b>40</b>	6	67.1	257.3	-85
CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub>	Ta <b>41</b>	6	66.5	254.4	-91

En el presente caso de los complejos alquilo *bis*-iminoacil imido **33-40**, los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}=\text{Nb}}$  superan a los de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}=\text{Ta}}$ , con diferencias  $\Delta\delta = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}} \approx 18\dots 21$ , similares a las observadas para los complejos tricloruro imido (véase Tabla 1.4, pág. 29). Sin embargo, el fragmento iminoacilo se caracteriza por el comportamiento espectral contrario, al presentar desplazamientos químicos tanto de  $^{15}\text{N}$  como de  $^{13}\text{C}$  menores en los complejos de niobio que en los de tántalo (véase la discusión en pág. 91).

La resonancia del carbono cuaternario del ligando *tert*-butilimido (NCMe<sub>3</sub>) tiene prácticamente el mismo valor en los

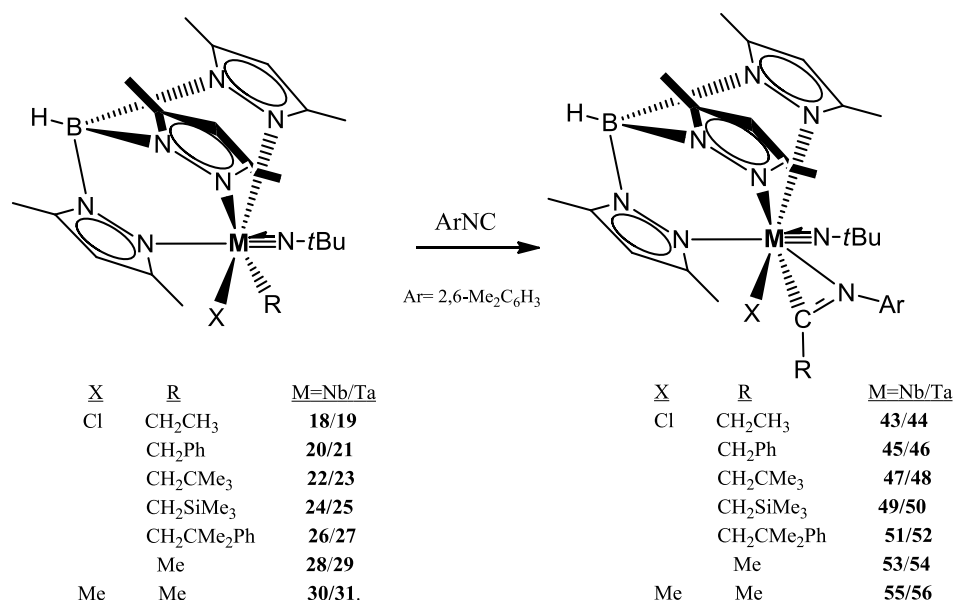
derivados alquilo y en los iminoacilo  $\delta_{av}$  ( $67.5 \pm 2$  Nb,  $67 \pm 1.5$  Ta) ( $67.5 \pm 0.5$  Nb,  $67.1 \pm 0.5$  Ta), respectivamente.

En el complejo imido *bis*- $\eta^3$ -2-metilalil 2-metilaliliminoacilo [TaR<sub>2</sub>(N*t*Bu){C(CH<sub>2</sub>-CMe=CH<sub>2</sub>)NAr- $\kappa^2$ -C,N}] (Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R= $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>) **42**, la resonancia del <sup>15</sup>N<sub>imido</sub> se encuentra a  $\delta$  +9, es decir, está más apantallada con respecto a la del derivado tris- $\eta^3$ -2-metilalilo **17** ( $\Delta\delta = \delta_{alquilo} - \delta_{iminoacilo} = 6$ ). Los desplazamientos químicos del fragmento iminoacilo se asignan a las resonancias a  $\delta$  252.6 (<sup>13</sup>C) y -98 (<sup>15</sup>N). Los protones diastereotópicos del grupo 2-metilalilo que migra y el carbono <sup>13</sup>CH<sub>2</sub> aparecen a  $\delta_{av}$  3.20 y a  $\delta$  46.7, respectivamente. El singlete observado a  $\delta$  2.04 y una señal ancha a  $\delta$  3.18 ( $\Delta\nu = 25$  Hz) se asignan a los grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> del ligando  $\eta^3$ -2-metilalilo coordinado al centro metálico. La anchura de ésta última resonancia indica que la isomerización entre  $\sigma_1$  y  $\sigma_3$  del ligando 2-metilalilo es más lenta que en el derivado tris  $\eta^3$ -2-metilalil imido **17**.

### **3.3 Síntesis de los derivados cloruro imido iminoacilo Tp\* de niobio y tántalo (V)**

La adición de 1 equivalente de 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC a una disolución de los derivados [MTp\*XR(N*t*Bu)] (X=Cl; M=Nb/Ta, R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18/19**, CH<sub>2</sub>Ph **20/21**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **22/23**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **24/25**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **26/27**, CH<sub>3</sub> **28/29**; X=Me, **30/31**) en tolueno, a temperatura ambiente y en condiciones rigurosamente anhidras, lleva a la síntesis de los derivados imido iminoacilo [MTp\*X(N*t*Bu){C(R)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb/Ta, X=Cl, R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

43/44, CH<sub>2</sub>Ph 45/46, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> 47/48, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> 49/50, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph 51/52, CH<sub>3</sub> 53/54; X=Me, R=Me 55/56) (Esquema 3.8) con rendimientos moderados.



Esquema 3.8. Reacción de inserción de ArNC en los derivados alquil imido Tp\*.

La síntesis de los derivados cloruro imido iminoacilo **53-54** se realizó, al nivel de RMN, añadiendo de forma gradual 1 equivalente (aproximadamente) de isocianuro a las disoluciones procedentes de la obtención de los complejos cloruro metil imido [MTp\*ClMe(NtBu)] (M=Nb **28**, Ta **29**), como especies mayoritarias (véase Capítulo II, pág. 44).

Mediante el tratamiento de los derivados dimetil imido **30** y **31** con dos equivalentes de isocianuro, intentamos obtener los productos de diinserción. El proceso fue seguido por RMN de <sup>1</sup>H, pero únicamente observamos la inserción en un enlace M-Me; al prolongar el tiempo de reacción, no se detectaron cambios ni siquiera tras mantener la reacción a 70 °C durante 7 días.

Los complejos **43-56** son solubles en hidrocarburos aromáticos, éter etílico y tetrahidrofurano, pero parcialmente solubles en hexano.

### 3.4. Estudio estructural

Los datos analíticos, de espectrofotometría IR y de espectroscopia de RMN de los complejos **32-42** y **43-55** son consecuentes con su formulación.

#### 3.4.1 Espectrofotometría infrarroja

Las bandas de IR más significativas de los complejos alquil *bis*-iminoacil imido **33-41** y cloruro imido iminoacilo **43-56** se recogen en las Tablas 3.3 y 3.4, respectivamente.

Tabla 3.3. Datos de espectrofotometría IR (vibración de tensión,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) en pastilla de KBr para los complejos **33-41**.

	CH <sub>2</sub> Ph		CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph		CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub>
	Nb <b>33</b>	Ta <b>34</b>	Nb <b>35</b>	Ta <b>36</b>	Nb <b>37</b>	Ta <b>38</b>	Nb <b>39</b>	Ta <b>40</b>	Ta <b>41</b>
C=N	1594 mf	1575 mf	1574 f	1562 f	1573 f	1563 f	1577 m	1576 m	1590 f
M≡N <i>t</i> Bu	1364 d	1366 m	1362 m	1365 m	1351 m	1353 m	1365 m	1377 f	1353 f
N-C-R	1258 f	1259 f	1245 f	1255 f	1247 f	1248 f	1243 f	1268 f	-----
M-C	445 f	447 d	425 f	450 d	440 d	440 f	456 f	450 f	-----

Tabla 3.4. Datos de espectrofotometría IR (vibración de tensión,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) en pastilla de KBr para los complejos **43-52** y **55-56**.

	M	B-H	C=N	$M \equiv NtBu$	N-C-R
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Nb <b>43</b>	2531d	1547f	1370m	1232f
	Ta <b>44</b>	2551m	1547f	1370m	1253f
CH <sub>2</sub> Ph	Nb <b>45</b>	2528m	1544f	1370m	1229f
	Ta <b>46</b>	2547m	1546f	1369m	1252f
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	Nb <b>47</b>	2552m	1548f	1368m	1227f
	Ta <b>48</b>	2538m	1548f	1368m	1225f
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>49</b>	2546m	1547f	1369m	1225f
	Ta <b>50</b>	2551m	1547f	1369m	1250f
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>51</b>	2550d	1546f	1368m	1225f
	Ta <b>52</b>	2552d	1582m	1368m	1252f
Me <sub>2</sub>	Nb <b>55</b>	2528m	1545f	1372m	1235f
	Ta <b>56</b>	2532m	1545m	1375m	1257f

Todos los espectros de los complejos estudiados presentan las bandas características de los ligandos imido ( $\nu_{M=N}$ )<sup>18,37-40</sup> e iminoacilo ( $\nu_{C=N}$ )<sup>18,40-41</sup> que se localizan a  $\bar{\nu} \approx 1380-1351$  y  $1577-1563 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Los complejos **37-38**, **49-50** (R=CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) presentan dos bandas debidas a la vibración de deformación simétrica<sup>130</sup> Si-CH<sub>3</sub>, que se encuentran  $\approx 842$  **37**,  $846$  **38**,  $851$  **49,50**  $\text{cm}^{-1}$  y a  $\approx 764$  **37**,  $767$  **38**,  $773$  **49** y  $777$  **50**  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace M-C<sub>alquilo</sub><sup>16, 18, 128, 208</sup> se localiza a  $\bar{\nu} \approx 445-456 \text{ cm}^{-1}$ , en los complejos **33-40**.

En relación al ligando Tp\*, las bandas más significativas son las debidas a las vibraciones de tensión B-H<sup>86, 89, 131-134</sup> y C-N<sup>86</sup> (pirazol), a  $\bar{\nu} \approx 2552-2528$  y  $1544 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

### 3.4.2 Difracción de Rayos-X de 46

La cristalización del complejo [TaTp\*Cl(NtBu){C(CH<sub>2</sub>Ph)NAr- $\kappa^2$ C,N}] **46** fue posible mediante la lenta evaporación del disolvente, a partir de una disolución saturada del mismo en benceno. En la Tabla 3.5 se recoge una selección de las longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos.

Tabla 3.5. Longitudes y ángulos de enlace más relevantes para el complejo **46**.

Longitudes de enlace (Å)			
Ta-N7	1.789 (5)	Ta-Cl	2.468 (1)
Ta-N8	2.196 (5)	Ta-C50	2.176 (5)
Ta-N1	2.407 (5)	N8-C50	1.281(6)
Ta-N3	2.338 (4)	N7-C40	1.457(8)
Ta-N5	2.225 (3)	B-H	1.077(5)
Ángulos de enlace y diedros $\Theta$ (°)			
Ta-N7-C40	170.9 (3)	Ta-N8-C50	72.1(3)
C50-N8-C52-C57	109.6 (3)	Ta-C50-N8	73.8 (3)
C50-C51-C52-C57	119.7 (6)	C50-Ta-N8	34.1 (1)

Su estructura molecular (Figura 3.2) es la de una especie monómera cuyo entorno metálico exhibe una geometría pseudo-octaédrica, con los átomos de N3 y N5 (anillos pirazolilo), el átomo de Cl y el centro del enlace C50-N8 (iminoacilo) ubicados en el plano ecuatorial, y los átomos de N1 (pirazol) y N7 (imido) dispuestos

en las posiciones axiales, mutuamente *trans*-. Obviamente, consideramos que el ligando iminoacilo ocupa una sola posición de coordinación que coincide con la bisectriz del ángulo C50-Ta-N8 (véase Figura 3.3).

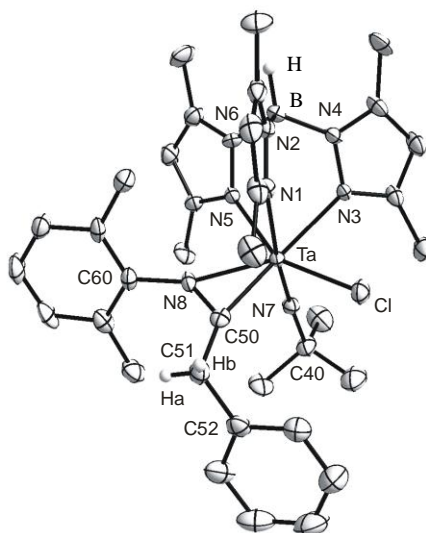


Figura 3.2. Diagrama ORTEP del complejo **46**.

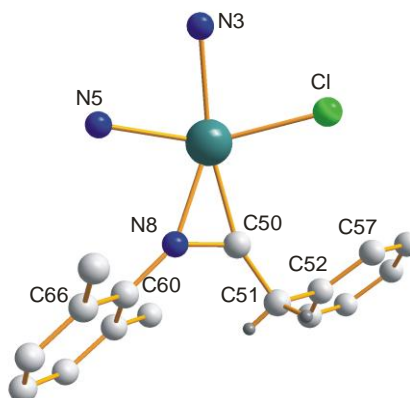


Figura 3.3. Estructura del fragmento iminoacilo para el derivado **46**.

La longitud de enlace Ta-N7 (1.789(5) Å) y el ángulo  $\angle$ Ta-N7-C40 (170.9(3)°) son del mismo orden que los reportados<sup>33,50-57</sup> para los derivados imido de niobio y tántalo ( $M \equiv N_{\text{imido}}$ ) (1.611-1.797 Å;  $165^\circ \leq M-N_{\text{imido}}-C \leq 180^\circ$ ).<sup>17, 211, 213, 241</sup>



Como en los casos anteriores, las longitudes de enlace Ta-N<sub>pirazol</sub> siguen el orden Ta-N1 > Ta-N3 > Ta-N5 (véase Tabla 3.5, pág. 87).

Las longitudes de enlace Ta-N<sub>8iminoacilo</sub> (2.196(5) Å), Ta-C<sub>50iminoacilo</sub> (2.176(5) Å) y N<sub>8</sub>-C<sub>50</sub> (1.281(6) Å) están en el rango de las reportadas en la bibliografía para complejos análogos, como [TaCp\*Cl<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph){C(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}]<sup>16</sup> (2.158, 2.180 y 1.262 Å) y [TaCp\*Cl(NAr){C(Me)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}]<sup>16</sup> (2.139, 2.137 y 1.273 Å). Los ángulos ∠Ta-N<sub>8</sub>-C<sub>50</sub> y ∠Ta-C<sub>50</sub>-N<sub>8</sub> del ligando iminoacilo son muy parecidos 72.1(3) ° y 73.8(3) °, mientras que el ángulo C<sub>50</sub>-Ta-N<sub>8</sub> es de 34.1(1)°.

Los ángulos diedros Θ C<sub>50</sub>-N<sub>8</sub>-C<sub>60</sub>-C<sub>66</sub> (109.6°(3)) y Θ C<sub>50</sub>-C<sub>51</sub>-C<sub>52</sub>-C<sub>57</sub> (119.7(6)°) nos indican que los anillos 2,6-dimetilfenilo y bencilo son casi paralelos (10°). Además, la orientación del anillo 2,6-dimetilfenilo respecto al doble enlace C=N<sub>iminoacilo</sub>, nos muestra que no sería posible la conjugación de sus orbitales π (véase Figura 3.3, pág. 88).

### 3.4.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Todos los espectros de los complejos **43-54** muestran la no equivalencia de los tres anillos 3,5-dimetilpirazolilo del ligando Tp\*. Además, en los espectros de <sup>1</sup>H de los complejos **43-52** se observan sistemas de espín AB a δ<sub>av</sub> 2.7-4.5 para los protones diastereotópicos del grupo α-CH<sub>2</sub> del sustituyente alquilo, mientras que en los complejos **53-56** el grupo metilo del ligando iminoacilo se observa a δ

$\approx 2.6$  y para los derivados **55-56** el grupo metilo enlazado al metal se localiza a  $\delta \approx 0.9$ . La simetría local  $C_1$  del grupo 2,6-dimetilfenilo, como también hemos observado en los complejos *bis*-iminoacilo, es debida al giro lento, fuera de la escala de tiempo de RMN, del anillo aromático alrededor del enlace  $N_{\text{iminoacilo}}-C_{\text{ipso}}$ .

Las resonancias características del  $^{13}C_{\text{iminoacilo}}$  se detectan en el rango de  $\delta$  239-233 y 253-248 y las del  $^{15}N_{\text{iminoacilo}}$  a  $\delta$  -120...-133 y  $\delta$  -112...-119 para los complejos de niobio y tántalo, respectivamente.

Al igual que hemos observado para los complejos alquil imido (véase Cap.II, pág. 70), en los derivados **43-54** los desplazamientos químicos de  $^{15}N_2$  de cada anillo 3,5-dimetilpirazolilo no dependen de la naturaleza del átomo metálico sino de la posición de coordinación, siguiendo el orden  $N_{2ax} (-111) > N_{2ec_1} (-117) > N_{2ec_2} (-128)$  (Tabla 3.6, pág 91). El mismo orden corresponde a la variación del efecto inductivo de los ligandos *tert*-butilimido, iminoacilo y cloruro, que como hemos visto anteriormente (véase Tabla 3.5, pág. 87) afecta a las longitudes de enlace Ta-N1, 3, 5.

Tabla 3.6. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  de los complejos iminoacilo **43-56**.

	M	$\delta^{15}\text{N}$ Tp*			NtBu		Iminoacilo	
		N2 <sub>ec1</sub>	N2 <sub>ec2</sub>	N2 <sub>ax</sub>	$^{13}\text{C}$	$^{15}\text{N}$	$^{13}\text{C}$	$^{15}\text{N}$
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Nb <b>43</b>	-117	-129	-111	67.4	35	236.8	-137
	Ta <b>44</b>	-117	-128	-113	65.7	4	253.8	-125
CH <sub>2</sub> Ph	Nb <b>45</b>	-118	-129	-111	68.2	38	233.8	-130
	Ta <b>46</b>	-118	-128	-113	65.8	6	249.9	-117
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	Nb <b>47</b>	-117	-129	-112	68.3	37	235.7	-123
	Ta <b>48</b>	-117	-129	-113	66.0	5	251.4	-112
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	Nb <b>49</b>	-118	-129	-111	67.8	35	233.8	-134
	Ta <b>50</b>	-118	-129	-113	65.9	3	249.1	-120
CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph	Nb <b>51</b>	-117	-128	-112	67.8	37	234.0	-121
	Ta <b>52</b>	-117	-129	-113	66.2	5	249.7	-111
Me	Nb <b>53</b>	-117	-128	-111	67.4	35	234.1	-135
	Ta <b>54</b>	-118	-128	-113	65.7	4	250.5	-123
Me <sub>2</sub>	Nb <b>55</b>	-115	-123	-108	65.7	14	238.5	-128
	Ta <b>56</b>	-117	-122	-111	64.9	-11	252.1	-120

Las resonancias de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  en los derivados Tp\* **43-54** de niobio están más desapantalladas que en los de tántalo, siendo la diferencia de  $\Delta\delta = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}} \approx 31$ , mientras que en los derivados alquilo *bis*-iminoacilo **32-41** ( $\Delta\delta=19$ ) y en los derivados dimetilo **55-56** ( $\Delta\delta= 25$ ) ésta diferencia es menor. En los márgenes del presente trabajo, esta situación ha sido observada anteriormente y la hemos explicado por la variación de la  $\sigma_{\text{dia}}$  (véase Capítulo I, pág. 29).

Sin embargo, los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  y de  $^{13}\text{C}$  del ligando iminoacilo son menores para M=Nb, tanto en los derivados cloruro Tp\* imido iminoacilo ( $\Delta\delta^{15}\text{N} = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}} \approx -11$  y  $\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}} = -13\dots-16$ ) como en los complejos alquil *bis*-iminoacil imido

( $\Delta\delta^{15}\text{N} = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}} = -6$  y  $\Delta\delta^{13}\text{C} = -12\dots-16$ ). Nosotros pensamos que, en este caso, las diferencias de los desplazamientos químicos ( $\Delta\delta^{15}\text{N} = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}}$ ) no están relacionadas con la  $\sigma_{\text{dia}}$  probablemente debido a que los enlaces C-M y N-M son de tipo “banana” (similar a los del ciclopropano). En cualquier caso, dichas diferencias  $\Delta\delta$  se podrían explicar asumiendo la distinta electronegatividad (escala de Pauling) entre niobio ( $\chi=1.23$  eV) y tántalo ( $\chi=1.33$  eV).

Puesto que disponíamos de todos los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{15}\text{N}$  para los complejos cloruroruro metil y dimetil imido [MTp\*XMe(N*t*Bu)] (M=Nb/Ta; X=Cl **28/29**, Me **30/31**) y de los correspondientes productos de inserción [MTp\*X(N*t*Bu){C(Me)NAr- $\kappa^2\text{C},\text{N}$ }] (M=Nb/Ta; X=Cl **53/54**; X=Me **55/56**), nos pareció interesante comparar los desplazamientos químicos de los mencionados núcleos en función del ligando cloruro o metilo.

El  $\delta^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  depende también, en gran medida, de la naturaleza de los sustituyentes en el plano ecuatorial de los complejos pseudooctaédricos. De ésta forma, se puede observar que estas resonancias están más desapantalladas en los derivados cloruro metilo que en los dimetilo  $\Delta\delta_{\text{Cl-Me}} = 22$  (Nb), 18 (Ta) y también, en el cloruro iminoacilo con respecto al metil iminoacilo  $\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{Cl-Me}} = 21$  (Nb), 15 (Ta). Además, también son ligeramente mayores los desplazamientos químicos de  $\text{N}^{13}\text{CMe}_3$  ( $\Delta\delta_{\text{Cl-Me}} \approx 2$ ), mientras que los correspondientes al  $^{15}\text{N}_2$  de los tres anillos pirazolilo son mayores para las especies metilo ( $\Delta\delta_{\text{Cl-Me}} \approx -2\dots-5$ ). Lo mismo hemos observado para los desplazamientos químicos  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  del ligando iminoacilo [ $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl-Me}} = -4.5$  (Nb),  $-0.4$  (Ta);  $\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{Cl-Me}} = -7$  (Nb),  $-3$  (Ta)].

Así pues, las variaciones de la constante de apantallamiento magnético de los núcleos de carbono y nitrógeno que hemos observado al comparar los desplazamiento químicos de los derivados metilo con los cloruro, se podrían explicar en función del carácter aceptor de la densidad electrónica  $\sigma$  del cloro y del carácter dador del grupo metilo. La densidad electrónica, “retirada” del centro metálico por el átomo de cloro, se compensa, fundamentalmente, por el aumento de la conjugación  $p\pi-d\pi$  entre el átomo metálico y el nitrógeno imido y no con los otros átomos unidos directamente al metal, debido a la existencia del enlace triple entre ambos  $M\equiv N_{\text{imido}}$ . En otras palabras, el cambio de los desplazamientos químicos está relacionado con la variación de la componente paramagnética<sup>242</sup> del tensor del apantallamiento magnético.

$$\sigma_{\text{para}} = (-e^2 h / 2m^2 c^2 \Delta E) \langle r^{-3} \rangle (Q_{AA} + \Sigma Q_{BB'})$$

Donde:  $e$  es la carga del electrón,  $h$  es la constante de Planck,  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $r$  distancia entre un núcleo y el electrón  $2p$ ,  $\Delta E$  energía de excitación de los electrones  $2p$  y  $Q_{AA}$  y  $Q_{BB}$  elementos de la matriz “densidad de carga/orden de enlace”.

De este modo, el desplazamiento químico  $^{15}N_{\text{imido}}$  en los complejos estudiados, se puede describir por dos componentes de la constante de apantallamiento, es decir,  $\sigma_{\text{dia}}$  que es responsable del sustituyente unido directamente al átomo de nitrógeno y  $\sigma_{\text{para}}$  de los sustituyentes más lejanos.

Hasta aquí, los datos experimentales obtenidos no nos permiten responder a la cuestión, ¿qué isómero tenemos en la disolución, *exo*- o *endo*-? Para responder a dicha pregunta, decidimos realizar un estudio de NOE sobre el complejo  $[\text{NbTp}^*\text{Me}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  **55**.

En la Figura 3.4, se representan dos ejemplos de un “array” de espectros NOESY-1D correspondientes a la excitación de las resonancias de *Me*-Nb y *Me*<sub>iminoacilo</sub> (mixN = 800 ms).

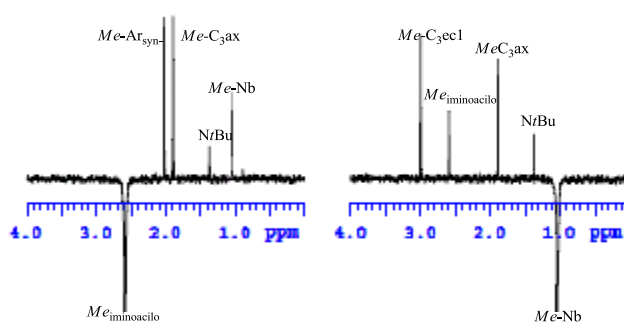


Figura 3.4. Espectros NOESY-1D del derivado **55** en benceno- $\text{d}_6$  a 25°C.

Del tratamiento de los espectros, se deduce que los grupos metilo y 2,6-dimetilfenilo se encuentran en la disposición *exo*-, ubicándose éste último en posición *cis*- respecto al anillo pirazolilo *ec*<sub>1</sub>. Además, el sustituyente metilo de la posición *Me*-C<sub>6</sub> se orienta hacia el ligando *tert*-butilimido y el otro metilo de la posición *Me*-C<sub>2</sub> se localiza entre los anillos pirazolilo *ec*<sub>2</sub> y *ax*, como se muestra en la siguiente Figura 3.5.

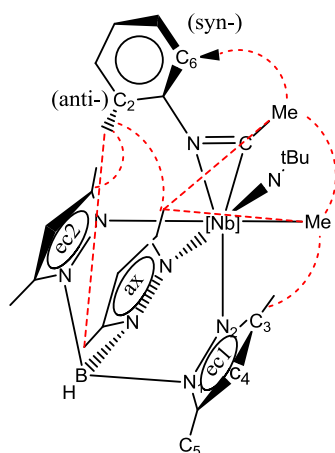


Figura 3.5. Interacciones NOE observadas para el complejo **55**.

La Tabla 3.7 recoge la elucidación de las resonancias del ligando Tp\* en el complejo  $[\text{NbTp}^*\text{Me}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}]$  **55**. El mismo procedimiento fue utilizado para otros complejos.

Tabla 3.7. Desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  del ligando Tp\* del derivado  $[\text{NbTp}^*\text{Me}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}]$  **55**.

Pz	$N_2$	$C_3$	$C_3\text{-CH}_3$		$C_4\text{-H}$		$C_5$	$C_5\text{-CH}_3$	
			$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
<i>ax</i>	-108	149.6	1.93	14.6	5.43	106.2	142.4	2.18	12.6
<i>ec1</i>	-115	151.3	3.02	17.7	5.73	106.9	143.4	2.14	12.9
<i>ec2</i>	-123	151.1	2.15	15.4	5.55	106.8	144.0	2.19	12.5

### 3.5 Isomerización endo $\rightarrow$ exo en los complejos iminoacilo

En el seguimiento de los procesos de inserción mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  nos llamó la atención el siguiente hecho. Transcurrida una hora de la adición de isocianuro  $\text{ArNC}$  a las disoluciones en benceno- $\text{d}_6$  de los derivados alquilo imido  $[\text{NbTp}^*\text{XR}(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$  **20**,  $\text{CH}_2t\text{Bu}$  **22**,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  **24**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  **26**), los primeros espectros de  $^1\text{H}$  registrados mostraban la presencia de alquilo de partida y de una especie nueva (**A**) que con el tiempo, se transformaba en otra (**B**). Sin embargo, en el caso de otros derivados de niobio ( $\text{X}=\text{Cl}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$  **18**,  $\text{CH}_3$  **28** y  $\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}=\text{Me}$  **30**) y también, en la totalidad de los de tántalo **19**, **21**, **23**, **25**, **27**, **29** y **31** únicamente observamos el compuesto alquilo de partida y la especie final (**B**).

Para estudiar y si fuese posible, determinar las estructuras 3D- de las especies **A** y **B** y en base a ellas, proponer el tipo de transformación que tiene lugar, elegimos la inserción en el complejo  $[\text{NbTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{N}t\text{Bu})]$  **24**. Transcurridas 12 horas de la adición de isocianuro, la inserción se había completado y en el crudo de reacción, se observaba la presencia de ambos derivados **A** y **B** del complejo  $[\text{NbTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{NAr-}\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  **49** en una proporción 3:1 y tras  $\approx 48$  horas, el 95% del isómero **A** se había convertido en el isómero **B**. En otras palabras, elegimos el complejo **49** porque en comparación con el resto de los complejos cloruro imido iminoacilo, la transformación al ser más lenta, lo que nos permitiría registrar los experimentos de NOE.



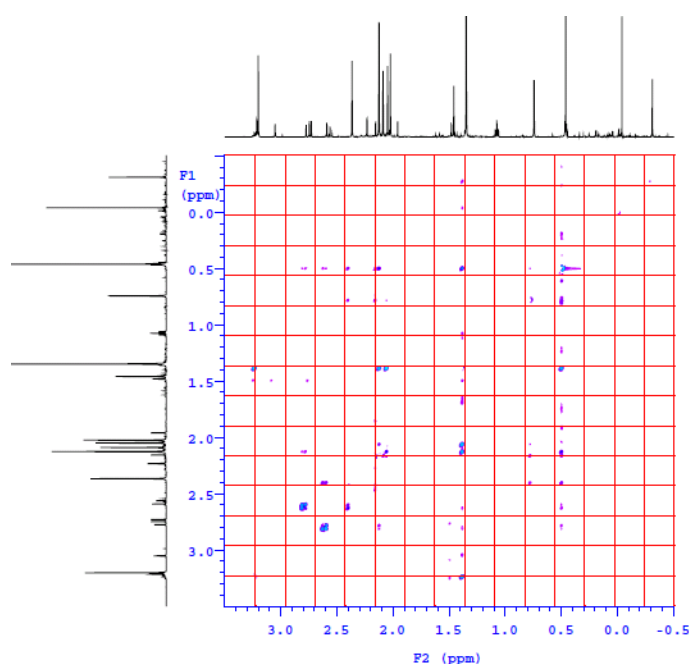


Figura 3.6. Espectro NOESY-2D (sin diagonal) para el complejo **49**.

En el espectro NOESY (véase Figura 3.6), observamos un cross-pico entre las resonancias de *Me*-C<sub>2</sub> del anillo 2,6-dimetilfenilo y *Me*-C<sub>3</sub> del anillo 3,5-dimetilpirazolilo *axial* (1.51, 2.26) para la especie **A**. Sin embargo, la resonancia de *Me*-C<sub>2</sub> de 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> de la especie **B** presenta cross-picos con la de *Me*-C<sub>3</sub> *axial* (0.73, 2.40), *Me*-C<sub>5</sub> *axial* (0.73, 2.16), *Me*-C<sub>3</sub> *ec*<sub>2</sub> (0.73, 2.06) y *Me*-C<sub>5</sub> *ec*<sub>2</sub> (0.73, 2.17). Además, para la especie **B** detectamos un cross-pico entre las resonancias CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> y *Me*-C<sub>3</sub> del anillo 3,5-dimetilpirazolilo *axial* (0.50, 2.40).

Para confirmar las interacciones NOE débiles correspondientes a la especie minoritaria **A** ( $\approx 20\%$ ), observada en el espectro 2D-NOESY, así como para aclarar alguna información puntual sobre la especie **B**, registramos un “array” de los espectros NOESY-1D.

La Figura 3.7 representa un espectro con la excitación de la resonancia del grupo  $\text{SiMe}_3$  y muestra su proximidad espacial con el grupo  $\text{Me-C}_3$  del anillo 3,5-dimetilpirazolilo  $ec_2$  de la especie **A**.

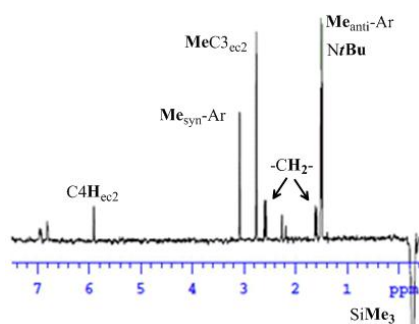


Figura 3.7. Espectro NOESY-1D de la especie del compuesto **49A**.

Los datos de NOESY-1D/2D nos revelan que tanto el grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  en el derivado **A**, como el anillo 2,6-dimetilfenilo en el derivado **B** se sitúan entre los anillos 3,5-dimetilpirazolilo  $ec_2$  y  $ax$ . Mientras que el anillo 2,6-dimetilfenilo del derivado **A** y el grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  del derivado **B** se ubican cerca del  $\text{Me-C}_3$  del anillo 3,5-dimetilpirazolilo  $ax$  y por lo tanto, están próximos al ligando cloruro. Sin embargo, en ambas especies **A** y **B**, el anillo 2,6-dimetilfenilo y el grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  se mantienen en la disposición *cis*-.

En la Figura 3.8, se exponen las estructuras 3D junto con las interacciones NOE más importantes, para los dos productos **A** y **B** de la reacción de inserción de  $\text{ArNC}$  en el complejo cloruro trimetilsililmetil imido **24**.

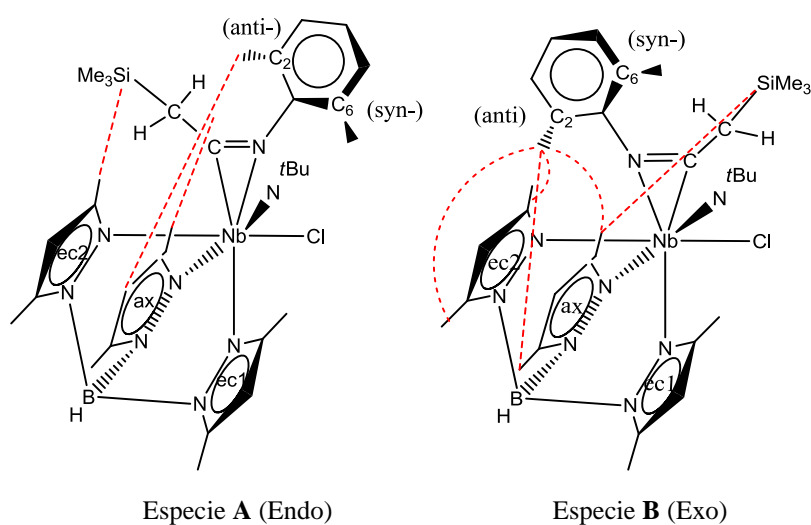
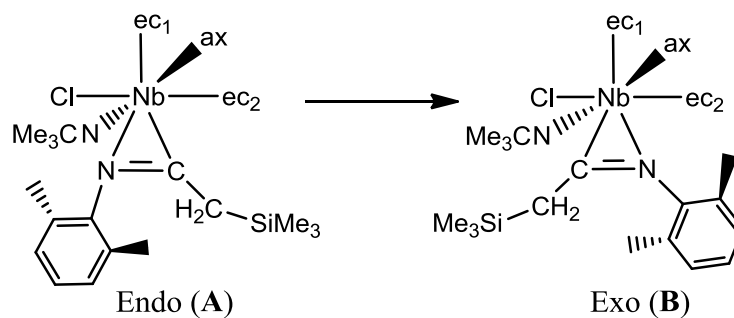


Figura 3.8. Representación de las interacciones NOE más importantes para los dos productos de la reacción de inserción **A** y **B**.

Por consiguiente, las estructuras **A** y **B** se corresponden con los isómeros *endo-* y *exo-*, mientras que el proceso detectado en algunos complejos cloruro imido iminoacilo de niobio consiste en la isomerización irreversible *endo-* → *exo-* de ambos (véase Esquema 3.9).



Esquema 3.9. Proceso de isomerización del complejo **49**.

Además, proponemos que la formación del isómero *endo-* se controla por los factores cinéticos, mientras que el isómero final *exo-* sería el resultado del equilibrio termodinámico ( $K_{eq} > 50$ ) que se establece entre ambos.

La velocidad de isomerización de los complejos iminoacilo de niobio  $[\text{NbTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  disminuye al crecer el volumen del grupo R, siendo el orden:  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3 < \text{CH}_2\text{CMe}_3 \approx \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph} < \text{CH}_2\text{Ph} \ll \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$

En la bibliografía, hemos encontrado varios ejemplos de la formación de los dos isómeros *endo*- y *exo*- en complejos iminoacilo de metales del grupo 4 en alto estado de oxidación.<sup>234, 243-245</sup> Además, mientras que Lappert y colaboradores<sup>243</sup> observaron por RMN el intercambio intramolecular entre los dos isómeros del complejo cloruro iminoacilo  $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}\{\text{C}(\text{CHR}_2)\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  (R= SiMe<sub>3</sub>, Ar= 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), Jordan y colaboradores<sup>246</sup> detectaron la interconversión entre ambos isómeros debido al intercambio de THF libre y coordinado en el complejo catiónico  $[\text{ZrCp}_2(\eta^2\text{-N,C-picolina})(\text{thf})]^+$ .

Sin embargo, nosotros no tenemos datos para avalar el proceso de intercambio en ninguno de los complejos cloruro imido iminoacilo  $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  **43-56**, probablemente debido a un estado de transición con una energía de activación muy alta ( $\Delta G^\ddagger > 25$  kcal/mol).

En cualquier caso, tanto los derivados cloruro imido iminoacilo  $[\text{MTp}^*\text{X}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  (M = Nb/Ta; X= Cl, R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **43/44**, CH<sub>2</sub>Ph **-/46**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **-/48**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **-/50**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **-/52**, Me **53/54**; X= R =Me **55/56**) como los complejos de niobio **45**, **47**, **49** y **51** se caracterizan por presentar el ligando iminoacilo  $\kappa^2\text{-C}, \text{N}$ . en una disposición *exo*-, de acuerdo con los datos de varios experimentos

NOE. (En la Figura 3.9 se recoge el espectro ROESYAD para el complejo de tántalo  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{NAr-}\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  **48**.

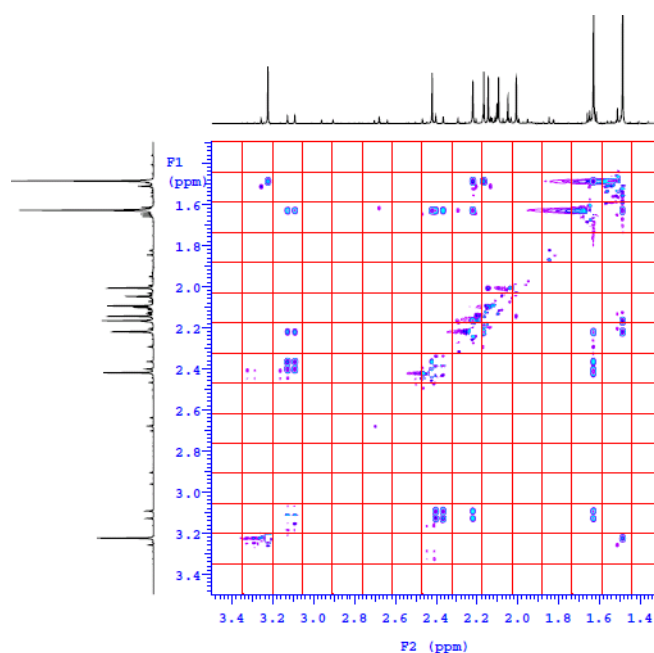


Figura 3.9. Espectro ROESYAD del complejo **48**.

Finalmente, conviene señalar que la estructura determinada en disolución mediante estudios de espectroscopia de RMN para los complejos **43-56**, en la que el ligando iminoacilo adopta una disposición *exo*-, coincide con la estructura cristalina determinada por difracción de rayos-X para el complejo  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NAr-}\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  **46** (página 88).



## **CAPÍTULO IV.**

**Síntesis de los complejos amido imido**

**[MTp\*X(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)] (X=Cl, Me, NMe<sub>2</sub>),**

**estudio de su reactividad frente a**

**B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y de la no rigidez**

**estereoquímica.**

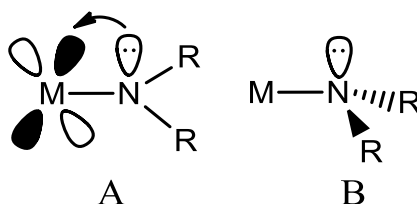




### 4.1 Introducción y antecedentes bibliográficos

Durante las últimas décadas,<sup>162</sup> se han preparado muchos complejos de metales de los primeros grupos de transición en alto estado de oxidación que presentan enlace metal-nitrógeno (amido).

Evidentemente, una geometría de coordinación plana (véase Esquema 4.1, situación A) en el átomo de nitrógeno amido facilita el solapamiento entre el orbital p correspondiente al par libre de electrones del nitrógeno y un orbital d vacío del metal con simetría y energía adecuadas, mientras que una geometría piramidal B proporcionaría un menor solapamiento.<sup>247</sup>



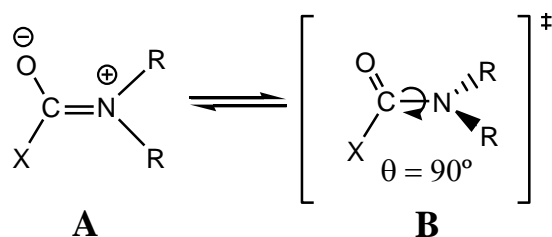
Esquema 4.1. Posibles modos de coordinación para el ligando amido.

Además, una mayor barrera de rotación alrededor del enlace M-N<sup>248-249</sup> nos indica una mayor fortaleza del enlace  $\pi$ , que también es afectado por la polaridad del enlace M-N en la estructura (A).<sup>250-251</sup>

Un comportamiento similar se observa en las amidas orgánicas,<sup>239, 252</sup> cuyo estado fundamental (véase Esquema 4.2, estructura A) presenta un enlace doble carbono-nitrógeno. Un giro de 90 ° alrededor del enlace C-N favorece un cambio de la hibridación

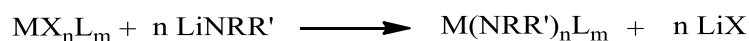
del átomo de nitrógeno desde  $sp^2$  hasta  $sp^3$  en el estado de transición (**B**).

La energía de activación es del orden de 12-23 kcal/mol y supera considerablemente la barrera de rotación alrededor de un enlace sencillo, que es  $\approx 3$  kcal/mol en los alcanos.



Esquema 4.2. Giro restringido alrededor del enlace carbono-nitrógeno.

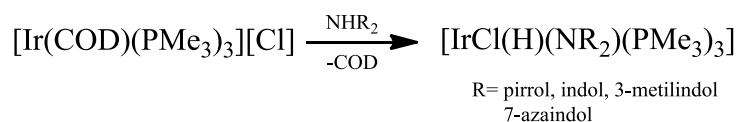
Los complejos amido de los metales de los primeros grupos de transición, se han sintetizado generalmente mediante procesos de transmetalación,<sup>247</sup> tratando un halo derivado metálico con una amida de un metal alcalino (Li, Na, K) o alcalinotérreo<sup>253</sup> (véase Esquema 4.3).



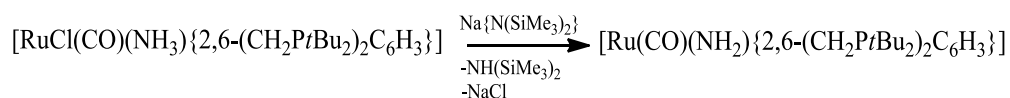
Esquema 4.3. Transmetalación de amidas.

Sin embargo, en la bibliografía aparecen descritos algunos procedimientos más específicos, entre los que se podría destacar:

- 1) La adición oxidante de aminas,<sup>254</sup> sobre complejos de metales en bajo estado de oxidación:



- 2) La eliminación de hidrógeno,<sup>255</sup> a partir de los derivados amino.



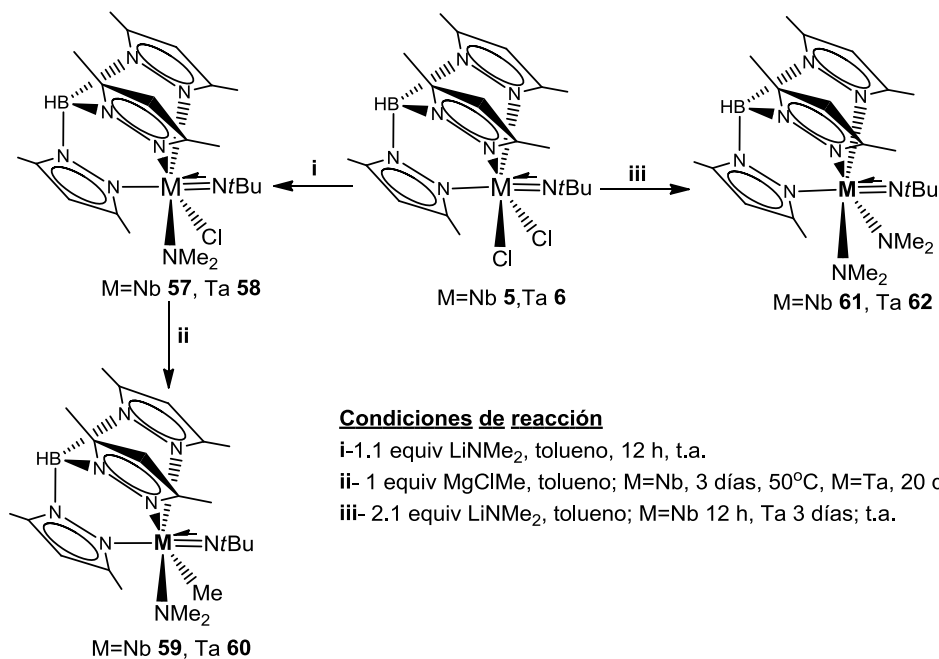
En este capítulo, se incluye la preparación de nuevos complejos dimetilamido imido hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato de niobio y tántalo, el estudio de su comportamiento estereoquímico en disolución y de su reactividad frente a tris-pentafluorofenilboro.

## 4.2. Síntesis de los derivados amido imido de niobio y tántalo 57-62

Los complejos dicloruro imido  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  (M=Nb **5**, Ta **6**) reaccionan con un ligero exceso de  $\text{LiNMe}_2$ , en tolueno a temperatura ambiente, dando lugar a los compuestos cloruro dimetilamido imido  $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]$  (M=Nb **57**, Ta **58**). Adicionalmente, los complejos mixtos metil dimetilamido imido  $[\text{MTp}^*\text{Me}(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]$  (M=Nb **59**, Ta **60**) fueron aislados tras calentar una mezcla de **57** y **58** con  $\text{MgClMe}$  en proporción 1:1, durante varios días (véase Esquema 4.4). Por otro lado, el tratamiento

de los compuestos dicloruro de partida **5-6** con un exceso de  $\text{LiNMe}_2$  generó los derivados bisdimetilamido imido  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)_2(\text{NtBu})]$  ( $\text{M}=\text{Nb}$  **61**,  $\text{Ta}$  **62**).

Esquema 4.4. Síntesis de los derivados dimetilamido imido.



Todas las reacciones fueron realizadas previamente en un tubo valvulado de RMN, adicionando los reactivos ( $\text{LiNMe}_2$  y  $\text{MgClMe}$ ) en pequeñas cantidades hasta llegar a la proporción señalada en el Esquema 4.4. Posteriormente, fueron reproducidas a nivel preparativo utilizando técnicas convencionales (Schlenk). No obstante, la utilización de un gran exceso de agente alquilante condujo, en todos los casos, a la obtención de una mezcla de productos, entre los cuales, únicamente pudimos identificar la presencia de  $\text{ETp}^*$  ( $\text{E} = \text{MgCl}, \text{Li}$ ).

Los complejos **57-62** se obtienen con rendimientos moderados. Son solubles en los disolventes de uso común y extremadamente

sensibles a la humedad, pero se pueden almacenar en la caja seca durante varias semanas.

### 4.3 Estudio Estructural

Los datos analíticos, de espectrofotometría IR y de espectroscopia de RMN de los complejos **57-62** son consecuentes con su formulación.

#### 4.3.1 Espectrofotometría infrarroja

Una selección de las principales bandas que exhiben los complejos dimetilamido imido [MTp\*X(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)] (X = Cl, M = Nb **57**, Ta **58**; X = Me, M = Nb **59**, Ta **60**; X = NMe<sub>2</sub>, M = Nb **61**, Ta **62**), se recoge en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Datos de espectrofotometría IR (vibración de tensión,  $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>) en pastilla de KBr para los complejos **57-62**.

	Cl		Me		NMe <sub>2</sub>	
	Nb <b>57</b>	Ta <b>58</b>	Nb <b>59</b>	Ta <b>60</b>	Nb <b>61</b>	Ta <b>62</b>
B-H	2546 m	2553 m	2546 m	2520 d	2521 m	2543 m
C=Npz	1543 mf	1543 m	1543 f	1545 f	1543 f	1546 f
M≡N <i>t</i> Bu	1368 m	1375 m	1368 m	1366 m	1369 m	1369 d
M-N-C	1238 mf	1265 mf	1238 mf	1267 mf	1230 f	1256 mf
N-C <sub>metilo</sub>	1068 mf	1070 m	1069 f	1068 f	1068 m	1067 m

En todos los espectros de IR aparece una banda localizada aproximadamente a 1360...1374 cm<sup>-1</sup> que asignamos a la vibración de tensión del enlace metal-nitrógeno imido.<sup>16, 126-128</sup> Además, la vibración de esqueleto en el grupo C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>130</sup> se asigna a la banda localizada en el rango de 1256...1268 cm<sup>-1</sup>.

Con respecto al grupo  $-\text{NMe}_2$ , hemos asignado la banda localizada a  $\bar{\nu} \approx 1068 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión<sup>253, 256</sup> del enlace  $\text{N}-\text{C}_{\text{metilo}}$ .

Para el ligando  $\text{Tp}^*$ , las bandas más significativas son las debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces  $\text{B}-\text{H}$ <sup>86, 89, 131-134</sup> y  $\text{C}-\text{N}^{\text{86}}$  (pirazol), que en nuestro caso se localizan  $\bar{\nu} \approx 2545$  y  $1544 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

### 4.3.2 Difracción de Rayos-X de **58**

Monocristales adecuados para establecer la estructura molecular del derivado  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]$  **58**, fueron obtenidos a partir de la lenta evaporación de una disolución saturada en hexano a temperatura ambiente. En la Figura 4.1, se muestra su estructura cristalina y en la Tabla 4.2 página 111, se recoge una selección de las longitudes y de los ángulos de enlace más importantes.

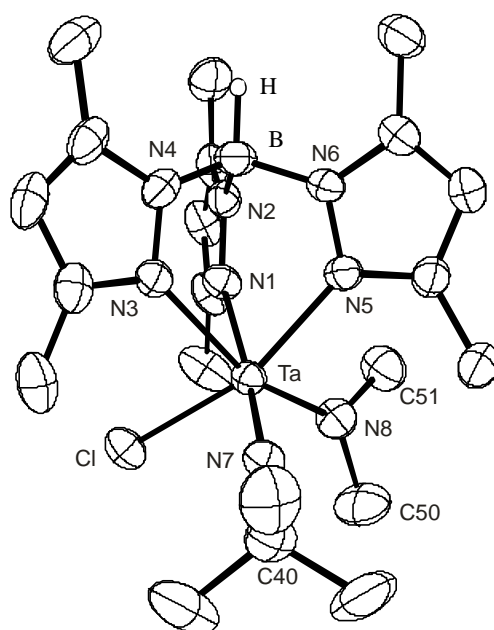


Figura 4.1. Diagrama ORTEP del complejo **58**.

Tabla 4.2. Selección de longitudes y ángulos de enlace para el complejo **58**.

Longitud de enlace (Å)			
Ta-N7	1.773(6)	N7-C40	1.456(1)
Ta-N1	2.405(7)	N8-C51	1.450(8)
Ta-N3	2.289(6)	N8-C50	1.458(10)
Ta-N5	2.219(6)	N8-C51	1.451(1)
Ta-N8	2.010(5)	Ta-Cl	2.422(1)
Ángulo de enlace (°)			
Ta-N7-C40	174.7(4)	N1-Ta-N7	176.8(2)
Ta-N8-C51	123.4(4)	Ta-N8-C50	126.5(1)
C50-N8-C51	109.7(2)	N8-Ta-N3	158.7 (2)
N1-Ta- N3	78.7(2)	N3-Ta-N5	78.6(2)
Cl1-Ta-N5	162.3(1)	Cl1-Ta-N1	83.6(11)
Ta-N1-N2	119.8(3)	Ta-N3-N4	121.1(3)
Ta-N5-N6	122.7(3)	Cl1-Ta-N3	88.7(1)
N5-Ta-N3	80.7(2)	N1-Ta-N5	78.6(1)

El complejo **58**, posee una geometría pseudooctaédrica con los tres átomos de nitrógeno del ligando hidrurotris(3,5dimetilpirazolil)borato coordinados facialmente, con los ligandos cloruro y dimetilamido en posiciones *cis*- y el grupo imido situado en la posición axial, *trans*- al átomo de N1 del ligando Tp\*, similar a la establecida para los complejos descritos anteriormente.

La distancia Ta-N1 (2.405(7) Å) para el grupo pirazolilo *trans*- al ligando imido, es más grande que las distancias correspondientes a la de los anillos pirazolilo *trans*- al ligando dimetilamido Ta-N3 (2.289(6) Å) y al átomo de cloro Ta-N5 (2.219(6) Å), debido

probablemente al mayor efecto inductivo del grupo imido con respecto al de los ligandos dimetilamido y cloruro.

La media de las longitudes Ta-N para los grupos pirazolilo (2.304 Å) es mayor que la reportada para los complejos [TaTp\*Cl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-fenilpropeno)] (media 2.25 Å)<sup>90</sup> y [TaTp\*Cl<sub>3</sub>][TaCl<sub>6</sub>] (media 2.16 Å),<sup>85</sup> pero del mismo orden que las encontradas en los derivados [TaTp\*ClEt(η<sup>2</sup>-fenilpropeno)] (media 2.28 Å),<sup>88</sup> [TaTp\*ClMe<sub>3</sub>]<sup>70</sup> y [TaTp\*Cl(CH<sub>2</sub>*t*Bu)(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>NPh)]<sup>58</sup> (media 2.27 Å). La media de los ángulos ∠N-Ta-N formados por el ligando tridentado Tp\* es de 78.63°, similar a la encontrada para los derivados análogos de niobio y tántalo (78-82°).<sup>58, 70, 85, 88, 90, 122</sup>

Con respecto al ligando imido, tanto la longitud Ta-N7 (1.773(6) Å) como el ángulo ∠Ta-N7-C40 (174.7(4)°) están dentro del rango típico para los complejos imido de niobio y tántalo.<sup>19-20, 135, 257</sup> La longitud de enlace Ta-N8 (amido) es 2.010(5) Å y la suma de los ángulos de enlace ∠Ta-N8-C51 (123.4(4)°), C50-N8-C51 (109.7(2)°) y C50-N8-Ta (126.5(1)°) es 359.6°, de acuerdo con una hibridación sp<sup>2</sup> del N<sub>amido</sub> que mantiene una interacción pπ-dπ con el átomo de tántalo.<sup>20, 199</sup>

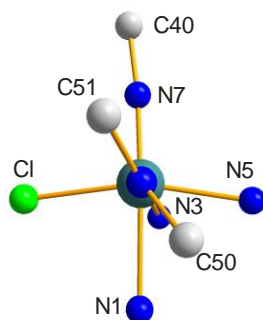


Figura 4.2. Proyección de Newman respecto al enlace M-N<sub>amido</sub> del derivado **58**.



Además, los ángulos diedros N7-Ta-N8-C50 ( $\approx 144^\circ$ ) y N7-Ta-N8-C51 ( $\approx 29^\circ$ ) nos sugieren que, los átomos de carbono C50 y C51 de los grupos metilo del ligando NMe<sub>2</sub> se sitúan en una disposición *cis*- y *trans*- respecto al átomo de N<sub>imido</sub> (véase Figura 4.2). De este modo, el enlace  $\pi$  se ubica prácticamente en el plano ecuatorial ( $\Theta \approx 30^\circ$ ) favoreciendo la conjugación  $p\pi-d\pi$ .

### 4.3.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los complejos pseudooctaédricos **57-62** (véase Figura 4.3) presentan un ligando Tp\* con dos grupos 3,5-dimetilpirazolilo *ecuatoriales* y un grupo *axial*. En todos los casos, se observan las señales para el ligando *tert*-butilimido y además, los grupos metilo *cis*- y *trans*- del ligando NMe<sub>2</sub>. La asignación de las resonancias se realizó mediante los datos de NOE homonuclear y de las coherencias <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N.

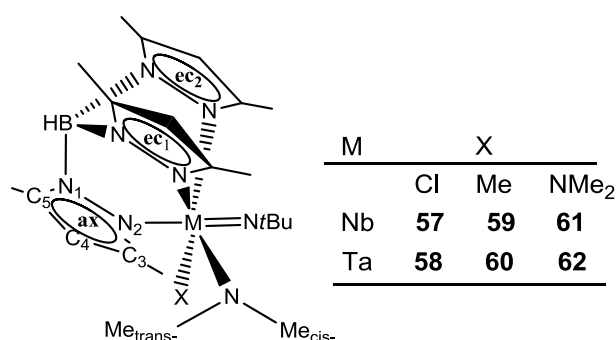


Figura 4.3. Representación de los derivados dimetilamido imido **57-62**.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los derivados **57-60** muestran para los tres anillos 3,5-dimetilpirazolilo seis resonancias para los

grupos metilo (*Me*-C3, *Me*-C5) y tres resonancias para *H*-C4, como corresponde a la ausencia de simetría. Sin embargo, los complejos bisdimetilamido **61-62** exhiben dos juegos de señales en proporción 1:2 de acuerdo con una simetría  $C_s$ .

En el espectro NOESY-1D (mixN=500 ms, nt=512) del complejo **59** (véase Figura 4.4) se observó un proceso de intercambio de spin ( $k_1=0.010\text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-1}=0.012\text{ s}^{-1}$ ) entre las resonancias  $Me_{cis}$  y  $Me_{trans}$  del ligando  $NMe_2$ . Sin embargo, en las mismas condiciones para los complejos **57**, **58** y **60** solo observamos el efecto NOE, lo que significa que el intercambio es mucho más lento en estos complejos.

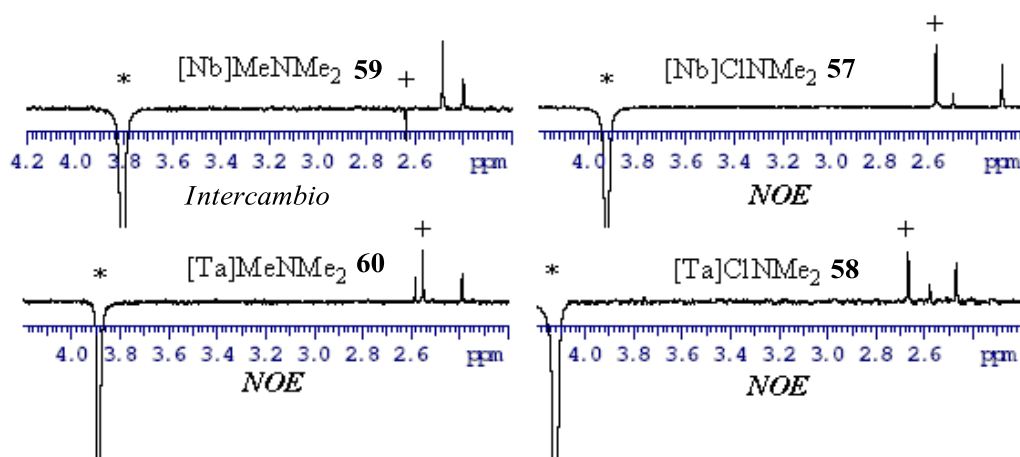


Figura 4.4. Espectros NOESY-1D (mixN = 500 mseg) de los complejos **57-60** en benceno- $d_6$  a 298K. {[M]=  $MTp^*(NtBu)$ ; resonancias  $Me_{cis}$ -(\*) y  $Me_{trans}$ -(+)}.

A 298 K, los espectros de RMN de  $^1H$  de los derivados bisdimetilamido **61-62** exhiben dos señales anchas correspondientes a los grupos metilo del ligando  $NMe_2$  a  $\delta$  3.9, 2.6 ( $\Delta\nu= 24\text{ Hz}$ , **61**) y a  $\delta$  3.9, 2.5 ( $\Delta\nu= 6\text{ Hz}$ , **62**) (véase Figura 4.5, pág. 116). Al variar la temperatura, tiene lugar un típico proceso<sup>258-259</sup> de coalescencia que supone el lento intercambio mutuo entre las dos resonancias con la misma población.

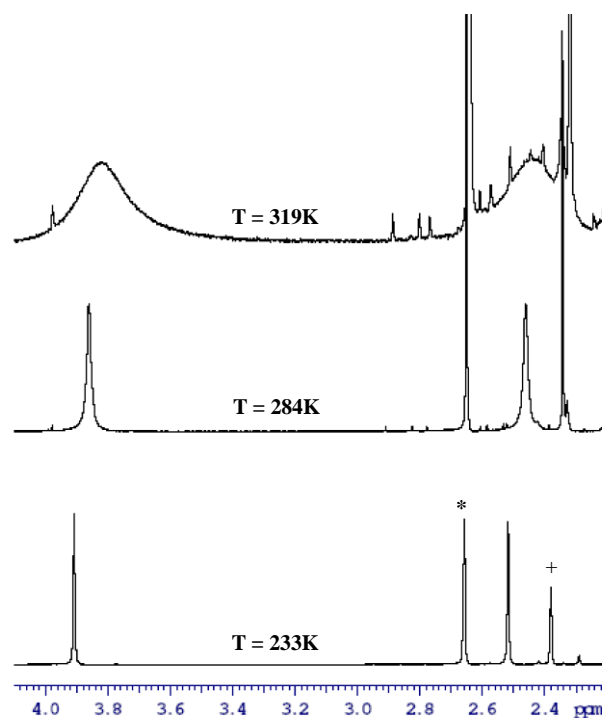


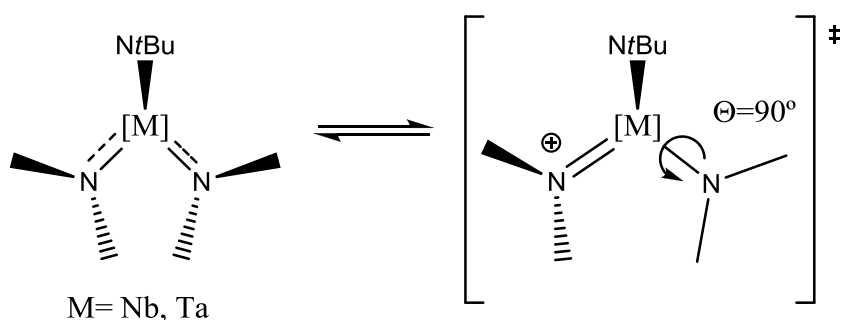
Figura.4.5. Espectros de  $^1\text{H}$  RMN a distintas temperaturas de **61** en tolueno- $\text{d}_8$  (\* $\text{Me-C}_3$  ec, +  $\text{Me-C}_3$  ax).

Los parámetros de activación de este proceso (véase Tabla 4.3) se calcularon mediante el análisis completo de la forma de línea de RMN utilizando el programa “gNMR”.

Tabla 4.3 Parámetros de activación para el giro restringido alrededor del enlace  $\text{M-N}_{\text{amido}}$  en los complejos **61-62**.  $[\text{M}] = [\text{Nb/Ta Tp}^*(\text{NtBu})]$ .

Complejo	log A	$E_a$ kcal/mol	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ u.e.	$\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ kcal/mol
$[\text{Nb}](\text{NMe}_2)_2$	$10.9 \pm 0.3$	$13.0 \pm 0.4$	$12.4 \pm 0.4$	$-10.3 \pm 1.2$	15.5
<b>61</b>	$r = 0.998, F_{8.2.6} = 1186.8$		$r = 0.998, F_{8.2.6} = 1060.7$		
$[\text{Ta}](\text{NMe}_2)_2$	$10.6 \pm 1.0$	$13.5 \pm 0.4$	$13.0 \pm 0.4$	$-11.5 \pm 1.2$	16.4
<b>62</b>	$r = 0.997, F_{10.2.8} = 1272.6$		$r = 0.996, F_{10.2.8} = 1134.8$		

Los parámetros de activación están de acuerdo con un proceso intramolecular que consiste en la rotación restringida del grupo  $\text{NMe}_2$  alrededor del doble enlace metal-nitrógeno (véase Esquema 4.5), al igual que ha sido reportado para amidas orgánicas<sup>7, 8, 259</sup> y también, para derivados bisdimetilamido de titanio (IV)<sup>260</sup> y tántalo (V).<sup>192</sup>



Esquema 4.5. Giro alrededor del enlace  $\text{M-N}_{\text{amido}}$  para los derivados **61-62**  $\{[\text{M}] = \text{MTp}^*\}$ .

De acuerdo con los datos obtenidos por RMN dinámica para los complejos **57-62**, podemos concluir que la velocidad del giro depende claramente del efecto I del sustituyente X y que sigue el orden  $\text{X} = \text{NMe}_2 > \text{Me} > \text{Cl}$ , siendo ligeramente mayor para el complejo de niobio.

#### 4.4 Reactividad frente a $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

El comportamiento químico de los derivados dimetilamido  $[\text{MTp}^*\text{X}(\text{NMe}_2)(\text{NtBu})]$   $[\text{M} = \text{Nb/Ta}, \text{X} = \text{Cl}$  **57/58**,  $\text{Me}$  **59/60**,  $\text{NMe}_2$  **61/62**] frente al ácido de Lewis  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , en disolución de bromobenceno- $\text{d}_5$ , fue estudiado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{11}\text{B}$ .

Con respecto a los derivados **57-58**, en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  no se observa ningún cambio de los desplazamientos químicos y

tampoco de las anchuras de las líneas, por tanto, no reaccionan. Además, en los espectros de  $^{19}\text{F}$  se observaron tres multipletes a desplazamientos químicos  $-127.2$  ( $F_{\text{orto-}}$ ),  $-141.7$  ( $F_{\text{para-}}$ ) y  $-159.2$  ( $F_{\text{meta-}}$ ), característicos para el  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  libre.

En contraste con el resultado anterior, al tratar los complejos metil dimetilamido imido **59-60** con borano en proporción molar 1:1 y en las mismas condiciones, observamos que los espectros de RMN cambiaban considerablemente (véase Figura 4.6).

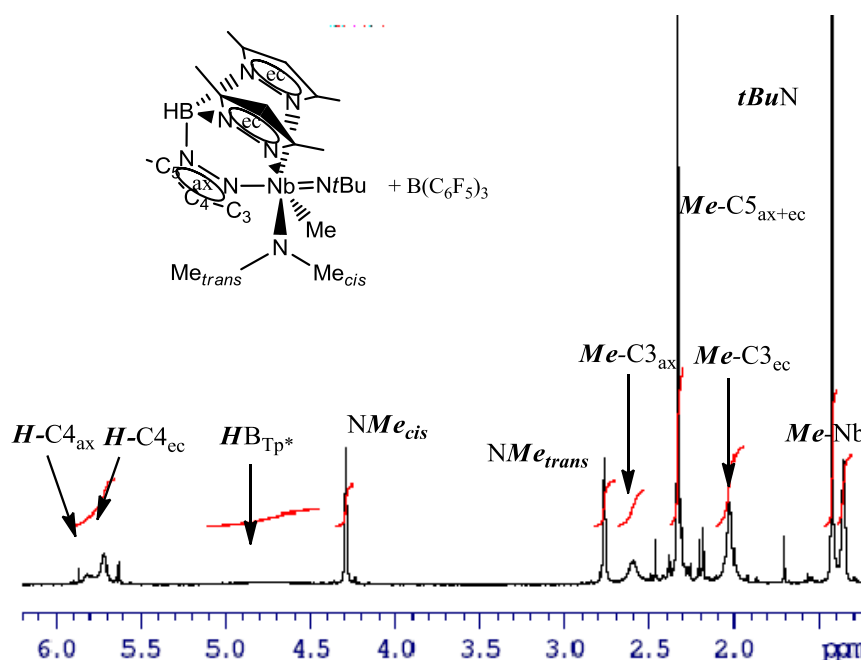
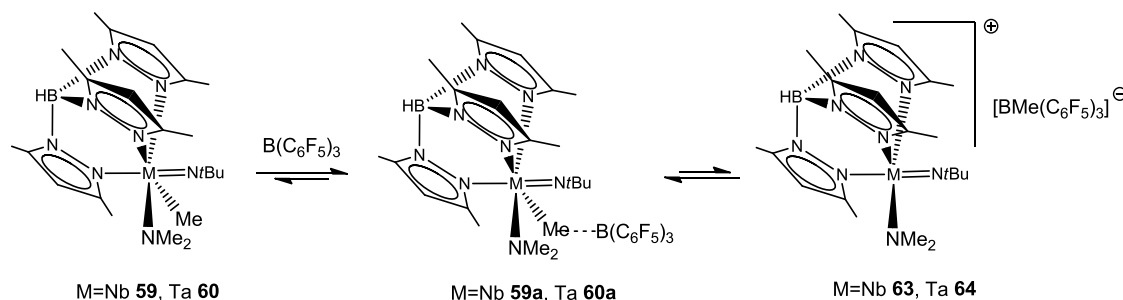


Figura 4.6. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz) del complejo **59** con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en bromobenceno- $d_5$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

En ambos casos, los desplazamientos químicos para el grupo metilo son iguales,  $\delta$  1.4 ( $^1\text{H}$ ) y 11.7 ( $^{13}\text{C}$ ), así como también, los desplazamientos químicos de  $^{11}\text{B}$   $\delta$  -9.5 ( $\text{Tp}^*$ ) y -14.5 [ $\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ] y de  $^{19}\text{F}_{\text{para-}}$   $\delta$  -166.3 ( $\Delta\delta_{\text{m-p}} = -3.6$  ppm). Este comportamiento espectral coincide con el descrito para numerosos complejos alquilo de los

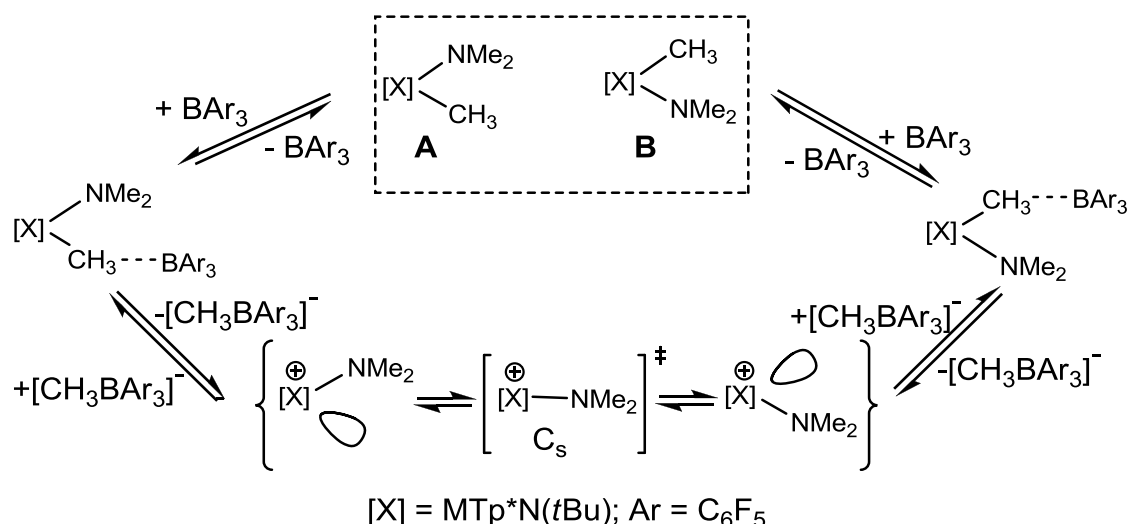
metales de transición,<sup>261-263</sup> que en presencia de un ácido de Lewis dan lugar a las especies tipo “cation-like”  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]^+[\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (M=Nb **63**, Ta **64**) (véase Esquema 4.6) con la formación previa de los aductos **59a-60a**.



Esquema 4.6. Formación de las especies “cation-like” (M=Nb **63**, Ta **64**).

Las especies **63-64** son incoloras y se mantienen en la disolución durante 24 h, no siendo sensibles al exceso de borano.

Por otro lado, los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran la equivalencia de dos anillos 3,5-dimetilpirazolilo ecuatoriales lo que estaría de acuerdo con una simetría  $\text{C}_s$  en los complejos **63** y **64**. Sin embargo, ningún derivado quiral de los representados en el Esquema 4.6 presenta dicha simetría. Nosotros sugerimos que, en la mezcla racémica de los complejos metil dimetilamido imido **59-60** se produce un intercambio entre las especies enantioméricas A y B (véase Esquema 4.7, pág 120), a través de un estado de transición de simetría  $\text{C}_s$ , debido probablemente, a una migración<sup>264-267</sup> de muy baja energía del grupo  $\text{NMe}_2$  en las especies catiónicas **63-64**.



Esquema 4.7. Propuesta de intercambio entre dos enantiómeros **A** y **B** de **59-60** en presencia de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Sin embargo, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 500 MHz a 298K de las mismas muestras, observamos unas señales anchas para las resonancias de los metilos  $\text{Me-C3}_{\text{ax}}$  ( $\Delta\nu = 34$  Hz Nb, 9.6 Hz Ta),  $\text{Me-C3}_{\text{ec}}$  ( $\Delta\nu = 17$  Hz Nb, 5 Hz Ta),  $\text{H-C4}_{\text{ax}} + \text{H-C4}_{\text{ec}}$  ( $\Delta\nu = 66$  Hz Nb), y de los protones  $\text{H-C4}_{\text{ax}}$  ( $\Delta\nu = 10.6$  Hz Ta) y  $\text{H-C4}_{\text{ec}}$  ( $\Delta\nu = 5$  Hz Ta), que son más estrechas a 248K (Figura 4.7).

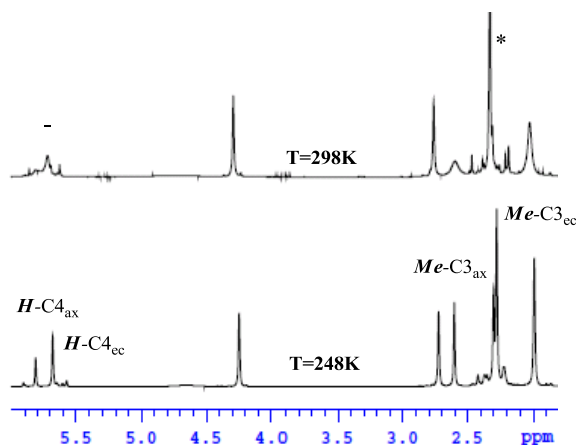


Figura 4.7. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz) del complejo **59** (Nb) con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en bromobenceno- $\text{d}_5$ . (\*  $\text{Me-C3}$  axial y ecuatorial, –  $\text{H-C4}$  axial y ecuatorial).

A temperaturas superiores a 295K, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de las especies catiónicas **63-64** (véase Figura 4.8) muestra un notable ensanchamiento de las resonancias correspondientes a los grupos metilo  $\text{Me-C3}_{ax}$  y  $\text{Me-C3}_{ec}$ , las cuales pasan por el punto de colapso a 318K ( $\Delta G^\ddagger_{col} = 15.6$  kcal/mol) y 325K ( $\Delta G^\ddagger_{col} = 16$  kcal/mol), respectivamente.

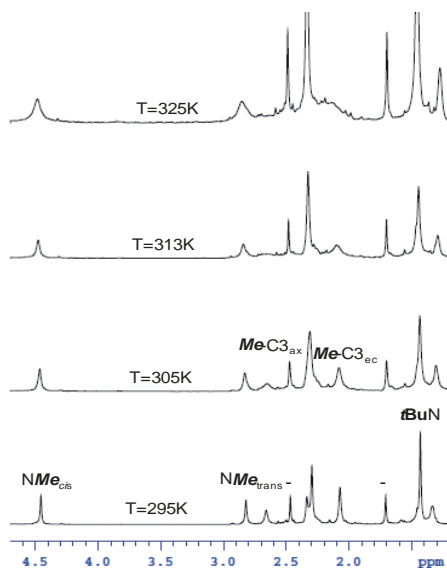


Figura 4.8. Espectros de  $^1\text{H}$  (300 MHz) a distintas temperaturas del derivado **64**.

Este comportamiento espectral indica una lenta coalescencia de dos posiciones de resonancia en una relación 1:2, que consiste en el intercambio entre las posiciones de coordinación *ecuatorial*- y *axial*-de los anillos 3,5-dimetilpirazolilo del ligando  $\text{Tp}^*$ .

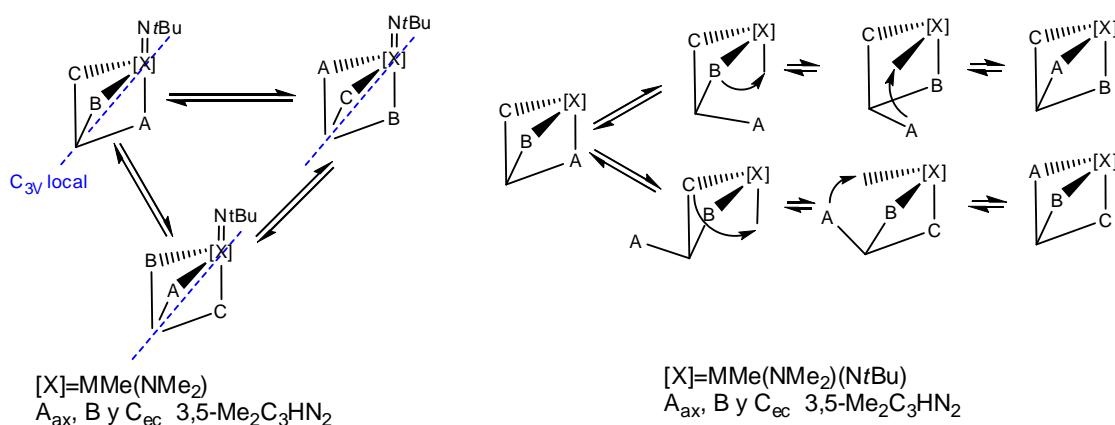
Tabla 4.4. Parámetros de activación para el intercambio de las posiciones de coordinación del ligando  $\text{Tp}^*$ .

Complejo	$\log A$	$E_a$ kcal/mol	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	$\Delta G^\ddagger_{298K}$ kcal/mol
<b>63</b> Nb	$14.2 \pm 0.3$	$17.3 \pm 0.4$	$16.7 \pm 0.4$	$+5 \pm 2$	15.3
	$r = 0.998$		$r = 0.998$		
<b>64</b> Ta	$13.6 \pm 1.0$	$17.5 \pm 0.4$	$16.9 \pm 0.4$	$+2 \pm 2$	16.3
	$r = 0.990$		$r = 0.990$		



Los parámetros de activación (véase Tabla 4.4, pág 120), calculados usando la aproximación de intercambio lento entre las resonancias de  $Me-C3_{ax}$  y  $Me-C3_{ec}$ , justifican que es un proceso intramolecular sin variación de entropía.

Nosotros proponemos que el intercambio (véase Esquema 4.8) consiste, en una descoordinación del anillo pirazolilo axial (A), seguida de la migración de un anillo pirazolilo ecuatorial (B o C) a la posición axial vacante y finalmente, el anillo axial (A) quedaría coordinado en la posición ecuatorial. Este proceso, puede ser considerado como la pseudorotación del ligando  $Tp^*$  alrededor de un eje de simetría  $C_3$  que pasa a través del átomo metálico y del átomo de boro. La velocidad de este proceso es ligeramente mayor en el complejo de niobio **63**.



Esquema 4.8. Proceso de pseudo-rotación del ligando  $Tp^*$  en los complejos **63-64**.

En los complejos tricloruro imido de niobio y tantalio  $[MCl_3(NtBu)L]$  ( $L = py_2, tmeda$ ) (Capítulo I, pág 23), nosotros hemos observado que la descoordinación reversible del átomo de nitrógeno es más favorable desde la posición axial que desde la ecuatorial.

Por otra parte, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) registrados a distintas temperaturas muestran una rotación lenta del grupo  $\text{NMe}_2$  alrededor de enlace metal-nitrógeno, que se confirma con los experimentos EXSY1D a 298K ( $k_1 = 1.9 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1.3 \text{ s}^{-1}$  **63**;  $k_1 = 1.2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1.2 \text{ s}^{-1}$  **64**) (véase Figura 4.9).

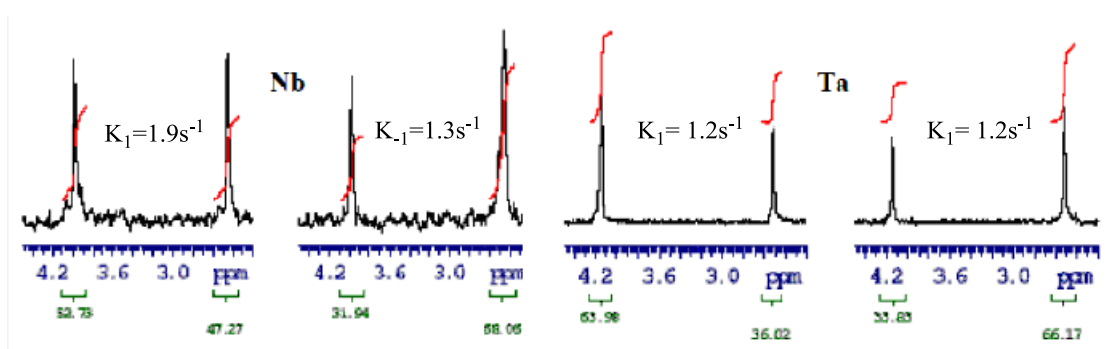
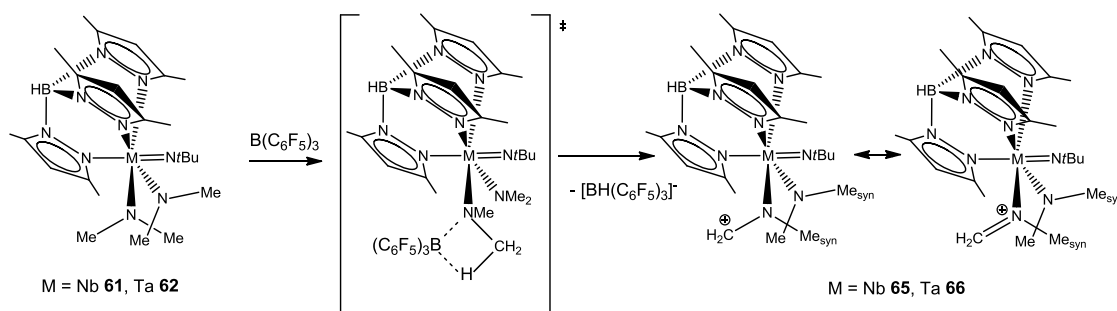


Figura 4.9. Espectro EXSY-1D [NOESY-1D mixN=500ms] 300 MHz para los derivados **63** y **64** en bromobenceno- $d_5$  a 298K. ( $\text{Me}_{cis}$  señal a mayor  $\delta$ ;  $\text{Me}_{trans}$  señal a menor  $\delta$ ).

Sorprendentemente, la velocidad del giro en los complejos catiónicos **63-64** es mayor que en las especies neutras metil dimetilamido imido **59-60**. A nuestro juicio, esta diferencia se debe a la existencia en las especies catiónicas de varios procesos simultáneos, tales como la pseudorotación del ligando  $\text{Tp}^*$ , la coordinación-descoordinación de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y a la abstracción-adición del grupo metilo.

El tratamiento de los compuestos bisdimetilamido imido **61-62** con un equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en bromobenceno- $d_5$ , transcurre con la abstracción de  $\text{H}^-$  de un sustituyente metilo del ligando dimetilamido para dar el anión hidruotrispentafluorofenil borato  $[\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  y las

especies carbocatiónicas  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})\{\text{N}(\text{CH}_2)\text{Me}-\kappa^1\text{N}\}]^+$  (M=Nb **65**, Ta **66**), como se muestra en el Esquema 4.9. Las disoluciones de estos derivados en bromobenceno- $d_5$  son de color amarillo.



Esquema 4.9. Formación de las especies carbocatiónicas **65-66**.

La formación del anión  $[\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  se justifica por los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{19}\text{F}$ . En el espectro de protón para ambas mezclas de reacción, se aprecian dos señales anchas a  $\delta$  3.3 y 4.3 y los espectros de  $^{11}\text{B}$  muestran, en la Figura 4.10, dos dobletes a  $\delta$  -25.4 ( $^1J = 93$  Hz) y -9.4 ( $^1J = 110$  Hz) en una relación molar 1:1, que se asignan a los fragmentos  $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{BH}$  del ligando  $\text{Tp}^*$ , respectivamente. En el espectro de  $^{19}\text{F}$  se observa un importante apantallamiento ( $\Delta\delta = 22$ ) de la resonancia correspondiente al  $\text{F}_{\text{para}}$  ( $\delta = -164.8$ ,  $\Delta\delta \text{F}_{\text{meta-para}} = -2.9$ ). Estos datos, están de acuerdo con la formación del anión borato tetracoordinado.<sup>17, 268-269</sup>

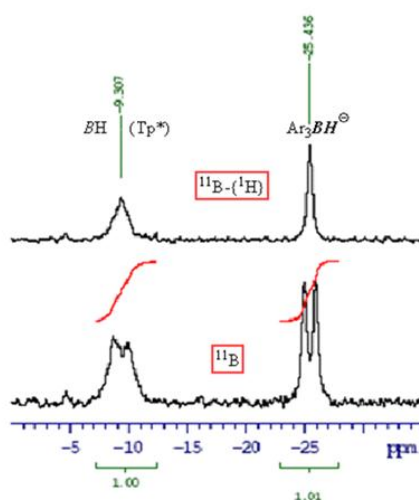


Figura 4.10. Espectros de  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}$  del complejo **65** en diclorometano- $\text{d}_2$  a 298K.

Los datos de RMN están de acuerdo con la ausencia de simetría en los complejos **65** y **66**. Además, los espectros de  $^1\text{H}$  muestran una disminución de la integral para las resonancias de  $\text{NMe}_2$  equivalente a 3 protones (un grupo Me) junto con la aparición de sistemas de spin AB a  $\delta$  7.36 (1H), 6.27 (1H) ( $^2J = 11$  Hz) **65** y 7.60 (ancha, 1H), 6.33 (1H) ( $^2J = 12.5$  Hz) **66**, que correlacionan con los correspondientes dobletes a  $\delta$  170 ( $^1J = 169$  Hz) y 170 ( $^1J = 171$  Hz) en el espectro  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (véase Figura 4.11).

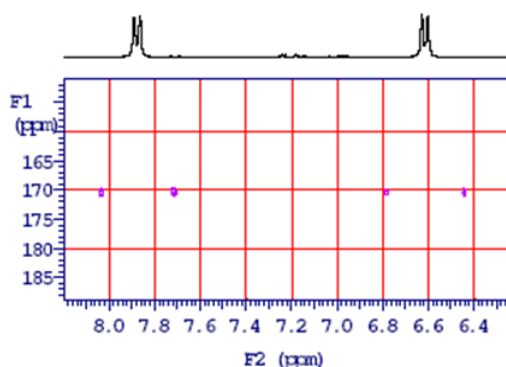


Figura 4.11. Espectro  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  gc2HSQCse acoplado con protón del complejo **66** (F2: resonancias de protones terminales  $=\text{CH}_2$ ).

En dichos espectros, también se observan señales anchas a  $\delta$  3.75 (3H,  $\Delta\nu = 16$  Hz, **65**) y 3.89 (3H,  $\Delta\nu = 16$  Hz **66**) que se acoplan con los sistemas AB (véase Figura 4.12) y tienen coherencias con las resonancias de carbono a  $\delta$  52.4 y 52.5, respectivamente.

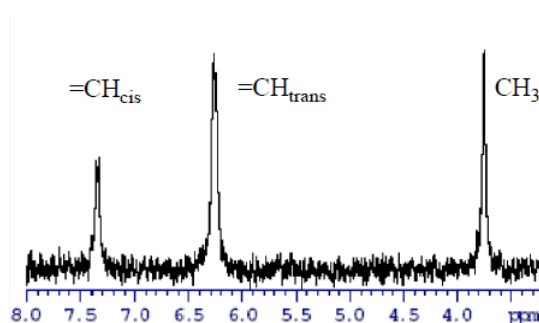
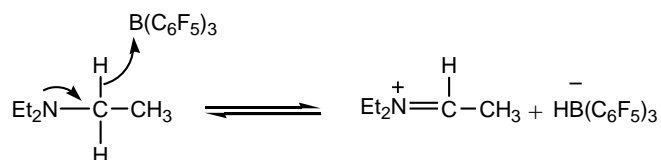


Figura 4.12. Espectro z-TOCSY-1D (mixT=80 ms) del fragmento imina M-N(Me)=CH<sub>2</sub> para el complejo **65**.

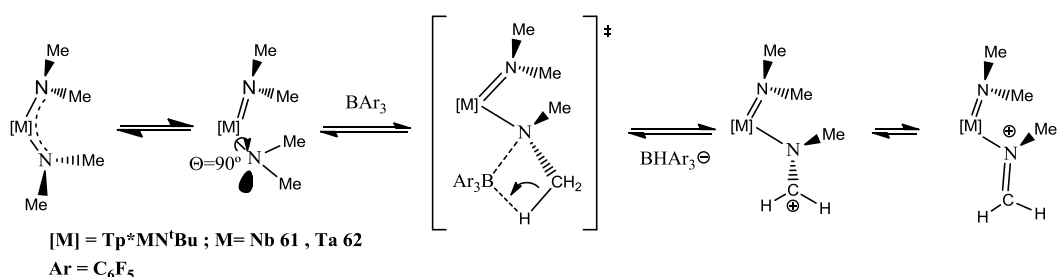
Todos estos datos indican la transformación de un ligando NMe<sub>2</sub> en los complejos iniciales **61** y **62**, a un ligando metilimina M-N(Me)=CH<sub>2</sub>, coordinado al centro metálico de modo  $\kappa^1$ -N. En la bibliografía,<sup>270</sup> se ha reportado una reacción similar entre la trietilamina y B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, que da lugar al anión tetrahidruoborato (III) y al catión metildietilimina (véase Esquema 4.10). Los autores consideran que el borano, actuando como ácido de Lewis, abstrae directamente un anión de hidrógeno de uno de los grupos metileno de la amina inicial.



Esquema 4.10. Abstracción directa del anión hidruro.

Sin embargo, en nuestro caso, sugerimos que en la primera etapa de la reacción (véase Esquema 4.11) el borano se coordina al par

libre de uno de los átomos de nitrógeno amido para formar un estado de transición de cuatro centros, a partir del cual se realiza la transferencia concertada de un anión de hidrógeno del grupo metilo al boro para dar el anión tetrahidruroborato (III) y la especie carbocatiónica, que se estabiliza por la formación del enlace doble carbono-nitrógeno.<sup>271</sup>



Esquema 4.11. Propuesta sobre el mecanismo de la formación del ligando imina.

El par de electrones del nitrógeno amido se “libera de la conjugación  $p\pi-d\pi$ ” como consecuencia del giro restringido alrededor del enlace metal-nitrógeno. A favor de nuestra propuesta, está el hecho de que al tratar los complejos [MTp\*Cl(NMe<sub>2</sub>)(N<sup>t</sup>Bu)] (M = Nb **57**, Ta **58**) con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> no se produce ninguna reacción, debido probablemente a que la rotación es mucho más lenta en este caso.

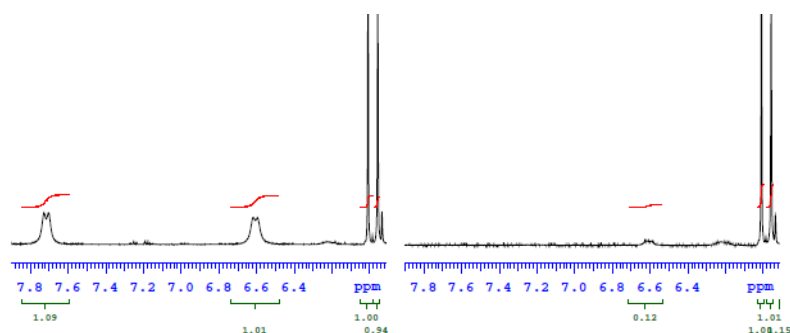


Figura 4.13. Espectros (modo de intensidad absoluta) de <sup>1</sup>H normal y con la presaturación de la resonancia H<sub>cis</sub> a  $\delta$ 7.72 del derivado **65** en diclorometano-d<sub>2</sub>.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  con la saturación previa de las resonancias  $H_{cis}$  de las especies **65-66** en diclorometano- $\text{d}_2$ , se observa un proceso de intercambio de spin muy lento entre las posiciones  $H_{cis}$  y  $H_{trans}$  en el ligando  $\text{N}(\text{Me})=\text{CH}_2$  (véase Figura 4.13, pág. 126) que podría ser atribuido al giro alrededor de enlace  $\text{C}=\text{N}$ , bien conocido para iminas orgánicas.<sup>35</sup>

Sin embargo, al presaturar el singlete del  $\text{Me}_{trans-}$  a  $\delta$  2.9 (véase Figura 4.14) observamos que la resonancia del  $\text{Me}_{cis-}$  a  $\delta$  4.5 no se alteraba, mientras que decrecía significativamente la intensidad de la resonancia del grupo metilo correspondiente al ligando imina a  $\delta$  4.3.

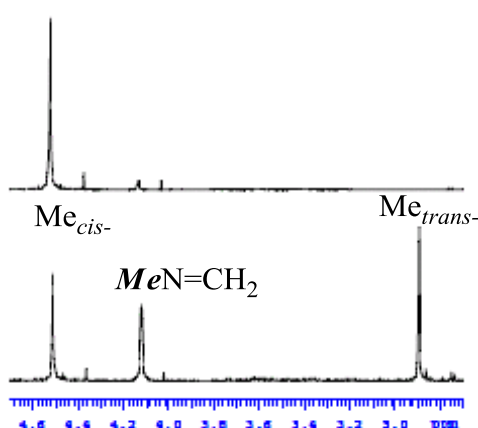


Figura 4.14. Espectros de  $^1\text{H}$  normal y con la presaturación de la resonancia  $\text{Me}_{trans-}$  a  $\delta$  3.1 del derivado **65** en diclorometano- $\text{d}_2$  (2 seg vs 6 dB).

El primer hecho experimental significa que, la sustitución de un grupo  $\text{NMe}_2$  en los complejos  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)_2(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **61**,  $\text{Ta}$  **62**) por el ligando carbocatiónico  $[\text{MeN}=\text{CH}_2]^+$  aumenta considerablemente la barrera de rotación ( $\Delta G^\ddagger$ ) del grupo restante  $\text{NMe}_2$ , debido a la mayor participación del par libre del átomo de  $\text{N}_{amido}$  en la deslocalización de mayor carga positiva en los complejos carbocatiónicos **65** y **66**.

El segundo hecho, está de acuerdo con el proceso de adición del anión de hidrógeno ( $\text{H}^-$ ) al centro carbocatiónico y su posterior abstracción de uno de los dos grupos  $\text{Me}_{\text{trans}}$  del ligando  $\text{NMe}_2$ . Este proceso, es similar a la “pseudo-rotación controlada por contra ion”, observada y demostrada para los cationes alílicos perfluorados.<sup>272</sup>

En las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran los desplazamientos químicos para los ligandos  $\text{NtBu}$  y  $\text{NMe}_2$ .

Tabla 4.5. Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  para el ligando *tert*-butilimido.

	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
Disolvente	benceno- $\text{d}_6$						bromobenceno- $\text{d}_5$			
$(^{13}\text{CH}_3)_3\text{CN}$	31.7	33.4	32.5	33.6	33.6	35.1	32.1	33.5	30.9	32.7
$(\text{CH}_3)_3^{13}\text{CN}$	67.5	65.2	66.8	64.6	66.5	64.7	71.5	67.6	68.2	66.8
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{15}\text{N}$	32	-2	*	-20	*	-30	62	25	40	7
$\Delta\delta = \delta_{\text{Nb}} - \delta_{\text{Ta}}$ $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}_{\text{cuat}}$	+34/2.3		*/2.2		*/2.4		+37/3.9		+33/2.6	

Tabla 4.6. Desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  para el ligando dimetilamido.

Núcleo	Posición <sup>o</sup>	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
		Solución de benceno- $\text{d}_6$ a 25 °C						Solución de bromobenceno- $\text{d}_5$ a 25 °C			
$^1\text{H}$	cis-	3.99	4.12	3.78	3.89	3.89	3.93	4.30	4.40	4.23	4.37
	trans-	2.65	2.65	2.61	2.58	2.58	2.48	2.76	2.78	2.76	2.81
$^{13}\text{C}$	cis-	57.4	55.0	56.2	54.5	54.9	54.0	60.4	57.8	59.6	57.3
	trans-	48.3	46.8	47.5	46.7	47.3	46.6	50.1	47.3	48.1	45.8
$\Delta\delta = \delta_{\text{cis}} - \delta_{\text{trans}}$ $^{13}\text{C}/^1\text{H}$		9.1/ 1.34	8.2/ 1.48	8.7/ 1.17	7.8/ 1.31	7.6/ 1.33	7.4/ 1.45	10.3/ 1.54	10.5/ 1.62	11.5/ 1.47	11.5/ 1.56
$^{15}\text{N}$		-134	-182	*	*	*	*				



Los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  para los ligandos *Nt*Bu y *NMe*<sub>2</sub> (véase Tablas 4.5 y 4.6) son mayores para los derivados de niobio que para los de tántalo, debido a la diferencia de  $\sigma_{\text{dia}}$ ,<sup>140</sup> al igual que hemos observado en los capítulos anteriores.

Los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  en los derivados neutros [TaTp\*X(*NMe*<sub>2</sub>)(*Nt*Bu)] (X=Cl **58**, Me **60**, *NMe*<sub>2</sub> **62**) dependen, de manera significativa, de la naturaleza de los sustituyentes X que se encuentran en el plano ecuatorial, siguiendo el orden  $\delta$  -2 (Cl) > -20 (Me) > -30 (*NMe*<sub>2</sub>). Este hecho se ha mencionado anteriormente en los derivados iminoacilo, página 92.

En este sentido, cabe señalar que la formación de la especie “cation-like” de **64** (Ta) provoca un considerable desapantallamiento de la resonancia de  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  respecto al derivado neutro metil dimetil amido **60** [ $\Delta\delta = \delta(\mathbf{64}) - \delta(\mathbf{60}) = 44.6$ ], debido probablemente a que la carga positiva de la especie catiónica se localiza en el metal. Sin embargo, en el complejo carbocatiónico **66** (Ta) provoca un cambio menor [ $\Delta\delta = \delta(\mathbf{66}) - \delta(\mathbf{62}) = 37$ ] ya que en este caso, la carga positiva se encuentra más alejada.

La misma variación de los desplazamientos químicos se observa para las resonancias de  $^{13}\text{C}_{\text{cuaternario}}$  del grupo *tert*-butilimido. Así, al pasar de los complejos neutros a los catiónicos los desplazamientos químicos crecen ligeramente  $\Delta\delta \approx 2 \dots 3$ , mientras que los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{CMe}_3$  son prácticamente iguales.

Los grupos metilo del ligando  $\text{NMe}_2$  que se encuentran en la posición *trans*- respecto al grupo imido, se caracterizan por exhibir menores desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  debido a la mayor densidad electrónica localizada en dicho átomo de carbono.

Respecto a los anillos del ligando  $\text{Tp}^*$ , el desplazamiento químico de  $^{15}\text{N}_2$  no está afectado por la naturaleza del centro metálico, pero al igual que en los casos anteriores, depende de la posición de coordinación.

# **CAPÍTULO V**

## **Parte experimental**



## **5.1 Condiciones generales de trabajo**

Las experiencias y preparaciones descritas en esta Memoria han sido realizadas en atmósfera de argón ( $O_2 < 3\text{ppm}$ ,  $H_2O < 3\text{ppm}$ ) utilizando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La manipulación, caracterización y conservación de los compuestos sintetizados, así como la síntesis de buen número de ellos fueron realizadas en una caja seca (MBraun, modelo MB 150-GII) con un contenido de  $O_2$  y  $H_2O$  inferior a 1 ppm.<sup>273</sup>

Los disolventes orgánicos utilizados en las preparaciones fueron suministrados por SDS y se purificaron de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía<sup>274</sup> (véase Tabla 5.1), siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte antes de su utilización.

Tabla 5.1. Disolventes utilizados.

<b>Disolvente</b>	<b>Desecante</b>
Tolueno	Na/K
Hexano	Na/K
Eter etílico	Na/benzofenona
Tetrahidrofurano	Na/benzofenona
Pentano	Na/K
Benceno	Na/K

En la Tabla 5.2 se muestran los reactivos comerciales y los productos de partida utilizados señalando la casa comercial que los suministra y la referencia donde se describe su preparación, respectivamente. La purificación de los reactivos sólidos mediante

secado o sublimación se llevó a cabo por calentamiento en un horno Büchi B-580 (20-300 °C) conectado a una línea de vacío.

Tabla 5.2. Reactivos y productos comerciales utilizados.

Reactivo	Referencia
NbCl <sub>5</sub>	Aldrich
TaCl <sub>5</sub>	Aldrich
SiClMe <sub>3</sub>	Aldrich
Py	Aldrich
Tmeda	Aldrich
NH <sub>2</sub> tBu	Aldrich
3,5-dimetilpirazol	Aldrich
KBH <sub>4</sub>	Aldrich
MgClMe (3M, THF)	Aldrich
MgClEt (1M, THF)	Aldrich
MgClBn (1M, Et <sub>2</sub> O)	Aldrich
MgClNp (1M, Et <sub>2</sub> O)	Aldrich
MgClTMSM (1M, Et <sub>2</sub> O)	Aldrich
MgClNf (0.5M, Et <sub>2</sub> O)	Aldrich
MgCl(CH <sub>2</sub> CMeCH <sub>2</sub> ) (0.5M, Et <sub>2</sub> O)	Aldrich
MgCl(CH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>3</sub> ) (0.5M, Et <sub>2</sub> O)	Aldrich
2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NC	Fluka
Benzofenona	Aldrich
LiNMe <sub>2</sub>	Aldrich
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Muller <sup>275</sup>
KTp*	Trofimenko <sup>276</sup>

## **5.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.**

Los espectros de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N, <sup>11</sup>B y <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} fueron registrados en los espectrómetros Mercury<sup>plus</sup>-300 y Unity<sup>plus</sup>-300 (Varian) y todos los espectros-2D y de pulsos selectivos, en el espectrómetro Varian NMRSystem-500. Los espectros de <sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N se registraron con la secuencia de pulsos gHMBCAD. Todos los espectros 2D fueron procesados usando matrices 4x4. Los desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C fueron referenciados respecto

a las señales de disolventes deuterados y los  $\delta$  de  $^{15}\text{N}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{19}\text{F}$  están referenciados a  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  y  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , respectivamente.

Los disolventes empleados para los experimentos fueron:

	% D	Purificación	$\delta$ $^1\text{H}$ ref.	$\delta$ $^{13}\text{C}$ ref.
<b>Benceno-d<sub>6</sub></b>	>99.6%	Destilado sobre Na/K	7.15	128.0
<b>Tolueno-d<sub>8</sub></b>	>99.5%	Secado*	2.08	20.4
<b>Diclorometano-d<sub>2</sub></b>	>99.6%	Secado*	5.32	53.8
<b>Bromobenceno-d<sub>5</sub></b>	>99.5%	Secado*	7.14	122.5

Almacenado con tamiz molecular activado de 4 Å y bajo atmósfera inerte.

### **5.3 Espectrofotometría infrarroja**

Los espectros se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-FTSpectrum 2000 (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Las muestras de los productos sólidos fueron preparadas en pastillas de KBr, mientras que en unos cuantos casos, fueron soportadas en ventanas de CsI. En todos los casos, debido a la escasa estabilidad de las sustancias sintetizadas, ha sido necesario preparar las muestras en la caja seca. El Nujol da lugar a bandas de absorción que aparecen a 2940-2840 (mf), 1377 (f) y 722 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **5.4 Análisis elemental de C, H y N**

Los análisis cuantitativos de C, H y N fueron realizados en un microanalizador LECO CHNS-932. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte en el interior de la caja seca, pesando el producto y depositándolo en capsulas cilíndricas de estaño de dimensiones 7x3

mm que se sellaron por presión. Los datos analíticos aparecen en la descripción de las correspondientes preparaciones.

### **5.5 Difracción de rayos-X**

La resolución de las estructuras moleculares de los complejos **5**, **6**, **19**, **20-24**, **26-27**, **46** y **58**, se realizó mediante un estudio de difracción de rayos-X de monocristal. Las muestras se extrajeron directamente del correspondiente Schlenk, bajo corriente de argón, se recubieron de una capa de perfluoropoliéter (Fomblin Y), y fueron medidas en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD bajo una corriente de N<sub>2</sub> a 200 K, del CAI de Química de la UAH. Los datos fueron tomados usando una radiación monocromática Mo- $\kappa_{\alpha}$  ( $\lambda=0.71073$  Å). Las estructuras cristalinas han sido resueltas por la Dra. Pilar Gómez Sal.

Los datos cristalográficos de las estructuras resueltas aparecen recogidos en las Tablas 5.3, 5.4 y 5.5, páginas 193-195.



## 5.6 Descripción de las preparaciones

### 5.6.1 Síntesis de $[\text{MCl}_3(\text{NtBu})\text{py}_2]$ (M=Nb **1**, Ta **2**).

A una suspensión de  $\text{MCl}_5$  (M = Nb 1.45 g, 5.50 mmol; Ta 2.20 g, 5.50 mmol) en tolueno, se adiciona lentamente a temperatura ambiente una disolución de  $t\text{BuNH}_2$  (2.6 mL, 25 mmol) y  $\text{SiClMe}_3$  (1.5 mL, 12 mmol) en tolueno (M= Nb 30 mL, Ta 100 mL). La mezcla se agita durante 1 hora, se adiciona piridina en exceso (1.60 mL, 21 mmol) y se mantiene con agitación durante 12 h. La suspensión amarilla resultante se filtró y se lleva a sequedad, obteniéndose **1** (2.10 g, 4.90 mmol, 90 %) y **2** (2.32 g, 4.5 mmol, 82 %) como sólidos microcristalinos de color amarillo

Datos para **1**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2972 (mf), 1606 (mf), 1444 (mf), 1359 (f), 1247 (mf), 1066 (f), 758 (mf), 697 (mf), 425 (d).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 9.20 (señal ancha,  $2\text{H}_{\text{orto}}$ ,  $\text{py}_{\text{ax}}$ ), 8.83 (m,  $2\text{H}_{\text{orto}}$ ,  $\text{py}_{\text{ec}}$ ), 6.81 (m,  $\text{H}_{\text{para}}$ ,  $\text{py}_{\text{ax}}$ ), 6.64 (m,  $\text{H}_{\text{para}}$ ,  $\text{py}_{\text{ec}}$ ), 6.50 (m,  $2\text{H}_{\text{meta}}$ ,  $\text{py}_{\text{ax}}$ ), 6.27 (m,  $2\text{H}_{\text{meta}}$ ,  $\text{py}_{\text{ec}}$ ), 1.48 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 152.6$  ( $\text{C}_{\text{orto}}$ ,  $\text{py}_{\text{ec}}$ ), 151.7 ( $\text{C}_{\text{orto}}$ ,  $\text{py}_{\text{ax}}$ ), 138.6 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ,  $\text{py}_{\text{ec}}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ,  $\text{py}_{\text{ax}}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ,  $\text{py}_{\text{ec}}$ ), 123.7 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ,  $\text{py}_{\text{ax}}$ ), 72.6 ( $\text{NCMe}_3$ ), 30.7 ( $\text{NCMe}_3$ ).

**$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 64 ( $\text{NtBu}$ ), -110 ( $\text{Npy}_{\text{ec}}$ ), no detectado ( $\text{Npy}_{\text{ax}}$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Nb}$  (M= 428.40). C 39.25, H 4.43, N 9.80. Experimental C 39.20, H 4.31, N 9.72 %.

Datos para **2**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2971 (mf), 1609 (mf), 1444 (mf), 1357 (f), 1281 (mf), 1067 (f), 758 (mf), 697 (mf), 427 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 9.17 (señal ancha, 2H<sub>orto</sub>, py<sub>ax</sub>), 8.90 (m, 2H<sub>orto</sub>, py<sub>ec</sub>), 6.80 (m, H<sub>para</sub>, py<sub>ax</sub>), 6.61 (m, H<sub>para</sub>, py<sub>ec</sub>), 6.47 (señal ancha, 2H<sub>meta</sub>, py<sub>ax</sub>), 6.23 (m, 2H<sub>meta</sub>, py<sub>ec</sub>), 1.53 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 153.1 (C<sub>orto</sub>, py<sub>ec</sub>), 152.0 (C<sub>orto</sub>, py<sub>ax</sub>), 138.9 (C<sub>para</sub>, py<sub>ec</sub>), 137.6 (C<sub>para</sub>, py<sub>ax</sub>), 123.7 (C<sub>meta</sub>, py<sub>ec</sub>), 123.5 (C<sub>meta</sub>, py<sub>ax</sub>), 67.0 (NCMe<sub>3</sub>), 32.2 (NCMe<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 31 (NtBu), -113 (Npy<sub>ec</sub>), no detectado (Npy<sub>ax</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ta (M= 516.40). C 32.54, H 3.68, N 8.13. Experimental C 32.52, H 3.64, N 8.06 %.

### 5.6.2 Síntesis de [MCl<sub>3</sub>(NtBu)(Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>N,N)] (M=Nb **3**, Ta **4**)

A una disolución de [MCl<sub>3</sub>(NtBu)py<sub>2</sub>] (M= Nb **1** 0.16 g, 0.45 mmol); (Ta **2** 0.20 g, 0.38 mmol) en tolueno (25 mL) se adiciona tmeda (M = Nb 0.10 mL, 0.67 mmol; Ta 0.11 mL, 0.58 mmol) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante 12 h. La suspensión obtenida se filtra, la disolución se concentra hasta aproximadamente 5 mL y enfria a -40°C durante 12 horas, obteniéndose proporcionando **3-4** como sólidos microcristalinos de color amarillo **3** (0.16 g, 0.41 mmol, 91%) y blanco **4** (0.16 g, 0.33 mmol, 87%).

Datos para **3**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2974 (mf), 1474 (f), 1402 (m), 1358 (m), 1243 (f), 1010 (m), 951 (m), 797 (f).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 2.47 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 2.26 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 1.89, 1.84 (AA'BB',  $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 1.29 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 70.5 ( $\text{NCMe}_3$ ), 58.6 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 56.4 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 53.8 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 49.1 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 29.5 ( $\text{NCMe}_3$ ).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 55 ( $\text{NCMe}_3$ ), -332 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), -347 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Nb}$  ( $M = 386.596$ ). C 31.07, H 6.52, N 10.87. Experimental C 30.87, H 6.44, N 10.40%.

Datos para **4**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2969 (mf), 1475 (f), 1402 (m), 1356 (m), 1280 (f), 1008 (m), 950 (m), 799 (f).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 2.49 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 2.39 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 1.85 (AA'BB', 4H,  $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 1.38 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 67.7 ( $\text{NCMe}_3$ ), 59.3 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 56.7 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 55.1 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 49.6 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), 32.0 ( $\text{NCMe}_3$ ).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 20 ( $\text{NCMe}_3$ ), -329 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ), -346 ( $\text{Me}_2\text{N}_{\text{ec}}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}_{\text{ax}}\text{Me}_2$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ta}$  ( $M = 474.638$ ). C 25.31, H 5.31, N 8.85. Experimental C 25.27, H 5.26, N 8.78 %.

### 5.6.3 Síntesis de $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$ . ( $M = \text{Nb}$ **5**, $\text{Ta}$ **6**)

A temperatura ambiente, se añade tolueno (150 mL) a una mezcla de  $[\text{MCl}_3(\text{NtBu})\text{py}_2]$  ( $M = \text{Nb}$  **1** 3 g, 7 mmol;  $M = \text{Ta}$  **2** 3 g, 5.8

mmol) y KTp\* (M=Nb 2.35 g, 7 mmol; M= Ta, 1.95 g, 5.8 mmol). La mezcla se agita durante 15 minutos y se pone a reflujo durante 3 horas. La suspensión resultante se deja que adquiera la temperatura ambiente y se filtra. La disolución se concentra hasta aproximadamente unos 30 mL y se enfría durante 12 horas a  $-40^{\circ}\text{C}$  dando **5** (3.40 g, 6.4 mmol, 91%) y **6** (3.20 g, 5.1 mmol, 90%) en forma de sólidos microcristalinos de color amarillo.

Datos para **5**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3135 (d), 2979 (f), 2965 (f), 2925 (mf), 2542 (m), 2234 (d), 2185 (d), 1573 (m), 1545 (mf), 1449 (mf), 1415 (vs), 1382 (f), 1360 (f), 1261 (m), 1231 (mf), 1214 (mf), 1198 (mf), 1107 (m), 1070 (mf), 1045 (f), 981 (m), 901(d), 870 (d), 851 (f), 776 (f), 695 (f), 650 (mf), 563 (m), 541 (m), 598 (m), 464 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 5.54<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 5.32<sub>ec</sub> (m, 2H, **C4H**, Tp\*), 4.55 (m, 1H,  $J_{\text{B-H}}=133$  Hz, **BH**), 2.91<sub>ax</sub> (m, 3H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.61<sub>ec</sub> (m, 6H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.08<sub>ax</sub> (s, 3H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.89<sub>ec</sub> (s, 6H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.57 (s, 9H, **CMe<sub>3</sub>**).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 152.3<sub>ec</sub>, 153.8<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 142.6<sub>ax</sub>, 145.6<sub>ec</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 107.7<sub>ax</sub>, 106.9<sub>ec</sub> (**C4H**, Tp\*), 71 (**NCMe<sub>3</sub>**), 31.9 (**NCMe<sub>3</sub>**), 16.6<sub>ec</sub>, 15.2<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**.Tp\*), 12.5<sub>ec</sub>, 12.3<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

**$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  56 (**NCMe<sub>3</sub>**), -116<sub>ax</sub>, -119.6<sub>ec</sub> (**N2-M**); -160<sub>ax</sub>, -156<sub>ec</sub> (**N1-B**).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{BCl}_2\text{Nb}$  ( $M = 532.119$ ). C 42.89, H 5.87, N 18.43. Experimental C 42.67, H 5.78, N 17.96 %.

Datos para **6**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3136 (m), 2974 (mf), 2928 (f), 2806 (m), 2544 (m), 2361 (m), 2079 (d), 1572 (m), 1546 (mf), 1450 (f), 1416 (f), 1374 (m), 1359 (f), 1262 (m), 1119 (mf), 1144 (m), 1111 (d), 1071 (mf), 1045 (f), 982 (m), 899 (d), 855 (f), 801 (m), 771 (m), 695 (m), 663 (d), 650 (vs), 592 (m), 559 (d), 538 (d), 465 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 5.53<sub>ax</sub> (m, 1H, C4H, Tp\*), 5.31<sub>ec</sub> (m, 2H, C4H, Tp\*), 4.4 (m, 1H, J<sub>B-H</sub>=139 Hz, BH), 2.90<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.68<sub>ec</sub> (m, 6H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.04<sub>ax</sub> (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.84<sub>ec</sub> (s, 6H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.62 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 154.5<sub>ax</sub>, 153.3<sub>ec</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 145.8<sub>ec</sub>, 142.7<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 108.1<sub>ax</sub>, 107.4<sub>ec</sub> (C4H, Tp\*), 66.3 (NCMe<sub>3</sub>), 33.1 (NCMe<sub>3</sub>), 17.1<sub>ec</sub>, 15.4<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 12.5<sub>ec</sub>, 12.2<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 20 (NCMe<sub>3</sub>), -116<sub>ax</sub>, -119.5<sub>ec</sub> (N2-M), -156.0<sub>ec</sub>, -160<sub>ax</sub> (N1-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>BCl<sub>2</sub>Ta (M= 620.171). C 36.79, H 5.04, N 15.81. Experimental C 37.42, H 5.09, N 15.62 %.

#### 5.6.4 Síntesis de [MMe<sub>3</sub>(NtBu)] (M=Nb **7**, Ta **8**)

En condiciones rigurosamente anhidras, una disolución 3M de MgClMe en THF (M= Nb 0.93 mL, 2.70 mmol; Ta 0.77 mL, 2.32 mmol) se añadió a -78°C sobre una disolución de [MCl<sub>3</sub>(NtBu)py<sub>2</sub>] (M=Nb **1** 0.40 g, 0.9 mmol) y (M=Ta **2** 0.40 g, 0.77 mmol). Terminada la adición se retiró el deward frío y la mezcla se mantuvo en agitación alcanzándose progresivamente la temperatura ambiente. Después de 12 horas, la suspensión se decantó y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo se extrajo con hexano (3x10 mL), la

disolución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 5 mL y se enfrió a  $-40^{\circ}\text{C}$  dando **7** (0.210 g, 0.6 mmol, 68%) y **8** (0.13 g, 0.43 mmol, 56 %) como sólidos de color blanco y marrón, respectivamente.

Datos para **7**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2969 (f), 1447 (d), 1402 (d), 1354 (m), 1255 (f), 1028 (m), 555 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 1.71 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ), 0.44 (s, 9H,  $\text{Nb-Me}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 66.2 ( $\text{NCMe}_3$ ), 32.5 ( $\text{Nb-Me}_3$ ), 31.7 ( $\text{NCMe}_3$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NNb}$  ( $M = 209.134$ ). C 40.20, H 8.67, N 6.69. Experimental C 40.11, H 8.47, N 6.60 %.

Datos para **8**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2973(f), 1445 (d), 1356 (m), 1257 (f), 1026 (m), 546 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 1.72 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ), 0.28 (s, 9H,  $\text{Ta-Me}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 64.5 ( $\text{NCMe}_3$ ), 54.2 ( $\text{Ta-Me}_3$ ), 32.3 ( $\text{NCMe}_3$ ).

**$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): -10 ( $\text{NCMe}_3$ ),

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NTa}$  ( $M = 297.173$ ). C 28.29, H 6.11, N 4.71. Experimental. C 28.21, H 6.10, N 4.90 %.

### 5.6.5 Síntesis de $[\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{NtBu})]$ (**11**)

A una disolución de **1** (0.42 g, 0.99 mmol) en tolueno (20 mL) se le adiciona a temperatura ambiente una disolución de  $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$  1M en dietiléter (2.98 mL, 2.98 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 12 h. Después, la suspensión se decantó y se filtró para eliminar el  $\text{MgCl}_2\text{py}_2$  formado y la disolución se evaporó a sequedad. El residuo se extrajo con hexano (3x5 mL), la disolución se concentró hasta unos 5 mL y se enfrió durante 12 h a  $-40^\circ\text{C}$ , resultando un sólido blanco aceitoso que se caracterizó como **11** (0.25 g, 0.65 mmol, 66 %).

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , CsI): 2951 (mf), 1462 (m), 1400 (d), 1357 (f), 1249 (f), 1230 (f), 643 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 1.61 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ), 1.19 [señal ancha, 6H,  $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ], 1.13 [s, 27H,  $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): no detectada [ $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ], 68.2 ( $\text{NCMe}_3$ ), 33.6 [ $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ], 33.3 ( $\text{NCMe}_3$ ), 34.5 [ $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ].

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NNb}$  (M= 377.458). C 60.46, H 11.22, N 3.71. Experimental C 60.27, H 11.19, N 3.69 %.

### 5.6.6 Síntesis de $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{NtBu})]$ (M=Nb **13**, Ta **14**)

Una disolución 1M de  $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$  en dietiléter (M=Nb 2.98 mL, 2.98 mmol; Ta 2.47 mL, 2.47 mmol) fue añadida lentamente, a temperatura ambiente, sobre una disolución de  $[\text{MCl}_3(\text{NtBu})\text{py}_2]$  (M=Nb **1** 0.42 g, 0.99 mmol; Ta **2** 0.42 g, 0.82 mmol) en tolueno (30 mL). La mezcla se agitó durante 12 h y la suspensión resultante se decantó y se filtró para eliminar la sal de

magnesio formada. La disolución se llevó a sequedad y el residuo se extrajo con hexano (3x5 mL). La disolución se filtró y se llevó, de nuevo, a sequedad obteniéndose **13** (0.29 g, 0.68 mmol, 68%) y **14** (0.32 g, 0.62 mmol, 75 %) en forma de sólidos aceitosos de color amarillo.

Datos para **13**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, CsI): 2952 (mf), 1435 (m), 1356 (m), 1302 (d), 1244 (d), 845 (d), 745 (d), 450 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 1.36 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>), 0.88 [señal ancha, 6H, Nb(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.16 [s, 27H, Nb(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): no detectado [Nb(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 65.7 (NCMe<sub>3</sub>), 32.9 (NCMe<sub>3</sub>), 2.7 [Nb(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>42</sub>NSi<sub>3</sub>Nb (M= 425.683). C 45.15, H 9.95, N 3.29. Experimental C 44.85, H 9.80, N 3.39 %.

Datos para **14**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, CsI): 2952 (mf), 1436 (m), 1355 (m), 1275 (d), 1245 (d), 847 (d), 745 (d), 446 (m).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 1.38 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>), 0.34 [señal ancha, 6H, Ta(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.17 [s, 27H, Ta(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 77.6 [Ta(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 67.0 (NCMe<sub>3</sub>), 33.4 (NCMe<sub>3</sub>), 2.9 [Ta(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>):  $\delta$  26 (NCMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>42</sub>NSi<sub>3</sub>Ta (M= 513.725). C 37.41, H 8.24, N 2.72. Experimental C 37.17, H 7.97, N 2.80 %.



### 5.6.7 Síntesis de $[M(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3(\text{N}t\text{Bu})]$ (M=Nb **15**, Ta **16**)

A una disolución de  $[\text{MCl}_3(\text{N}t\text{Bu})\text{py}_2]$  (M=Nb **1** 0.42 g, 0.99 mmol; M=Ta **2** 0.42 g, 0.82 mmol) en tolueno (30 mL) se le adiciona a temperatura ambiente una disolución 0.5M en dietiléter de  $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})$  (M=Nb 5.96 mL, 2.98 mmol; Ta 4.95 mL, 2.47 mmol). Después de unas 12 h, la suspensión resultante se decanta y se filtra. La disolución se lleva a sequedad y el residuo se extrae con hexano (3x5 mL). La disolución se concentra hasta aproximadamente 5 mL y se enfría a  $-40^\circ\text{C}$ , obteniéndose **15** (0.34 g, 0.60 mmol, 61 %) y **16** (0.41 g, 0.62 mmol, 77 %) como sólidos aceitosos de color beige y blanco, respectivamente.

Datos para **15**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , CsI): 2964 (mf), 1949 (f), 1869 (f), 1798 (f), 1442 (m), 1363 (m), 1386 (m) 1244 (f), 1060 (d), 550 (mf).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 7.33 (6H,  $H_{\text{orto}}$ ), 7.22 (6H,  $H_{\text{meta}}$ ), 7.08 [m, 3H,  $H_{\text{para}}$ ,  $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ], 1.44 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ), 1.36 [s, 18H,  $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3$ ], 1.06 [señal ancha, 6H,  $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 152.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 125.7 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 125.4 [ $\text{C}_{\text{para}}$ ,  $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ], no detectado [ $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3$ ], 68.0 ( $\text{NCMe}_3$ ), 40.5 [ $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3$ ], 33.8 [ $\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3$ ], 32.4 ( $\text{NCMe}_3$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{NNb}$  (M= 563.671). C 72.45, H 8.58, N 2.48. Experimental C 72.47, H 8.35, N 2.52 %.

Datos para **16**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, CsI): 2963 (mf), 1942 (d), 1867 (d), 1798 (d), 1445 (m), 1385 (m), 1364 (m), 1249 (m), 1030 (f), 698 (f), 450 (mf).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 7.31 (6H, **H**<sub>orto</sub>), 7.21 (6H, **H**<sub>meta</sub>), 7.08 [m, 3H, **H**<sub>para</sub>, Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 1.46 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>), 1.38 [s, 18H, Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>], 0.74 [señal ancha, 6H, Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>].

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 153.4 (**C**<sub>ipso</sub>), 128.5 (**C**<sub>orto</sub>), 125.7 (**C**<sub>meta</sub>), 125.5 [**C**<sub>para</sub>, Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 106.7 [Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>], 67.9 (NCMe<sub>3</sub>); 42.0 [Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>], 34.1 [Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>], 33.6 (NCMe<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>):  $\delta$  27 (NCMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>NTa (M= 651.700). C 62.66, H 7.42, N 2.15. Experimental C 61.46, H 7.57, N 2.45 %.

### 5.6.8 Síntesis de [Ta(CHCMeCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N*t*Bu)] (**17**)

En condiciones rigurosamente anhidras, una disolución 0.5 M de MgCl(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>) en dietiléter (4.94 mL, 2.47 mmol) fue añadida a temperatura ambiente a una disolución de **2** (0.42 g, 0.82 mmol) en dietiléter (15 mL) y la mezcla fue agitada durante 12 h. La suspensión obtenida se decantó y la sal de magnesio [MgCl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] fue separada por filtración. La disolución fue llevada a sequedad y el residuo extraído con hexano (3x10 mL). La disolución fue concentrada hasta aproximadamente 5 mL y enfriada a -40°C para dar un sólido aceitoso de color rojo oscuro que se identifica como **17** (0.18 g, 0.44 mmol, 54%).

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2946 (f), 1606 (m), 1445 (f), 1376 (m), 1354 (m), 1263 (f), 1032 (m), 884 (m), 697 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 3.11 (s, 12H, **CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>**), 1.69 (s, 9H, **CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>**), 0.84 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 146.3 (**CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>**), 67.2 (**NCMe<sub>3</sub>**), 42.4 (**CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>**), 31.6 (**NCMe<sub>3</sub>**), 26.0 (**CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>**).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>):  $\delta$  15 (**NCMe<sub>3</sub>**).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>NTa (M= 417.365). C 46.04, H 7.25, N 3.36. Experimental C 45.86, H 7.21, N 3.26 %.

### 5.6.9 Síntesis de [MTp\*Cl(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(N*t*Bu)] (M=Nb **18**, Ta **19**)

A temperatura ambiente, se añade una disolución 2M en THF de MgClEt (M=Nb, 0.25 mL, 0.58 mmol; Ta 0.24 mL, 0.48 mmol) sobre una disolución en tolueno (30 mL) de [MTp\*Cl<sub>2</sub>(N*t*Bu)] (M=Nb **5** 0.31 g, 0.58 mmol; Ta **6** 0.30g, 0.48 mmol) y la mezcla se mantiene con agitación durante 12 h. La suspensión obtenida se decanta, se filtra (separando el MgCl<sub>2</sub> formado) y la disolución se lleva a sequedad. El residuo se extrae con hexano (3x15 ml), la disolución se concentra hasta aproximadamente 5 mL y se enfría a -40°C para dar **18** (0.14 g, 0.26 mmol, 71%) y **19** (0.22 g, 0.35 mmol, 75%), como sólidos microcristalinos de color rojo y blanco, respectivamente.

Datos para **18**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3439 (d), 2963 (mf), 2925 (mf), 2541 (d), 1544 (mf), 1448 (mf), 1415 (f), 1366 (m), 1268 (mf), 1206 (mf), 1069 (mf), 1042 (f), 812 (m), 794 (m), 648 (m), 463 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 5.66<sub>ax</sub>, 5.51<sub>ec2</sub>, 5.33<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.72, 0.30, 1.12 (ABX<sub>3</sub>, J<sub>AB</sub>= 12.3 Hz, J<sub>AX3</sub>= J<sub>BX3</sub> = 7.9 Hz, Nb-**CH<sub>2</sub>**-

$\text{CH}_3$ ), 4.68 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=119.6$  Hz, **BH**), 2.69<sub>ax</sub>, 2.66<sub>ec1</sub>, 2.56<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 2.18<sub>ax</sub>, 2.01<sub>ec2</sub>, 1.95<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5- $\text{CH}_3$ , Tp\*); 1.67 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 152.5<sub>ax</sub>, 152.0<sub>ec1</sub>, 150.6<sub>ec2</sub> (C3- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 145.5<sub>ec1</sub>, 144.3<sub>ec2</sub>, 143.1<sub>ax</sub> (C5- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 107.7<sub>ax</sub>, 106.7<sub>ec1</sub>, 106.7<sub>ec2</sub> (C4H, Tp\*), 74.7 (Nb- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 68.4 ( $\text{NCMe}_3$ ), 30.5 ( $\text{NCMe}_3$ ), 16.7 (Nb- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 16.1<sub>ec1</sub>, 15.9<sub>ec2</sub>, 14.9<sub>ax</sub> (C3- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 12.8<sub>ec2</sub>, 12.7<sub>ax</sub>, 12.4<sub>ec1</sub> (C5- $\text{CH}_3$ , Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 23 ( $\text{NCMe}_3$ ), -112<sub>ax</sub>, -117<sub>ec2</sub>, -122<sub>ec1</sub> (N2-M), -156<sub>ax</sub>, -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub> (N1-B).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{BCINb}$  (M= 525.738). C 48.98, H 6.90, N 18.65. Experimental C 48.00, H 6.57, N 18.73 %.

Datos para **19**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3443 (m), 2961 (mf), 2923 (mf), 2543 (d), 1545 (mf), 1449 (mf), 1415 (f), 1374 (m), 1264 (mf), 1208 (mf), 1069 (mf), 1042 (f), 813 (m), 796 (m), 648 (m), 465 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 5.64<sub>ax</sub>, 5.47<sub>ec2</sub>, 5.32<sub>ec1</sub> (m, 1H, C4H, Tp\*), 4.58 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=121.9$  Hz, **BH**), 3.46, 0.66, 1.48 ( $\text{ABX}_3$ ,  $J_{\text{AB}}=14.3$ ,  $J_{\text{AX3}}=J_{\text{BX3}}=7.5$  Hz, Ta- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.71<sub>ax</sub>, 2.68<sub>ec1</sub>, 2.63<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 2.13<sub>ax</sub>, 1.97<sub>ec2</sub>, 1.91<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 1.68 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 153.1<sub>ec1</sub>, 152.6<sub>ax</sub>, 151.6<sub>ec2</sub> (C3- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 145.3<sub>ec1</sub>, 144.5<sub>ec2</sub>, 142.7<sub>ax</sub> (C5- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 107.9<sub>ax</sub>, 106.9<sub>ec2</sub>, 106.8<sub>ec1</sub> (C4H, Tp\*), 65.5 ( $\text{NCMe}_3$ ), 63.3 (Ta- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 32.2 ( $\text{NCMe}_3$ ), 16.2<sub>ec2</sub>, 16.1<sub>ec1</sub>, 14.8<sub>ax</sub> (C3- $\text{CH}_3$ , Tp\*), 16.1 (Ta- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 12.5<sub>ec2</sub>, 12.3<sub>ax</sub>, 12.0<sub>ec1</sub> (C5- $\text{CH}_3$ , Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): -2 ( $\text{NMe}_3$ ), -112<sub>ax</sub>, -117<sub>ec2</sub>, -122<sub>ec1</sub> ( $\text{N2-M}$ ), -155<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -158<sub>ax</sub> ( $\text{N1-B}$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{BClTa}$  ( $M = 613.78$ ). C 41.09, H 5.91, N 15.97. Experimental C 41.30, H 5.92, N 15.89 %.

### 5.6.10 Síntesis de $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{NtBu})]$ ( $M=\text{Nb}$ **20**, $\text{Ta}$ **21**)

A una disolución de  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$  ( $M=\text{Nb}$  0.31 g, 0.58 mmol;  $\text{Ta}$ , 0.30 g, 0.48 mmol) en tolueno (30 mL) se adiciona, a temperatura ambiente, una disolución 1M de  $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{Ph})$  en dietiléter ( $M=\text{Nb}$ , 0.58 mL, 0.58 mmol;  $\text{Ta}$  0.48 mL, 0.48 mmol). Después de 12 h de agitación, la suspensión resultante se filtra y se lleva a sequedad. El residuo se extrae con hexano (3x5 mL), la disolución se concentra hasta aproximadamente 10mL y se enfría a  $-40^\circ\text{C}$  dando **20** (0.13 g, 0.21 mmol, 60%) y **21** (0.1 g, 0.15 mmol, 33%) como sólidos de color granate y naranja, respectivamente.

Datos para **20**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3437 (d), 2959 (f), 2922 (f), 2548 (m), 1549 (m), 1542 (f), 1447 (f), 1363 (m), 1266 (f), 1034 (f), 800 (m), 694 (m), 464 (d), 411 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 7.90 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.13 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{orto}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.90 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.60<sub>ax</sub>, 5.47<sub>ec2</sub>, 5.29<sub>ec1</sub> (m, 1H,  $\text{C4H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ), 4.67 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=116.50$  Hz,  $\text{BH}$ ), 3.61, 2.84 (AB, 1H,  $J_{\text{AB}}=11.88$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.75<sub>ax</sub>, 2.57<sub>ec1</sub>, 2.49<sub>ec2</sub> (m, 3H,  $\text{C3-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ), 2.19<sub>ax</sub>, 2.05<sub>ec1</sub>, 1.93<sub>ec2</sub> (m, 3H,  $\text{C5-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ), 1.42 (s, 9H,  $\text{NMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 152.7<sub>ax</sub>, 152.1<sub>ec2</sub>, 151.9<sub>ec1</sub> ( $\text{C3-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ), 145.6<sub>ec1</sub>, 145.1<sub>ec2</sub>, 143.1<sub>ax</sub> ( $\text{C5-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ), 120-150 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 108.1<sub>ax</sub>, 107.1<sub>ec2</sub>, 106.8<sub>ec1</sub> ( $\text{C4H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ), 78.6 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 69.5

(NCMe<sub>3</sub>), 30.5 (NCMe<sub>3</sub>), 16.8<sub>ec2</sub>, 16.2<sub>ec1</sub>, 15.5<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 12.8<sub>ec2</sub>, 12.6<sub>ax</sub>, 12.1<sub>ec2</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): δ 35 (NCMe<sub>3</sub>), -113<sub>ax</sub>, -117<sub>ec2</sub>, -122<sub>ec1</sub> (N2-M), -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>7</sub>BCINb (M= 587.797). C 53.13, H 6.52, N 16.68. Experimental. C 52.95, H 6.72, N 16.58 %.

Datos para **21**.

**IR** (  $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3436 (d), 2968 (f), 2922 (f), 2549 (m), 1596 (m), 1543 (f), 1447 (f), 1380 (m), 1261 (f), 1069 (f), 800 (m), 696 (m), 464 (d), 417(d).

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 7.29 (m, 2H, H<sub>orto</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.25 (m, 2H, H<sub>meta</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.92 (m, 1H, , H<sub>para</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.56<sub>ax</sub>, 5.46<sub>ec2</sub>, 5.30<sub>ec1</sub> (m, 1H, C4H, Tp\*), 4.61 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=115.90 Hz, BH), 3.28, 2.23 (AB, 1H, J<sub>AB</sub>= 13.80 Hz, CH<sub>2</sub>Ph), 2.72<sub>ax</sub>, 2.62<sub>ec1</sub>, 2.58<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.12<sub>ax</sub>, 1.98<sub>ec2</sub>, 1.89<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.39 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 153.4<sub>ax</sub>, 153.2<sub>ec2</sub>, 152.7<sub>ec1</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 153.4, 145.6, 145.5, 143.0 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145.5<sub>ec1</sub>, 144.9<sub>ec2</sub>, 142.9<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 108.5<sub>ax</sub>, 107.5<sub>ec2</sub>, 107.1<sub>ec1</sub> (C4H, Tp\*), 76.0 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 67.6 (NCMe<sub>3</sub>), 32.5 (NCMe<sub>3</sub>), 17.3<sub>ec2</sub>, 16.7<sub>ec2</sub>, 15.8<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 12.7<sub>ec2</sub>, 12.5<sub>ax</sub>, 12.4<sub>ec1</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 7 (NCMe<sub>3</sub>), -115<sub>ax</sub>, -116<sub>ec2</sub>, -122<sub>ec1</sub> (N2-M), -156<sub>ec1</sub>, -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec2</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>7</sub>BCITa (M= 675.851). C 46.21, H 5.67, N 14.51. Experimental C 46.06, H 5.72, N 14.58 %.

### 5.6.11 Síntesis de [MTp\*Cl(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(NtBu)] (M=Nb **22**, Ta **23**)

En condiciones rigurosamente anhidras, a una disolución de [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb **5**, 0.42 g, 0.80 mmol; M=Ta **6**, 0.31g, 0.50 mmol) en tolueno (30 mL) se le adiciona, a temperatura ambiente, una disolución 1M de MgCl(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>) en dietiléter (M=Nb, 1.0 mL, 1.0 mmol; Ta 0.6 mL, 0.60 mmol). La mezcla se agita durante 12 h (M = Nb) y 5 días de agitación a 90 °C (M =Ta). La suspensión resultante lleva a sequedad y el residuo se extrae con hexano (3x5 mL). La disolución se filtra, se concentra hasta aproximadamente 10 mL y se enfria a -78°C durante unos minutos resultando **22** (0.30 g, 0.52 mmol, 66%) y **23** (0.13 g, 0.20 mmol, 40%) como sólidos microcristalinos de color rojo y naranja, respectivamente.

Datos para **22**.

**IR** ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>, KBr): 3431 (d), 2931 (f), 2933 (f), 2552 (m), 1544 (f), 1449 (f), 1415 (f), 1358 (m), 1267 (f), 1208 (mf), 1073 (m), 1041 (m), 795 (m), 647 (d), 554 (d), 530 (md), 466 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 5.64<sub>ax</sub>, 5.52<sub>ec2</sub>, 5.32<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.65 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=125.84 Hz, **BH**), 4.21, 0.52 (AB, 1H, J<sub>AB</sub>= 12.35 Hz, **CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>**), 2.82<sub>ax</sub>, 2.65<sub>ec2</sub>, 2.62<sub>ec1</sub> (m, 3H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.19<sub>ax</sub>, 2.05<sub>ec2</sub>, 1.93<sub>ec1</sub> (m, 3H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.62 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**), 1.08 (s, 9H, **CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 152.7<sub>ax</sub>, 151.8<sub>ec1</sub>, 151.4<sub>ec2</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>** Tp\*), 145.3<sub>ec2</sub>, 144.9<sub>ec1</sub>, 143.3<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 108.2<sub>ax</sub>, 106.9<sub>ec2</sub>, 106.7<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 99.3 (**CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>**), 68.5 (**NCMe<sub>3</sub>**), 37.6 (**CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>**), 34.2 (**CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>**), 30.8 (**NCMe<sub>3</sub>**), 17.6<sub>ec2</sub>, 16.5<sub>ec1</sub>, 16.1<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 12.7<sub>ec2</sub>, 12.5<sub>ax</sub>, 12.5<sub>ec1</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 31 ( $\text{NCMe}_3$ ),  $-111_{\text{ax}}$ ,  $-118_{\text{ec2}}$ ,  $-122_{\text{ec1}}$  ( $\text{N2-M}$ ),  $-156_{\text{ax}}$ ,  $-157_{\text{ec1}}$ ,  $-157_{\text{ec2}}$  ( $\text{NI-B}$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_7\text{BCINb}$  ( $M=567.819$ ). C 50.76, H 7.40, N 17.27. Experimental C 50.63, H 7.42, N 17.82 %.

Datos para **23**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3439 (d), 2946 (f), 2933 (f), 2552 (m), 1545 (f), 1449 (f), 1413 (m), 1357 (m), 1263 (f), 1209 (f), 1074 (m), 1035 (m), 795 (m), 647 (m), 554 (d), 530 (d), 462 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ):  $5.60_{\text{ax}}$ ,  $5.50_{\text{ec2}}$ ,  $5.35_{\text{ec1}}$  (m, 1H,  $\text{C4H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $4.53$  (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=126.36$  Hz,  $\text{BH}$ ),  $2.84_{\text{ax}}$ ,  $2.75_{\text{ec2}}$ ,  $2.67_{\text{ec1}}$  (m, 3H,  $\text{C3-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $2.70$ ,  $0.66$  (AB, 1H,  $J_{\text{AB}}=14.95$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ),  $2.11_{\text{ax}}$ ,  $1.95_{\text{ec2}}$ ,  $1.91_{\text{ec1}}$  (m, 3H,  $\text{C5-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $1.63$  (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ),  $1.44$  (s, 9H,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ):  $152.8_{\text{ax}}$ ,  $152.5_{\text{ec1}}$ ,  $152.3_{\text{ec2}}$  ( $\text{C3-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $145.7_{\text{ec2}}$ ,  $145.1_{\text{ec1}}$ ,  $142.5_{\text{ax}}$  ( $\text{C5-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $107.9_{\text{ax}}$ ,  $106.9_{\text{ec2}}$ ,  $106.8_{\text{ec1}}$  ( $\text{C4H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $92.0$  ( $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ),  $66.3$  ( $\text{NCMe}_3$ ),  $35.8$  ( $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ),  $33.8$  ( $\text{NCMe}_3$ ),  $33.7$  ( $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ),  $17.5_{\text{ec2}}$ ,  $16.5_{\text{ec1}}$ ,  $15.7_{\text{ax}}$  ( $\text{C3-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ );  $12.3_{\text{ec2}}$ ,  $12.0_{\text{ax}}$ ,  $11.8_{\text{ec1}}$  ( $\text{C5-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 3 ( $\text{NCMe}_3$ ),  $-112_{\text{ax}}$ ,  $-116_{\text{ec2}}$ ,  $-123_{\text{ec1}}$  ( $\text{N2-M}$ ),  $-157_{\text{ax}}$ ,  $-157_{\text{ec1}}$ ,  $-158_{\text{ec2}}$  ( $\text{NI-B}$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_7\text{BCITa}$  ( $M=655.861$ ). C 43.95, H 6.46, N 14.95. Experimental C 44.05, H 6.56, N 14.83 %.

### 5.6.12 Síntesis de $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NtBu})]$ ( $M=\text{Nb}$ **24**, $\text{Ta}$ **25**)

Una disolución 1M en dietiléter de  $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$  en dietiléter ( $M=\text{Nb}$  0.70 mL, 0.60 mmol;  $\text{Ta}$  0.55 mL, 0.55 mmol) fue adicionada lentamente, a temperatura ambiente, sobre una disolución



de [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb 0.31 g, 0.58 mmol; Ta 0.31 g, 0.50 mmol) en tolueno (30 mL) contenida en una ampolla valvulada. La mezcla se mantuvo con agitación magnética durante 8 días a 70 °C para M=Nb y 11 días a 90 °C para M=Ta. La suspensión resultante se filtró y la disolución se llevó a sequedad. El residuo se extrajo con hexano (3x5 mL). La disolución se concentró hasta aproximadamente 5 mL y se enfrió a -40°C, dando **24** (0.15 g, 0.26 mmol, 44%) y **25** (0.15 g, 0.22 mmol, 45%), como sólidos microcristalinos de color amarillo y naranja, respectivamente.

Datos para **24**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3431 (m), 2962 (f), 2546 (m), 1544 (f), 1448 (f), 1413 (m), 1365 (m), 1264 (f), 1240 (f), 1209 (f), 1069 (m), 1040 (m), 850 (m), 648 (d), 551 (d), 464 (d), 418 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 5.64<sub>ax</sub>, 5.48<sub>ec2</sub>, 5.31<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.64 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=130.9 Hz, **BH**), 4.08, 0.32 (AB, 1H, J<sub>AB</sub>= 11.37 Hz, **CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**), 2.76<sub>ax</sub>, 2.63<sub>ec1</sub>, 2.60<sub>ec2</sub> (m, 3H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.19<sub>ax</sub>, 2.05<sub>ec2</sub>, 1.93<sub>ec1</sub> (m, 3H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.65 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**), -0.12 (s, 9H, **CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 152.4<sub>ax</sub>, 151.8<sub>ec1</sub>, 151.0<sub>ec2</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 145.1<sub>ec1</sub>, 145.0<sub>ec2</sub>, 143.2<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 108.1<sub>ax</sub>, 106.9<sub>ec2</sub>, 106.6<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 68.6 (**NCMe<sub>3</sub>**), 67.3 (**CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**), 30.9 (**NCMe<sub>3</sub>**), 17.4<sub>ec2</sub>, 16.3<sub>ec1</sub>, 15.9<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 12.7<sub>ec2</sub>, 12.6<sub>ec1</sub>, 12.4<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.50 (**CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 30 (**NCMe<sub>3</sub>**), -113<sub>ax</sub>, -119<sub>ec2</sub>, -121<sub>ec1</sub> (**N2-M**), -155<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -158<sub>ax</sub> (**NI-B**).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>BClSiNb (M= 583.894). C 47.31, H 7.25, N 16.79. Experimental C 47.32, H 7.20, N 16.67 %.

Datos para **25**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3440 (d), 2960 (mf), 2552 (m), 1545 (f), 1448 (f), 1416 (f), 1363 (m), 1260 (f), 1210 (mf), 1071 (mf), 1041 (f), 911 (m), 851 (f), 728 (m), 463 (d), 426 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 5.62<sub>ax</sub>, 5.47<sub>ec2</sub>, 5.32<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.59 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=131.43 Hz, **BH**), 2.75<sub>ax</sub>, 2.67<sub>ec1</sub>, 2.66<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.48, 0.20 (AB, 1H, J<sub>AB</sub>= 11.37 Hz, **CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 2.14<sub>ax</sub>, 1.99<sub>ec2</sub>, 1.90<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.66 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>), -0.03 (s, 9H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 152.9<sub>ax</sub>, 152.6<sub>ec1</sub>, 152.1<sub>ec2</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 145.3<sub>ec2</sub>, 145.0<sub>ec1</sub>, 143.0<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 108.3<sub>ax</sub>, 107.7<sub>ec2</sub>, 107.1<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 65.7 (NCMe<sub>3</sub>), 59.6 (**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 32.5 (NCMe<sub>3</sub>), 17.8<sub>ec2</sub>, 16.8<sub>ec1</sub>, 16.2<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.7<sub>ec2</sub>, 12.4<sub>ax</sub>, 12.3<sub>ec1</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 3.7 (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 2 (NCMe<sub>3</sub>), -114<sub>ax</sub>, -117<sub>ec2</sub>, -122<sub>ec1</sub> (N2-M), -158<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -155<sub>ec2</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>BClSiTa (M= 671.936). C 41.11, H 6.30, N 14.59. Experimental C 40.82, H 6.69, N 14.39 %.

### 5.6.13 Síntesis de [MTp\*Cl(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)(NtBu)] (M=Nb **26**, Ta **27**)

En una ampolla valvulada y en condiciones rigurosamente anhidras, a una disolución de [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb **5**, 0.20 g, 0.37 mol; Ta **6**, 0.27 g, 0.44 mmol) en tolueno (20 mL) se adiciona una disolución 0.5 M de MgCl(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph) en dietiléter. La mezcla se mantiene con agitación magnética 5 días a 70 °C para M=Nb y 11 días a 90 °C para M=Ta. La suspensión obtenida se filtra, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se lava con hexano (3x5 ml). De esta

forma se obtienen **26** (0.13 g, 0.20 mmol, 55%) y **27** (0.13 g, 0.19 mmol, 42%) como sólidos microcristalinos de color naranja

Datos para **26**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3433 (d), 2966 (m), 2915 (m), 2548 (d), 1544 (f), 1446 (f), 1416 (f), 1366 (f), 1233 (f), 1202 (f), 1068 (f), 1041 (m), 852 (d), 799 (m), 700 (m), 643 (d), 466 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 7.36 (m, 2H, H<sub>orto</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 7.22 (m, 2H, H<sub>meta</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 7.00 (m, 1H, H<sub>para</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 5.63<sub>ax</sub>, 5.45<sub>ec2</sub>, 5.30<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.67, 0.98 (AB, 1H, J<sub>AB</sub>= 11.4 Hz, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 4.65 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=119.67 Hz, **BH**), 2.72<sub>ax</sub>, 2.64<sub>ec1</sub>, 2.13<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.20<sub>ax</sub>, 2.08<sub>ec2</sub>, 1.92<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.61 (s, 9H, NMe<sub>3</sub>), 1.41, 1.06 (s, 3H, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 152.7<sub>ax</sub>, 152.0<sub>ec2</sub>, 151.8<sub>ec1</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 145.1<sub>ec2</sub>, 145.0<sub>ec1</sub>, 143.3<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), (150-125) (CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 108.2<sub>ax</sub>, 107.0<sub>ec2</sub>, 106.6<sub>ec1</sub> (C4H, Tp\*), 97.6 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 68.9 (NMe<sub>3</sub>), 44.2 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 35.5, 30.4 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 30.7 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 17.2<sub>ec2</sub>, 16.9<sub>ec1</sub>, 15.7<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*); 12.9<sub>ec2</sub>, 12.7<sub>ax</sub>, 12.5<sub>ec1</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 32 (NMe<sub>3</sub>), -112<sub>ax</sub>, -118<sub>ec2</sub>, -122<sub>ec1</sub> (N2-M), -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>N<sub>7</sub>BCINb (M=629.89). C 55.30, H 7.04, N 15.57. Experimental. C 55.53, H 6.95, N 15.21 %.

Datos para **27**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3429 (f), 2962 (f), 2922 (f), 2549 (m), 1544 (f), 1446 (f), 1362 (f), 1258 (f), 1209 (f), 1072 (f), 1034 (f), 799 (f), 699 (d), 648 (d), 466 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 7.46 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{orto}}$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 7.17 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 7.00 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 5.55<sub>ax</sub>, 5.46<sub>ec2</sub>, 5.33<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H** Tp\*), 4.57 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=120.45$  Hz, **BH**), 3.11, 1.08 (AB, 1H,  $J_{\text{AB}}=14.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 2.70<sub>ax</sub>, 2.66<sub>ec1</sub>, 2.42<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.10<sub>ax</sub>, 1.98<sub>ec2</sub>, 1.89<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.81, 1.54 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 1.61 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 153.4<sub>ax</sub>, 152.9<sub>ec2</sub>, 152.7<sub>ec1</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 145.7<sub>ec1</sub>, 144.8<sub>ec2</sub>, 143.0<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), (150-125) ( $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 107.9<sub>ax</sub>, 107.3<sub>ec2</sub>, 107.0<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*); 91.4 ( $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 66.0 ( $\text{NCMe}_3$ ), 42.1 ( $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 35.7, 32.3 ( $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ), 32.8 ( $\text{NCMe}_3$ ), 17.2<sub>ec1</sub>, 16.9<sub>ec2</sub>, 15.7<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.6<sub>ec2</sub>, 12.3<sub>ax</sub>, 12.1<sub>ec1</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 4 ( $\text{NCMe}_3$ ), -113<sub>ax</sub>, -116<sub>ec2</sub>, -123<sub>ec1</sub> (**NI-M**), -155<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub> (**NI-B**).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{BCITa}$  (M= 717.919). C 48.52, H 6.18, N 13.66. Experimental C 48.33, H 6.09, N 13.54%.

#### 5.6.14 a Síntesis de $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_3)(\text{NtBu})]$ (M=Nb **28**, Ta **29**)

Reacción de  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$  (M=Nb **5**, Ta **6**) con  $\text{MgClMe}$ .

En condiciones rigurosamente anhidras, en un tubo valvulado se introduce  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$  (M=Nb **5** 0.01 g, 0.018 mmol; Ta **6** 0.01 g, 0.016 mmol) se añade benceno- $d_6$  (0.70 mL) y se adiciona una disolución 3M de  $\text{MgClMe}$  en THF (M=Nb 7  $\mu\text{L}$ , 0.018 mmol; Ta 5  $\mu\text{L}$ , 0.016 mmol). La reacción fue seguida por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y los resultados obtenidos en diferentes condiciones de reacción (tiempo y temperatura) fueron los siguientes:

- 1) 30 min, 25°C; M = Nb, una mezcla de [NbTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] **5**, [NbTp\*ClMe(NtBu)] **28** y [NbTp\*Me<sub>2</sub>(NtBu)] **30**; M = Ta, una mezcla de [TaTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] **6** y MgClMe.
- 2) 24 h, 60°C; M = Nb, mezcla de [NbTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] **5**, **28** (4): **30** (1); M = Ta, mezcla de [TaTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] **6** (57%), MgClMe (20%), [TaTp\*ClMe(NtBu)] **29** (5%) y [TaTp\*Me<sub>2</sub>(NtBu)] **31** (18%).
- 3) 7 días; M = Nb, 60°C, especie mayoritaria **28** (88%); M = Ta, 100°C; mezcla de **29** (20%) y **31** (45%).

#### 5.6.14 b Síntesis de [MTp\*ClMe(NtBu)] (M=Nb **28**, Ta **29**).

Reacción de [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] con [MTp\*Me<sub>2</sub>(NtBu)].

En condiciones rigurosamente anhidras, en un tubo valvulado se introduce [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb **5**, 10 mg, 0.018 mmol; Ta **6**, 10 mg, 0.016 mmol) y se añade (0.70 mL) de benceno-d<sub>6</sub>. Después se adiciona [MTp\*Me<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb **30**, 9 mg, 0.018 mmol; Ta **31**, 9 mg, 0.016 mmol). La mezcla fue sacudida a temperatura ambiente y monitorizada por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H. Los resultados obtenidos en diferentes condiciones de reacción (tiempo, temperatura) fueron los siguientes:

- 1) 15 m, 25°C: M=Nb, una pequeña cantidad de **28**; M=Ta, no se observaron cambios.
- 2) 8 días, 60°C: M=Nb, una mezcla de **28** (88%), **30** (2%) y **5** (10%); M=Ta, no se observaron cambios.
- 3) 28 días, 100°C: M=Ta, una mezcla de **29** (71%), **31** (6%) y **6** (23%).

Los complejos cloruro metil imido [MTp\*ClMe(NtBu)] (M=Nb **28**, Ta **29**) han sido caracterizados en disolución por espectroscopia de RMN multinuclear.

Datos para **28**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 5.66<sub>ax</sub>, 5.41<sub>ec2</sub>, 5.33<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.68 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=119.67$  Hz, **BH**), 2.69<sub>ax</sub>, 2.61<sub>ec1</sub>, 2.56<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.18<sub>ax</sub>, 1.98<sub>ec2</sub>, 1.97<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.67 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>), 1.66 (s, 1H, Nb-**CH<sub>3</sub>**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 152.2<sub>ax</sub>, 151.8<sub>ec1</sub>, 150.5<sub>ec2</sub> (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 145.3<sub>ec1</sub>, 144.6<sub>ec2</sub>, 142.5<sub>ax</sub> (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 107.7<sub>ax</sub>, 106.7<sub>ec2</sub>, 106.6<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 68.8 (NCMe<sub>3</sub>), 50.0 (Nb-**CH<sub>3</sub>**), 30.7 (NCMe<sub>3</sub>), 16.2<sub>ec2</sub>, 16.0<sub>ec1</sub>, 15.0<sub>ax</sub> (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 12.6<sub>ec2</sub>, 12.3<sub>ax</sub>, 12.1<sub>ec1</sub>, (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 27 (NCMe<sub>3</sub>), -112<sub>ax</sub>, -119<sub>ec2</sub>, -121<sub>ec1</sub> (**N2-M**), -155<sub>ax</sub>, -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub> (**N1-B**).

Datos para **29**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 5.74<sub>ec2</sub>, 5.72<sub>ec1</sub>, 5.71<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.63 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=119.67$  Hz, **BH**), 2.55<sub>ec2</sub>, 2.49<sub>ec1</sub>, 2.37<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.30<sub>ec2</sub>, 2.25<sub>ec1</sub>, 2.24<sub>ax</sub> (m, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.44 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>), 0.6 (s, 3H, Ta-**CH<sub>3</sub>**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 152.8<sub>ec2</sub>, 152.6<sub>ec1</sub>, 152.5<sub>ax</sub> (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 145.7<sub>ec2</sub>, 145.4<sub>ec1</sub>, 143.3<sub>ax</sub> (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 108.4<sub>ax</sub>, 106.9<sub>ec1</sub>, 106.8<sub>ec2</sub> (**C4H**, Tp\*), 65.3 (NCMe<sub>3</sub>), 51.5 (Ta-**CH<sub>3</sub>**), 32.0 (NCMe<sub>3</sub>), 16.5<sub>ec2</sub>, 16.2<sub>ec1</sub>, 14.9<sub>ax</sub> (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 13.0<sub>ax</sub>, 12.9<sub>ec1</sub>, 12.6<sub>ec2</sub> (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 3 ( $\text{NCMe}_3$ ),  $-115_{\text{ax}}$ ,  $-118_{\text{ec}2}$ ,  $-121_{\text{ec}1}$  ( $\text{N}2\text{-M}$ ),  $-156_{\text{ax}}$ ,  $-157_{\text{ec}2}$ ,  $-156_{\text{ec}1}$  ( $\text{NI-B}$ ).

### 5.6.15 Síntesis de $[\text{MTp}^*(\text{CH}_3)_2(\text{N}t\text{Bu})]$ (M=Nb **30**, Ta **31**)

A una disolución de  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  (M=Nb **5**, 0.31 g, 0.58 mmol; Ta **6**, 0.25 g, 0.41 mmol) en tolueno (20 mL) se adiciona a temperatura ambiente una disolución 3M de  $\text{MgClMe}$  en dietiléter (M=Nb 0.40 mL, 1.16 mmol; Ta 0.30 mL, 0.90 mmol). La mezcla se deja con agitación durante 8 h, a temperatura ambiente para M=Nb y 11 días a 90 °C para M=Ta. La suspensión se filtra, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se extrae con hexano (3x5 mL). La disolución se lleva a sequedad obteniéndose **30** (0.25 g, 0.48 mmol, 80 %) y **31** (0.15 g, 0.26 mmol, 65%) como sólidos microcristalinos de color blanco.

Datos para **30**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3434 (d), 2965 (mf), 2927 (m), 2542 (m), 2470 (d), 2362 (m), 1546 (m), 1447 (mf), 1416 (f), 1380 (m), 1366 (f), 1266 (f), 1203 (mf), 1168 (mf), 1135 (m), 1069 (mf), 1041 (mf), 983 (m), 889 (d), 852 (f), 814 (f), 775 (m), 753 (m), 657 (mf), 666 (m), 798 (mf), 647 (d), 579 (d), 555 (f), 526 (d), 472 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ):  $5.55_{\text{ax}}$  (m, 1H,  $\text{C}4\text{H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $5.41_{\text{ec}}$  (m, 2H,  $\text{C}4\text{H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $4.62$  (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=117.50$  Hz,  $\text{BH}$ ),  $2.56_{\text{ec}}$  (m, 6H,  $\text{C}3\text{-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $2.41_{\text{ax}}$  (m, 3H,  $\text{C}3\text{-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $2.28_{\text{ax}}$  (m, 3H,  $\text{C}5\text{-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $2.02_{\text{ec}}$  (m, 6H,  $\text{C}5\text{-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $1.78$  (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ),  $1.08$  (s, 6H,  $\text{Nb-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ):  $151.7_{\text{ax}}$ ,  $150.2_{\text{ec}}$  ( $\text{C}3\text{-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $144.4_{\text{ec}}$ ,  $143.1_{\text{ax}}$  ( $\text{C}5\text{-CH}_3$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $107.1_{\text{ax}}$ ,  $105.7_{\text{ec}}$  ( $\text{C}4\text{H}$ ,  $\text{Tp}^*$ ),  $66.7$

( $\text{NCMe}_3$ ); 46.9 (Nb-*Me*), 15.4<sub>ec</sub>, 14.4<sub>ax</sub> (C3-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*), 31.4 ( $\text{NCMe}_3$ ), 12.5<sub>ax</sub>, 12.4<sub>ec</sub> (C5-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 5 ( $\text{NCMe}_3$ ), -107<sub>ax</sub>, -115<sub>ec</sub> (N2-M), -156<sub>ax</sub>, -155<sub>ec</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{BNb}$  (M= 491.293). C 51.34, H 7.59, N 19.95. Experimental C 51.42, H 7.44, N 19.45 %.

Datos para **31**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3427 (d), 2959 (f), 2923 (f), 2541 (m), 1545 (m), 1448 (m), 1376 (m), 1269 (f), 1206 (f), 1069 (f), 1041 (f), 797 (f), 649 (d), 528 (d), 478 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 5.74<sub>ax</sub> (m, 1H, C4*H*, Tp\*); 5.40<sub>ec</sub> (m, 2H, C4*H*, Tp\*); 4.67 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=128$  Hz, BH); 2.62<sub>ec</sub> (m, 6H, C3-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*); 2.44<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*); 2.22<sub>ax</sub> (m, 3H, C5-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*); 1.97<sub>ec</sub> (m, 6H, C5-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*); 1.77 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ); 0.80 (s, 6H, Ta-*CH*<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 151.9<sub>ax</sub>, 151.4<sub>ec</sub> (C3-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*), 144.7<sub>ec</sub>, 142.7<sub>ax</sub> (C5-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*), 107.6<sub>ax</sub>, 106.3<sub>ec</sub> (C4*H*, Tp\*), 65.3 ( $\text{NCMe}_3$ ), 52.5 (Ta-*CH*<sub>3</sub>), 33.1 ( $\text{NCMe}_3$ ), 15.9<sub>ec</sub>, 14.8<sub>ax</sub> (C3-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*), 12.1<sub>ec</sub>, 12.0<sub>ax</sub> (C5-*CH*<sub>3</sub>, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): -15 ( $\text{NCMe}_3$ ), -112<sub>ax</sub>, -117<sub>ec</sub> (N2-M), -156<sub>ax</sub>, -157<sub>ec</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{BTa}$  (M= 578.335). C 43.54, H 6.44, N 16.92. Experimental C 43.64, H 6.74, N 16.71 %.

### 5.6.16 Síntesis de $[\text{Nb}(\text{Me})(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}_2]$ (Ar=2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (**32**)

En condiciones rigurosamente anhidras, una disolución de **7** (0.012 g, 0.034 mmol) en benceno- $\text{d}_6$  (0.70 mL) fue transferida a un



tubo valvulado de RMN y a continuación, se adicionó en pequeñas proporciones, una disolución 0.58 mM de 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC en benceno-d<sub>6</sub> hasta completar un volumen de 117 μL (0.068 mmol). La reacción fue chequeada por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y transcurridas 12 h, el espectro mostró la presencia de iminoacilo **32** con rendimiento prácticamente cuantitativo.

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 6.97 (m, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC), 2.32, 2.14 (s, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.57 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, Ar-N=C-Me), 0.85 (sa, 3H, NbMe).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 241 (Ar-N=C-Me), 130.1, 128.2, 128.1, 127.8, 125.9 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 68.1 (NCMe<sub>3</sub>), 32.4 (NCMe<sub>3</sub>), 29.1 (Ar-N=C-Me), 26.3, 20.5 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 14.2 (NbMe).

#### 5.6.17 Síntesis de [Nb(CH<sub>2</sub>Ph)(NtBu){C(CH<sub>2</sub>Ph)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}]<sub>2</sub> (**33**, Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

En condiciones rigurosamente anhídras, una disolución de **9** [Nb(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>(NtBu)] (0.05 g, 0.011 mmol) en tolueno (25 mL), se le adiciona 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC (0.030 g, 0.23 mmol) la mezcla se mantiene con agitación durante 8 horas a temperatura ambiente. Después, la disolución se lleva a sequedad, obteniéndose **33** (0.62 g, 0.086 mmol, 78%) como un sólido aceitoso de color naranja.

IR (  $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2965 (f), 1659 (f), 1594 (m), 1494 (f), 1453 (m), 1364 (d), 1376 (d), 1258 (f), 765 (f), 699 (f), 445(f).

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 7.18 (m, 2H, ArH), 7.09 (m, 4H, ArH), 7.02 (m, 6H, ArH), 6.95 (m, 5H, ArH), 6.95 (m, 4H, ArH), 3.74, 3.68

(AB,  $J_{AB} = 15.3$  Hz, 4H, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>-Ph), 3.29 (sa, 2H, Nb-**CH**<sub>2</sub>Ph), 1.96, 1.52 (s, 6H, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.05 (s, 9H, N**CMe**<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 241.7 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-Ph), 153-119.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-**Ph**, Nb-CH<sub>2</sub>-**Ph**), 67.3 (N**CMe**<sub>3</sub>), 43.0 (Nb-**CH**<sub>2</sub>-Ph), 42.7 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>-Ph), 33.5 (N**CMe**<sub>3</sub>), 18.7, 18.3 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 27 (N**CMe**<sub>3</sub>), -99 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>43</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>Nb (M= 699.784). C 73.80, H 6.91 N 6.09. Experimental C 73.64, H 6.68, N 5.75 %.

### 5.6.18 Síntesis de [M(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(N*t*Bu){C(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}<sub>2</sub>] (M=Nb **35**, Ta **36**; Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

En condiciones rigurosamente anhidras, a una disolución de M(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N*t*Bu) (M=Nb **11**, 0.22 g, 0.51 mmol; Ta **12**, 0.24 g, 0.51 mmol) en tolueno (10 mL), fue tratada con 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC (M=Nb 0.13 g, 1.02 mmol; Ta 0.13 g, 1.02 mmol). La mezcla se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Después, la disolución se llevó a sequedad, obteniéndose **35** (0.27 g, 0.43 mmol, 84%) y **36** (0.30 g, 0.41 mmol, 80%) como sólidos microcristalinos de color rojo y blanco, respectivamente.

Datos para **35**.

**IR** (  $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2953 (f), 1574 (f), 1464 (f), 1362 (m), 1245 (f), 1093 (m), 766 (f), 729 (f), 425 (f).

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 6.84 (m, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.49<sub>av</sub> (AB, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 15 Hz, 4H, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 2.06, 1.89 (s, 6H, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.89 (sa, 2H, Nb-**CH**<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 1.37 (s, 9H, N**CMe**<sub>3</sub>), 1.29 (sa, 9H, Nb-CH<sub>2</sub>-C**Me**<sub>3</sub>), 1.11 (s, 18H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-C**Me**<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 243.0 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>); 145.8 (C<sub>ipso</sub>), 129.7 (C<sub>meta</sub>), 128.6 (C<sub>para</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 86.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 83.5 (Nb-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 68.3 (NCMe<sub>3</sub>), 54.8 (Nb-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 51.8 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 36.6 (Nb-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 34.1 (NCMe<sub>3</sub>), 30.2 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 19.0, 19.1 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 24 (NCMe<sub>3</sub>), -92 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>37</sub>H<sub>60</sub>N<sub>3</sub>Nb (M = 639.814) C 69.46, H 9.45, N 6.57. Experimental C 69.43, H 8.73, N 5.93 %.

Datos para **36**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2957 (f), 1660 (d), 1562 (d), 1472 (m), 1365 (f), 1268 (f), 1095 (d), 765 (f), 450 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.94 (m, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.63 (señal ancha, AB, 4H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 2.09, 1.90 (s, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.69 (s, 2H, Ta-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 1.40 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>), 1.26 (s, 9H, Ta-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 1.10 (s, 18H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 259.1 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 146.2 (C<sub>ipso</sub> 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.1-127.5 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 66.8 (NCMe<sub>3</sub>), 60.1 (Ta-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 52.4 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 42.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 38.1 (Ta-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 37 (Ta-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 34.3 (NCMe<sub>3</sub>), 30.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 19.4, 19.2 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6 (NCMe<sub>3</sub>), -86 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>37</sub>H<sub>60</sub>N<sub>3</sub>Ta (M = 727.856). C 61.06, H 8.31, N 5.77. Experimental C 60.90, H 8.32, N 5.45 %.

### 5.6.19 Síntesis de $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{NAr-}\kappa^2\text{C},\text{N}\}_2]$ (M=Nb **37**, Ta **38**; Ar = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

En condiciones rigurosamente anhidras, a una disolución de  $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{N}t\text{Bu})]$  (M=Nb **13**, 0.16 g, 0.37 mmol; Ta **14**, 0.30 g, 0.58 mmol) en tolueno (20 mL) se adiciona 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC (M= Nb 0.10 g, 0.75 mmol; Ta 0.15 g, 1.16 mmol). La mezcla se mantiene con agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Después, la disolución se filtra, se concentra hasta aproximadamente 5 mL y se enfría a -40°C, obteniéndose **37** (0.21 g, 0.30 mmol, 82%) y **38** (0.38 g, 0.49 mmol, 84%) como sólidos aceitosos de color marrón y naranja, respectivamente.

Datos para **37**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2960 (f), 1465 (d), 1573 (f), 1351 (m), 1247 (f), 1106 (m), 842 (f), 764 (f), 440 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 7.01 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.8 Hz, H<sub>para</sub> 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.95 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.8 Hz, H<sub>meta</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.65<sub>av</sub> (AB, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.6 Hz, 4H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 2.27, 1.88 (s, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>), 0.48 (señal ancha, 2H, Nb-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.22 (señal ancha, 9H, Nb-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.08 (s, 18H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 239.9 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>), 130.7 (C<sub>ipso</sub>), 128.4 (C<sub>para</sub>), 128.8 (C<sub>orto</sub>), 125.9 (C<sub>meta</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 69.9 (NCMe<sub>3</sub>), 34.2 (NCMe<sub>3</sub>), 32.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>), 23.0 (Nb-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 19.2 19.1 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.87 (Nb-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.08 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 17 (NCMe<sub>3</sub>), -104 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{34}H_{60}N_3Si_3Nb$  (M= 688.039). C 59.35, H 8.79, N 6.10. Experimental C 59.43, H 9.05, N 5.97 %.

Datos para **38**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $cm^{-1}$ , KBr): 2955 (f), 1563 (f), 1466 (m), 1353 (m), 1248 (f), 1108 (m), 846 (f), 767 (f), 440 (f).

**$^1H$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.96 (m, 6H, 2,6- $Me_2C_6H_3$ ), 2.80<sub>av</sub> (AB,  $^2J_{H-H} = 10.4$  Hz, 4H, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>), 2.29, 1.93 (s, 6H, 2,6- $Me_2C_6H_3$ ), 1.42 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>), 0.26 (s, 2 H, Ta-**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.19 (señal ancha, 27 H, Ta-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 0.08 (s, 18H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 251.7 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 129.5-126.4 (2,6- $Me_2C_6H_3$ ), 67.6 (NCMe<sub>3</sub>), 36.4 (NCMe<sub>3</sub>), 33.9 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 25.3 (Ta-**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 20.3, 20.1 (2,6- $Me_2C_6H_3$ ), 4.30 (Ta-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), -0.08 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**$^1H/^{15}N$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): -1 (NCMe<sub>3</sub>), -99 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{34}H_{60}N_3Si_3Ta$  (M= 776.081). C 52.62, H 7.79, N 5.41. Experimental C 52.47, H 7.67, N 5.28%.

#### 5.6.20 Síntesis de $[M(CH_2CMe_2Ph)(NtBu)\{C(CH_2CMe_2Ph)NAr-\kappa^2C,N\}_2]$ (M=Nb **39**, Ta **40**; Ar=2,6- $Me_2C_6H_3$ ).

En condiciones rigurosamente anhidras, a una disolución de  $[M(CH_2CMe_2Ph)_3NtBu]$  (M=Nb **15**, 0.15 g, 0.26 mmol; Ta **16**, 0.19 g, 0.29 mmol) en tolueno (20mL) se añadió 2,6- $Me_2C_6H_3NC$  (M = Nb 0.071 g, 0.52 mmol; Ta 0.15 g, 1.16 mmol). La mezcla se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Después, la disoluciones se filtró y se concentró hasta aproximadamente 5 mL; al enfriar a  $-40^\circ C$  se obtuvieron **39** (0.17 g, 0.20 mmol, 78%) y **40** (0.20

g, 0.21 mmol, 77%) como unos sólidos aceitosa de color blanco y amarillo, respectivamente.

Datos para **39**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, CsI): 2964 (f), 1577 (m), 1467 (m), 1365 (m), 1243 (f), 763 (f), 698 (f), 456 (f).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 7.50 (m, 2H, Nb-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>**Ph**), 7.18 (m, 2H), 7.12 (m, 4H), 7.05 (m, 4H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>**Ph**), 6.98 (m, 3H, Nb-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>**Ph**), 6.95 (m, 4H), 6.90 (m, 2H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.87<sub>av</sub> (AB, señal ancha, 4H, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 2.02 (señal ancha, 2H, Nb-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.95, 1.70 (s, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.66 (sa, 6H, Nb-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.62, 1.60 (señal ancha, 6H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.35 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 242.5 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 149-125.5 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>**Ph**, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 67.8 (NCMe<sub>3</sub>), 56.2 (Nb-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 51.6 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 46.7 (Nb-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 39.9 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 36.9 (Nb-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 34.2 (NCMe<sub>3</sub>), 29.9 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 18.8, 18.7 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 27 (NCMe<sub>3</sub>), -90 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>N<sub>3</sub>Nb (M= 826.027). C 75.61, H 8.05, N 5.09. Experimental C 75.60, H 7.98, N 4.93 %.

Datos para **40**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2963 (f), 1576 (m), 1460 (m), 1377 (f), 1268 (f), 764 (f), 698 (f), 450 (f).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 7.48 (m, 2H<sub>meta</sub>, Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 7.16 (m, 2H), 7.12 (m, 4H), 7.04 (m, 4H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>**Ph**), 6.98 (m, 4H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.94 (m, 3H, Ta-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>**Ph**), 6.89 (m, 2H, 2,6-

Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.98 (señal ancha AB, 4H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.90, 1.72 (s, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.83 (señal ancha, 2H, Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.68 (señal ancha, 6H, Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.60 (sa, 12H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 1.40 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 257.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 128.9-125.4 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph; Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph; Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 67.1 (NCMe<sub>3</sub>), 61.6 (Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 51.9 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 42.0 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 39.2 (Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 34 (NCMe<sub>3</sub>), 33.5 (Ta-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 29.4 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 18.8, 18.7 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 6 (NCMe<sub>3</sub>), -85 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>N<sub>3</sub>Ta (M= 914.069). C 68.33, H 7.28, N 4.59. Experimental C 68.17, H 7.34, N 4.39 %.

#### 5.6.21 Síntesis de [Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)(N*t*Bu){C(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)NAr-κ<sup>2</sup>C,N}]<sub>2</sub> (**41**, Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Una disolución de [Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N*t*Bu)] (**17**, 0.18 g, 0.41 mmol) en tolueno (20 mL) fue tratada con ArNC (0.12 g, 0.82 mmol), en condiciones rigurosamente anhidras. La mezcla se mantuvo con agitación durante 12 h. La disolución se filtra, se concentra hasta unos 5 mL y se enfría a -40°C, obteniéndose **41** (0.24 g, 80%) como un sólido microcristalino de color granate.

IR (ν̄ cm<sup>-1</sup>, KBr): 2963(f), 1590(f), 1467(f), 1353(f), 1260(mf), 1091(m), 764(d).

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 6.93 (m, 6H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 4.18<sub>av</sub> (m, 4H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 3.30 (señal ancha, 4H, Ta-

$\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 3.34, 3.22 (AB, 4H,  $^2J_{\text{H-H}} = 15.7$  Hz, Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 2.14 (s, 6H), 1.73 (s, 6H, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.05 (s, 3H, Ta- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 1.92 (t, 6H,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.27$  Hz, Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 1.32 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 254.4 (Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 156.4 (Ta $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 141 (Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 153.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 141 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ), 129.2, 128.1 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 122.2, 121.6 ( $\text{C}_{\text{orto}}$ , Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 114.1 (Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 66.5 ( $\text{NCMe}_3$ ), 45.7 (Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 34.3 ( $\text{NCMe}_3$ ), 26.9 (Ta $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 23.7 (Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), 18.7, 18.3 (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), no observada (Ta $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 6 ( $\text{NCMe}_3$ ), -91 (Ar-N=C- $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{Ta}$  ( $M=679.727$ ). C 60.08, H 7.12, N 6.18. Experimental C 59.88, H 6.78, N 6.24%.

### 5.6.22 Síntesis de $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMeCH}_2)_2(\text{NtBu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{CMeCH}_2)\text{NAr-}\kappa^2\text{C}_2\text{N}\}$ (**42**, Ar=2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )

En condiciones rigurosamente anhidras, un tubo valvulado de RMN (5 mm) se carga con una disolución de **17** (0.012 g, 0.028 mmol) en benceno- $\text{d}_6$  (0.75 mL) y a continuación, se adiciona en pequeños volúmenes, una disolución 1.01 mM de 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$  en benceno- $\text{d}_6$ , hasta alcanzar 35  $\mu\text{L}$  (0.028 mmol). La reacción se chequea por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y transcurrida 1 hora, en el espectro se detecta la presencia de una mezcla de tres especies: un nuevo complejo de monoinserción  $[\text{TaR}_2(\text{NtBu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr-}\kappa^2\text{C}_2\text{N}\}]$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ; Ar=2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  **42**), el producto de bisinserción **41** y una pequeña cantidad de producto de partida **17** sin reaccionar.



La formación del derivado **42** fue confirmada por espectroscopia de RMN. Sin embargo, todos los intentos realizados para obtener a escala preparativa el complejo **42** como producto unitario, fueron infructuosos.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.90 (m, 3H, *Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 4.60 (señal ancha, 2H, *Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 3.20 (señal ancha, 2H, *Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 3.18 [señal ancha, 8H, Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.04 [s, 6H, Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.99 (s, 3H, *Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 1.74 (s, 6H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.11 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 252.6 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 150.9 [Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 142, 128.2, 124.4 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 141.8 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 114.8 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 77.1 (Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 68 (NCMe<sub>3</sub>), 46.7 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 32.8 (NCMe<sub>3</sub>), 26.3 (Ta(CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>), 19.6 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 9 (NCMe<sub>3</sub>), -98 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>).

### 5.6.23 Síntesis de [MTp\*Cl(NtBu){C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb **43**, Ta **44**; Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

En condiciones rigurosamente anhidras, se mezclan en un schlenk [MTp\*Cl(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(NtBu)] (M=Nb **18**, 0.19 g, 0.36 mmol; Ta **19**, 0.05 g, 0.081 mmol) y ArNC (M = Nb 0.047 g, 0.36 mmol; Ta 0.01 g, 0.081 mmol) y se añaden 15 mL de benceno. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas, se concentra hasta unos 5 mL y se enfría a -40°C, obteniéndose **43** (0.21 g, 0.32 mmol, 87%) y **44** (0.045

g, 0.21 mmol, 75%) como sólidos microcristalinos de color rojo y naranja, respectivamente.

Datos para **43**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3447 (m), 2969 (f), 2923 (f), 2531 (d), 1648 (m), 1547 (f), 1450 (f), 1416 (f), 1370 (m), 1232 (f), 1209 (f), 1072 (m), 1040 (m), 814 (f), 783 (m), 773 (m), 696 (d), 648 (d), 563 (d), 546 (md), 467 (md).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 6.80 (m, 1H), 6.62 (m, 2H, *Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.63<sub>ec1</sub>, 5.50<sub>ec2</sub>, 5.36<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.70 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=131 Hz, **BH**), 3.31, 3.03, 1.64 (ABX<sub>3</sub>, J<sub>AB</sub>= 16.2 Hz, J<sub>AX3</sub> = 7.2 Hz, *Ar*-N=C-**CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>**), 3.21<sub>ec1</sub>, 2.28<sub>ax</sub>, 1.99<sub>ec2</sub> (m, 3H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.15<sub>ec2</sub>, 2.15<sub>ax</sub>, 2.09<sub>ec1</sub> (m, 3H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.04, 0.8 (s, 3H, 2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 1.38 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 236.8 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 152.6<sub>ec1</sub>, 151.4<sub>ec2</sub>, 151.0<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 144.6<sub>ec2</sub>, 143.2<sub>ec1</sub>, 142.7<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 142.6 (C<sub>ipso</sub>) 134.3, 129.5 (C<sub>orto</sub>), 128.4, 128.1 (C<sub>meta</sub>), 126.1 (C<sub>para</sub>, 2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 107.3<sub>ec1</sub>, 106.8<sub>ec2</sub>, 106.5<sub>ax</sub> (**C4H**, Tp\*), 67.4 (**NCMe<sub>3</sub>**), 33.9 (**NCMe<sub>3</sub>**), 29.1 (*Ar*-N=C-**CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>**), 18.3<sub>ec1</sub>, 14.5<sub>ax</sub>, 14.5<sub>ec2</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 19.8, 15.6 (2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 13.1<sub>ax</sub>, 12.9<sub>ec2</sub>, 12.6<sub>ec1</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 10.2 (*Ar*-N=C-**CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>**).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 35 (**NCMe<sub>3</sub>**), -111<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (**N2-M**), -137 (*Ar*N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), -156<sub>ax</sub>, -156<sub>ec2</sub>, -158<sub>ec1</sub> (**NI-B**).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>N<sub>8</sub>BClNb (M=657.396). C 54.81, H 6.90, N 17.12. Experimental C 54.65, H 6.74, N 16.89%.

Datos para **44**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3421 (m), 2969 (m), 2924 (m), 2551 (m), 1619 (m), 1547 (f), 1451 (f), 1416 (m), 1370 (m), 1253(f), 1210 (f), 1072 (m), 1041 (m), 851 (m), 783 (m), 696 (d), 648 (d), 544 (d), 469 (md).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 6.81 (m, 1H), 6.62 (m, 2H, *Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.61<sub>ec1</sub>, 5.47<sub>ec2</sub>, 5.39<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.60 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=126 Hz, **BH**), 2.12<sub>ax</sub>, 2.10<sub>ec2</sub>, 2.03<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 3.37, 2.92, 1.71 (ABX<sub>3</sub>, J<sub>AB</sub>= 16.4 Hz, J<sub>AX3</sub> = J<sub>BX3</sub> 7.0 Hz, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 3.21<sub>ec1</sub>, 2.33<sub>ax</sub>, 2.08<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.11, 0.70 (s, 3H, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.42 (s, 9H, N**CMe**<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 253.8 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 153.3<sub>ec1</sub>, 152.2<sub>ec2</sub>, 150.7<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 144.6<sub>ec2</sub>, 143.1<sub>ec1</sub>, 142.7<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 143.9 (C<sub>ipso</sub>) 133.7, 129.7 (C<sub>orto</sub>), 128.1, 127.8 (C<sub>meta</sub>), 125.9 (C<sub>para</sub>, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 107.6<sub>ec2</sub>, 107.3<sub>ax</sub>, 107.1<sub>ec1</sub>, (**C4H**, Tp\*), 65.7 (N**CMe**<sub>3</sub>), 33.3 (N**CMe**<sub>3</sub>), 30.1 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 19.5, 15.2 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.6<sub>ec1</sub>, 16.2<sub>ec2</sub>, 15.3<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 13.0<sub>ax</sub>, 12.8<sub>ec1</sub>, 12.6<sub>ec2</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 10.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 4 (N**CMe**<sub>3</sub>), -113<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -128<sub>ec2</sub> (N2-M), -125 (ArN=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -158<sub>ec1</sub> (N1-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>N<sub>8</sub>BClTa (M=745.438). C 48.33, H 6.09, N 15.10. Experimental C 48.05, H 5.84, N 15.20%.

#### 5.6.24 Síntesis de [MTp\*Cl(N*t*Bu){C(CH<sub>2</sub>Ph)NAr- $\kappa^2$ C,N}](M=Nb **45**, Ta **46**; Ar= 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Estos complejos se prepararan siguiendo el procedimiento similar al utilizado para sintetizar **43-44**, partiendo de [MTp\*(CH<sub>2</sub>Ph)Cl(N*t*Bu)] (M = Nb **20**, 0.10 g, 0.17 mmol; Ta **21**, 0.20g, 0.30 mmol) y ArNC (M= Nb 0.022 g, 0.17 mmol; Ta 0.038g,

0.30 mmol) obteniéndose **45** (0.10 g, 0.16 mmol, 94%) y **46** (0.17 g, 0.21 mmol, 72%) como sólidos microcristalinos de color granate y naranja, respectivamente.

Datos para **45**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3427 (f), 2966 (f), 2921 (f), 2528 (m), 1630 (m), 1544 (f), 1449 (f), 1415 (f), 1370 (m), 1229 (f), 1210 (f), 1072 (f), 1042 (f), 812 (m), 772 (m), 697 (m), 546 (d), 499 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 8.14 (m, 2H<sub>orto</sub>), 7.30 (m, 2H<sub>meta</sub>), 7.11 (m, 1H<sub>para</sub>, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 6.80 (m, 1H<sub>meta</sub>), 6.60 (m, 1H<sub>meta</sub>), 7.10 (m, 1H<sub>para</sub>, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 5.65<sub>ec1</sub>, 5.48<sub>ec2</sub>, 5.40<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.80, 4.10 (AB, J<sub>AB</sub> = 15.3 Hz, 2H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 4.70 (q, 1H, J<sub>BH</sub> = 109 Hz, BH), 3.20<sub>ec1</sub>, 2.33<sub>ax</sub>, 1.99<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.17<sub>ax</sub>, 2.15<sub>ec2</sub>, 2.09<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.85, 0.80 (s, 3H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9H, NCM<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 233.8 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 152.7<sub>ec2</sub>, 151.6<sub>ec2</sub>, 151.1<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 144.8<sub>ec2</sub>, 143.3<sub>ec1</sub>, 142.7<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 142.8 (C<sub>ipso</sub>), 133.9, 131.3 (C<sub>orto</sub>), 128.1, 128.2 (C<sub>meta</sub>), 126.7 (C<sub>para</sub>) (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.9-126.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 107.3<sub>ec1</sub>, 106.9<sub>ax</sub>, 106.8<sub>ec2</sub> (**C4H**, Tp\*), 68.2 (NCMe<sub>3</sub>), 41.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 31.5 (NCMe<sub>3</sub>), 20.5, 15.5 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.3<sub>ec1</sub>, 15.8<sub>ec2</sub>, 15.2<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 13.2<sub>ec1</sub>, 12.9<sub>ec2</sub>, 12.6<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 38 (NCMe<sub>3</sub>), -111<sub>ax</sub>, -118<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (N2-M), -130 (ArN=C-CH<sub>2</sub>-Ph), -156<sub>ec1</sub>, -156<sub>ax</sub>, -157<sub>ec2</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>35</sub>H<sub>47</sub>N<sub>8</sub>BCINb (M=719.466). C 58.43, H 6.58, N 15.64. Experimental C 58.50, H 6.29, N 15.27%.

Datos para **46**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3415 (m), 2963 (f), 2919 (f), 2547 (m), 1611 (m), 1546 (f), 1448 (f), 1415 (f), 1369 (m), 1252 (f), 1209 (f), 1068 (f), 1042 (f), 814 (m), 774 (m), 694 (m), 676 (m), 546 (d), 462 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 8.22 (m, 2H<sub>orto</sub>), 7.36 (m, 2H<sub>meta</sub>), 6.83 (m, 1H<sub>para</sub>) (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>*Ph*), 7.1 (m, 1H<sub>para</sub>), 6.82 (m, 1H<sub>meta</sub>), 6.64 (m, 1H<sub>meta</sub>) (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 5.62<sub>ec2</sub>, 5.47<sub>ec1</sub>, 5.40<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.59, 4.25 (AB, J<sub>AB</sub> = 15.5 Hz, 2H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 4.40 (q, 1H, J<sub>B-H</sub> = 127 Hz, **BH**), 3.24<sub>ec1</sub>, 2.36<sub>ax</sub>, 2.08<sub>ec2</sub> (m, 3H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.14<sub>ax</sub>, 2.10<sub>ec2</sub>, 2.04<sub>ec1</sub> (m, 3H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.96, 0.8 (s, 3H, 2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 1.36 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 249.9 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 153.3<sub>ec1</sub>, 152.3<sub>ec2</sub>, 152.0<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>** Tp\*), 144.6<sub>ec2</sub>, 142.9<sub>ec1</sub>, 142.8<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 143.4 (C<sub>ipso</sub>), 133.7, 131.2 (C<sub>orto</sub>), 128.2, 128.4 (C<sub>meta</sub>), 126.6 (C<sub>para</sub>, 2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 131.3-126.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>*Ph*), 107.6<sub>ec1</sub>, 107.4<sub>ax</sub>, 107.1<sub>ec2</sub> (**C4H**, Tp\*), 65.8 (**NCMe<sub>3</sub>**), 42.4 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Ph), 33.0 (**NCMe<sub>3</sub>**), 20.7, 15.8 (2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 18.6<sub>ec1</sub>, 16.3<sub>ec2</sub>, 15.9<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 13.0<sub>ec1</sub>, 12.8<sub>ec2</sub>, 12.5<sub>ax</sub> (**C5CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 6 (**NCMe<sub>3</sub>**), -113<sub>ax</sub>, -118<sub>ec1</sub>, -128<sub>ec2</sub> (**N2-M**), -117 (ArN=C-CH<sub>2</sub>-Ph), -157<sub>ax</sub>, 157<sub>ec1</sub>, -158<sub>ec2</sub> (**NI-B**).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>35</sub>H<sub>47</sub>N<sub>8</sub>BClTa (M=807.508). C 52.06, H 5.87, N 13.94. Experimental C 52.22, H 5.82, N 12.87%.

### 5.6.25 Síntesis de [MTp\*Cl(N*t*Bu){C(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb **47**, Ta **48**; Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Estos complejos se prepararon siguiendo un procedimiento similar al utilizado para sintetizar **43-44**, partiendo de [MTp\*Cl(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(N*t*Bu)] (M=Nb **22**, 0.20 g, 0.35 mmol; Ta **23**, 0.13 g, 0.20 mmol) y ArNC (M=Nb 0.046 g, 0.35 mmol; Ta 0.026 g,

0.20 mmol). Los complejos **47** (0.21 g, 0.30 mmol, 85%) y **48** (0.12 g, 0.15 mmol, 77%) se aislaron como sólidos microcristalinos de color rojo y naranja, respectivamente.

Datos para **47**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3434 (m), 2952 (f), 2927 (f), 2552 (m), 1612 (m), 1548 (f), 1449 (f), 1415 (f), 1368 (m), 1227 (f), 1211 (f), 1070 (f), 1038 (f), 816 (m), 775 (m), 690 (m), 488 (m), 570 (d), 468 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 6.85 (m, 1H), 6.82 (m, 1H), 6.61 (m, 1H) (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 5.60<sub>ec1</sub>, 5.47<sub>ec2</sub>, 5.38<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.40 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=104 Hz, **BH**), 3.22<sub>ec1</sub>, 2.39<sub>ax</sub>, 2.08<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.92, 2.56 (AB, J<sub>AB</sub> = 17.6 Hz, 2H, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 2.14<sub>ax</sub>, 2.10<sub>ec1</sub>, 2.09<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.16, 0.74 (s, 3H, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.64 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 1.42 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 235.7 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 152.5<sub>ec1</sub>, 151.6<sub>ec2</sub>, 151.1<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 143.1 (C<sub>ipso</sub>), 133.5, 131.4 (C<sub>orto</sub>), 128.6, 128.2 (C<sub>meta</sub>), 126.2 (C<sub>para</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.7<sub>ec2</sub>, 142.9<sub>ec1</sub>, 142.8<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 107.4<sub>ec2</sub>, 106.8<sub>ax</sub>, 106.7<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 68.3 (NCMe<sub>3</sub>), 50.2 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 50.0 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 31.8 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 31.4 (NCMe<sub>3</sub>), 20.7, 15.6 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.4<sub>ec2</sub>, 16.3<sub>ax</sub>, 16.3<sub>ec1</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 13.0<sub>ec1</sub>, 12.8<sub>ec2</sub>, 12.5<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 37 (NCMe<sub>3</sub>), -112<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (N2-M), -123 (ArN=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>3</sub>), 156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>N<sub>8</sub>BCINb (M=699.477). C 56.66, H 7.35, N 16.03. Experimental C 56.04, H 7.31, N 15.98%.

Datos para **48**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3424 (m), 2952 (f), 2927 (f), 2538 (m), 1612 (m), 1548 (f), 1449 (f), 1417 (f), 1368 (m), 1225 (f), 1211 (f), 1070 (f), 1038 (f), 816 (m), 775 (m), 690 (m), 648 (m), 570 (d), 466 (d).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 6.99 (m, 1H), 6.80 (m, 1H), 6.60 (m, 1H), (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 5.58<sub>ec1</sub>, 5.44<sub>ec2</sub>, 5.44<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.58 (sa, 1H, **BH**), 3.22<sub>ec1</sub>, 2.42<sub>ax</sub>, 2.17<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 3.11, 2.38 (AB, J<sub>AB</sub> = 17.4 Hz, 2H, *Ar*-N=C-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 2.22, 0.74 (s, 3H, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.14<sub>ax</sub>, 2.09<sub>ec1</sub>, 2.00<sub>ec2</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.63 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 1.48 (s, 9H, NCM**e**<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 251.4 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 153.1<sub>ec2</sub>, 152.3<sub>ec1</sub>, 151.6<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 144.6<sub>ec2</sub>, 142.9<sub>ec1</sub>, 142.6<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 143.4 (C<sub>ipso</sub>), 133.4, 130 (C<sub>orto</sub>), 128.3, 128.1 (C<sub>meta</sub>), 126.1 (C<sub>para</sub>, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 107.6<sub>ec1</sub>, 107.2<sub>ec2</sub>, 107.1<sub>ax</sub> (**C4H**, Tp\*), 66.0 (NCMe<sub>3</sub>), 50.9 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 50.8 (*Ar*-N=C-**CH**<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 32.9 (NCMe<sub>3</sub>), 31.6 (*Ar*-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 21.2, 15.6 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.8<sub>ec1</sub>, 16.7<sub>ax</sub>, 15.6<sub>ec2</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 13.1<sub>ec1</sub>, 12.9<sub>ec2</sub>, 12.5<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 5 (NCMe<sub>3</sub>), -112 (*Ar*N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), -113<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (N2-M), -157<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -158<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>N<sub>8</sub>BCITa (M=787.519). C 50.33, H 6.53, N 14.29. Experimental C 49.93, H 6.48, N 14.39%.

#### 5.6.26 Síntesis de [MTp\*Cl(NtBu){C(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)N*Ar*-κ<sup>2</sup>C,N}] (M=Nb **49**, Ta **50**; *Ar*=2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Estos complejos se prepararan siguiendo el procedimiento similar al utilizado para sintetizar **43-44**, partiendo de [MTp\*(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl(NtBu)] (M=Nb **24**, 0.11 g, 0.18 mmol; Ta **25**, 0.20 g, 0.30 mmol) y *Ar*NC (M = Nb 0.024 g 0.19 mmol; Ta 0.039 g,

0.30 mmol), obteniéndose **49** (0.09 g, 0.09 mmol, 50%) y **50** (0.21 g, 0.26 mmol, 85%) como sólidos microcristalinos de color naranja.

Datos para **49**.

**IR** ( $\nu$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3424 (m), 2959 (f), 2925 (f), 2546 (m), 1619 (m), 1547 (f), 1449 (f), 1416 (f), 1369 (m), 1225 (f), 1208 (f), 1070 (m), 1038 (m), 851 (f), 817 (m), 773 (m), 693 (d), 647 (d), 576 (d), 466 (md).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 6.89 (m, 1H), 6.80 (m, 1H), 6.60 (m, 1H), (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 5.63<sub>ec1</sub>, 5.54<sub>ec2</sub>, 5.37<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.68 (q, 1H, J<sub>B-H</sub> = 107.8 Hz, **BH**), 3.23<sub>ec1</sub>, 2.40<sub>ax</sub>, 2.06<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.79, 2.61 (AB, J<sub>AB</sub> = 14.2 Hz, 2H, Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 2.16<sub>ec2</sub>, 2.16<sub>ax</sub>, 2.08<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.12, 0.78 (s, 3H, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.38 (s, 9H, N**CMe**<sub>3</sub>), 0.49 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Si**Me**<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 233.8 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 152.9<sub>ec1</sub>, 151.6<sub>ec2</sub>, 151.2<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 144.7<sub>ec1</sub>, 143.2<sub>ec2</sub>, 142.8<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 143.5 (C<sub>ipso</sub>), 133.9, 130.1 (C<sub>orto</sub>), 128.3, 127.5 (C<sub>meta</sub>), 126.1 (C<sub>para</sub>, 2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 107.4<sub>ec2</sub>, 106.9<sub>ax</sub>, 106.8<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 67.8 (N**CMe**<sub>3</sub>), 31.7 (N**CMe**<sub>3</sub>), 26.8 (Ar-N=C-**CH**<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 20.1, 15.7 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.5<sub>ec1</sub>, 16.4<sub>ax</sub>, 16.1<sub>ec2</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 13.2<sub>ec2</sub>, 13.1<sub>ec1</sub>, 12.6<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.69 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>Si**Me**<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 35 (N**CMe**<sub>3</sub>), -111<sub>ax</sub>, -118<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (N2-M), -134 (ArN=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), -156<sub>ax</sub>, -156<sub>ec1</sub>, -158<sub>ec2</sub> (N1-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>N<sub>8</sub>BClSiNb (M= 715.057) .C 53.75, H 7.19, N 15.67. Experimental C 53.71, H 6.90, N 14.54 %.

Datos para **50**.

**IR** ( $\nu$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3431 (m), 2958 (f), 2922 (f), 2551 (m), 1598 (m), 1547 (f), 1450 (f), 1416 (f), 1369 (m), 1250 (f), 1211 (f), 1070 (m), 1040 (m), 851 (f), 777 (m), 691 (d), 647 (d), 562 (d), 466 (md).



$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.90 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 6.64 (m, 1H *Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>*), 5.60<sub>ax</sub>, 5.51<sub>ec2</sub>, 5.40<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.50 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=130$  Hz, **BH**), 3.23<sub>ec1</sub>, 2.46<sub>ax</sub>, 2.15<sub>ec1</sub> (m, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.70<sub>av</sub> (AB,  $J_{\text{AB}} = 14.6$  Hz, 2H, *Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>*), 2.17, 0.73 (s, 3H, 2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 2.13<sub>ax</sub>, 2.11<sub>ec2</sub>, 2.01<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.46 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**), 0.53 (*Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 249.1 (*Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>*), 153.4<sub>ec1</sub>, 152.5<sub>ec2</sub>, 152.1<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 144.5<sub>ec2</sub>, 143.1<sub>ec1</sub>, 142.9<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 144.3 ( $C_{\text{ipso}}$ ) 133.7, 131.5 ( $C_{\text{orto}}$ ), 128.9, 128.4 ( $C_{\text{meta}}$ ), 126.6 ( $C_{\text{para}}$ , 2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 107.6<sub>ec1</sub>, 107.4<sub>ax</sub>, 107.2<sub>ec2</sub> (**C4H**, Tp\*), 65.9 (**NCMe<sub>3</sub>**), 33.2 (**NCMe<sub>3</sub>**), 28.6 (*Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>*), 20.2, 15.6 (2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**), 18.9<sub>ec1</sub>, 16.8<sub>ec2</sub>, 16.5<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 13.0<sub>ec1</sub>, 12.9<sub>ec2</sub>, 12.6<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.49 (*Ar-N=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N NMR}$  ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 3 (**NCMe<sub>3</sub>**), -113<sub>ax</sub>, -118<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (**N2-M**), -120 (*ArN=C-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>*), -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub> (**NI-B**).

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{N}_8\text{BClSiTa}$  ( $M=803.594$ ). C 47.83, H 6.40, N 14.00. Experimental C 47.58, H 6.35, N 13.76%.

### 5.6.27 Síntesis de $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})\text{NAr-}\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$ ( $M=\text{Nb}$ **51**, Ta **52**; Ar=2,6-**Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>**).

Estos complejos se prepararon siguiendo el procedimiento descrito para sintetizar **43-44**, partiendo de  $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $M=\text{Nb}$  **26**, 0.12 g, 0.19 mmol; Ta **27**, 0.04 g, 0.057 mmol) y  $\text{ArNC}$  ( $M=\text{Nb}$  0.025 g, 0.19 mmol; Ta 0.007 g, 0.056 mmol). Los iminoacilos **51** (0.14 g, 0.16 mmol, 83%) y **52** (0.042 g, 0.21 mmol, 88%) se obtienen como sólidos microcristalinos de color naranja.

Datos para **51**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3448 (m), 2964 (f), 2922 (f), 2550 (d), 1611(m), 1546 (f), 1448 (f), 1415 (f), 1368 (m), 1225 (f), 1211 (f), 1069 (m), 1039 (m), 816 (f), 782 (m), 698 (m), 648 (d), 570 (d), 543 (md), 466 (md).

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 7.41 (m, 2H<sub>orto</sub>), 7.0 (m, 2H<sub>meta</sub>), 6.7 (m, 1H<sub>para</sub>, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>Ph), 7.1 H<sub>para</sub>, 6.7 H<sub>meta</sub>, 6.6 H<sub>meta</sub> (m, 1H, Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 5.62<sub>ec1</sub>, 5.45<sub>ec2</sub>, 5.40<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.66 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=119 Hz, **BH**), 3.37, 2.97 (AB, J<sub>AB</sub> = 18 Hz, 2H, Ar-N=C-**CH<sub>2</sub>**CMe<sub>2</sub>Ph), 3.25<sub>ec1</sub>, 2.42<sub>ax</sub>, 2.06<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.50, 2.23 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 2.18<sub>ax</sub>, 2.13<sub>ec1</sub>, 2.06<sub>ec2</sub> (m, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.11, 0.72 (s, 3H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.45 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 234 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 152.9-125.4 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 152.0<sub>ec1</sub>, 150.9<sub>ec2</sub>, 150.6<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 144.1<sub>ec2</sub>, 142.5<sub>ec1</sub>, 142.3<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 142.4 (C<sub>ipso</sub>), 133.5, 129.2 (C<sub>orto</sub>), 128.1, 127.9 (C<sub>meta</sub>), 126.4 (C<sub>para</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 107.4<sub>ec1</sub>, 106.8<sub>ec2</sub>, 106.8<sub>ax</sub> (**C4H**, Tp\*), 67.8 (NCMe<sub>3</sub>), 50.7 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 38.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 31.4 (NCMe<sub>3</sub>), 30.7, 28.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 18.4<sub>ec1</sub>, 16.3<sub>ec1</sub>, 16.2<sub>ax</sub> (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 20.7, 15.2 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 13.2<sub>ec1</sub>, 13.0<sub>ec2</sub>, 12.6<sub>ax</sub> (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

**<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR** ( $\delta$ , benceno-d<sub>6</sub>): 37 (NCMe<sub>3</sub>), -112<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -128<sub>ec2</sub> (NI-M), -121 (ArN=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), -157<sub>ec2</sub>, 157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>53</sub>N<sub>8</sub>BClNb (M=761.546). C 59.93, H 7.02, N 14.82. Experimental C 59.88, H 7.19, N 14.15%.

Datos para **52**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3444 (m), 2962 (f), 2923 (f), 2552 (d), 1582 (m), 1548 (f), 1449 (f), 1415 f, 1368 (m), 1252 (f), 1213 (f), 1070 (m),

1040 (m), 818 (m), 782 (f), 698 (m), 648 (d), 558 (d), 537 (md), 462 (md).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 7.41 (m,  $2\text{H}_{\text{orto}}$ ), 7.0 (m,  $2\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.7 (m,  $1\text{H}_{\text{para}}$ , Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 7.1  $\text{H}_{\text{para}}$ , 6.7  $\text{H}_{\text{meta}}$ , 6.5  $\text{H}_{\text{meta}}$  (m,  $1\text{H}$ , Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 5.60<sub>ec1</sub> 5.43<sub>ec2</sub>, 5.42<sub>ax</sub> (m,  $1\text{H}$ , C4H, Tp\*), 4.63 (q,  $1\text{H}$ ,  $J_{\text{B-H}}=119$  Hz, BH), 3.54, 2.90 (AB,  $J_{\text{AB}} = 18$  Hz,  $2\text{H}$ , Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 3.25<sub>ec1</sub>, 2.43<sub>ax</sub>, 2.15<sub>ec2</sub> (m,  $3\text{H}$ , C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.50, 2.21 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 2.15<sub>ax</sub>, 2.09<sub>ec2</sub>, 2.01<sub>ec1</sub> (m,  $3\text{H}$ , C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.11, 0.72 (s,  $3\text{H}$ , 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.52 (s,  $9\text{H}$ , NCMe<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 249.7 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 152.9<sub>ec1</sub>, 152.1<sub>ec2</sub>, 152.1<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub> Tp\*), 152.6-125.6 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 143.7 (C<sub>ipso</sub>), 132.8, 129.7 (C<sub>orto</sub>), 128.7, 127.9 (C<sub>meta</sub>), 126.5 (C<sub>para</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 143.5<sub>ax</sub>, 143.5<sub>ec2</sub>, 142.6<sub>ec1</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 107.4<sub>ec1</sub>, 106.9<sub>ec2</sub>, 106.9<sub>ax</sub> (C4H, Tp\*), 66.2 (NCMe<sub>3</sub>), 51.4 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 39.5 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), 32.6 (NCMe<sub>3</sub>), 30.9, 28.3 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>Ph), 20.7, 15.2 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.5<sub>ec1</sub>, 16.4<sub>ec2</sub>, 16.3<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 12.8<sub>ec1</sub>, 12.6<sub>ec2</sub>, 12.3<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 5 (NCMe<sub>3</sub>), -111 (Ar-N=C-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph), -113<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -129<sub>ec2</sub> (N2-M), -157<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub> (N1-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>53</sub>N<sub>8</sub>BClTa (M=849.59). C 53.72, H 6.29, N 13.25. Experimental C 53.81, H 6.18, N 13.55%.

### 5.6.28 Síntesis de [MTp\*Cl(NtBu){C(Me)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb 53; Ta 54)

En un tubo valvulado, procedente de la reacción entre **5** y **30**, que contiene una mezcla de los compuestos [NbTp\*ClMe(NtBu)] **28** (88%) y [NbTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] **4** (10%) en benceno- $d_6$  (0.70 mL), se

adiciona en condiciones rigurosamente anhidras, una disolución 1.43 mM de ArNC en benzene- $d_6$  (11  $\mu$ L, 0.16 mmol). La reacción fue monitorizada por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ , observándose la inmediata formación de **53**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.84  $\text{H}_{\text{meta}}$ , 6.62  $\text{H}_{\text{para}}$ , 6.80  $\text{H}_{\text{meta}}$  (m, 1H,  $\text{MeC=NAr}$ ), 5.64 $_{\text{ec1}}$ , 5.51 $_{\text{ec2}}$ , 5.35 $_{\text{ax}}$  (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 3.21 $_{\text{ec1}}$ , 2.19 $_{\text{ax}}$ , 2.01 $_{\text{ec2}}$  (s, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.78 ( $\text{MeC=NAr}$ ), 2.15 $_{\text{ec2}}$ , 2.14 $_{\text{ax}}$ , 2.09 $_{\text{ec1}}$  (s, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.98, 0.75 (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.37 (s, 9H,  $\text{NCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 234.1 ( $\text{Ar-N=C-CH}_3$ ), 152.9 $_{\text{ec1}}$ , 151.5 $_{\text{ec2}}$ , 151.2 $_{\text{ax}}$  (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 144.7 $_{\text{ec2}}$ , 143.4 $_{\text{ec1}}$ , 142.6 $_{\text{ax}}$  (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 142.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.4, 130.8 ( $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 129.7, 128.9 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ,  $\text{MeC=NAr}$ ), 107.4 $_{\text{ec1}}$ , 107.1 $_{\text{ec2}}$ , 106.8 $_{\text{ax}}$  (**C4H**, Tp\*), 67.4 ( $\text{NCMe}_3$ ), 31.8 ( $\text{NCMe}_3$ ), 21.6 ( $\text{MeC=NAr}$ ), 19.6, 15.9 (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 17.9 $_{\text{ec1}}$ , 15.4 $_{\text{ec2}}$ , 14.5 $_{\text{ax}}$  (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 12.9 $_{\text{ec1}}$ , 12.7 $_{\text{ec2}}$ , 12.6 $_{\text{ax}}$  (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 35 ( $\text{NCMe}_3$ ), -111 $_{\text{ax}}$ , -117  $_{\text{ec1}}$ , -128 $_{\text{ec2}}$  (**N2-M**), -135 ( $\text{ArN=C-CH}_3$ ), -156 $_{\text{ec2}}$ , -158 $_{\text{ax}}$ , -158 $_{\text{ec1}}$  (**NI-B**).

#### M=Ta **54**

En un tubo valvulado, procedente de la reacción entre **6** y **31**, que contiene una mezcla de  $[\text{TaTp}^*\text{ClMe}(\text{N}t\text{Bu})]$  **29** (71%),  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  **6** (23%) y  $[\text{TaTp}^*\text{Me}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  **31** (6%) en benceno- $d_6$  (0.70 mL), se adiciona en condiciones rigurosamente anhidras, una disolución 1.43 mM de ArNC en benceno- $d_6$  (11  $\mu$ L, 0.16 mmol). La reacción fue monitorizada por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  hasta la total y rápida formación de **54**.

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.74  $\text{H}_{\text{meta}}$ , 6.71  $\text{H}_{\text{meta}}$ , 6.68  $\text{H}_{\text{para}}$  (m, 1H, (MeC=NAr), 5.61<sub>ec1</sub>, 5.47<sub>ec2</sub>, 5.37<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 3.21<sub>ec1</sub>, 2.24<sub>ax</sub>, 2.09<sub>ec2</sub> (s, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.81 (MeC=NAr), 2.12<sub>ax</sub>, 2.10<sub>ec2</sub>, 2.05<sub>ec1</sub> (s, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.10, 0.71 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.44 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 250.5 (Ar-N=C-CH<sub>3</sub>), 153.4<sub>ec1</sub>, 151.8<sub>ax</sub>, 151.3<sub>ec2</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 143.2 (C<sub>ipso</sub>), 133.8, 131.6 (C<sub>orto</sub>), 128.8, 128.7 (C<sub>meta</sub>), 126.4 (C<sub>para</sub>, MeC=NAr), 144.6<sub>ec2</sub>, 143.1<sub>ec1</sub>, 142.6<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 107.6<sub>ec1</sub>, 107.3<sub>ax</sub>, 107.1<sub>ec2</sub> (**C4H**, Tp\*), 65.7 (NCMe<sub>3</sub>), 33.4 (NCMe<sub>3</sub>), 23.4 (MeC=NAr), 18.6<sub>ec1</sub>, 16.2<sub>ec2</sub>, 15.2<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 19.9, 15.5 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 13.0<sub>ec1</sub>, 12.8<sub>ax</sub>, 12.4<sub>ec2</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 4 (NCMe<sub>3</sub>), -113<sub>ax</sub>, -118<sub>ec1</sub>, -128<sub>ec2</sub> (N2-M), -123 (ArN=C-CH<sub>3</sub>), -156<sub>ax</sub>, -156<sub>ec2</sub>, -158<sub>ec1</sub> (NI-B).

### 5.6.29 Síntesis de [MTp\*Me(NtBu){C(Me)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb **55**, Ta **56**; Ar=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Estos complejos se prepararon siguiendo el procedimiento descrito para sintetizar **43-44**, partiendo de [MTp\*Me<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb **30** 0.10 g, 0.2 mmol; Ta **31** 0.08 g, 0.14 mmol) y ArNC (M=Nb 0.026 g 0.2 mmol; Ta 0.018 g, 0.14 mmol). Los derivados iminoacilo **55** (0.10 g, 0.16 mmol, 80%) y **56** (0.08 g, 0.11 mmol, 87%) se aislaron como sólidos microcristalinos de color blanco.

Datos para **55**.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3435 (f), 2962 (f), 2924 (f), 2528 (m), 1625 (m), 1545 (f), 1449 (f), 1417 (f), 1372 (m), 1235 (f), 1210 (f), 1070 (m), 1038 (m), 812 (f), 776 (m), 649 (d), 544 (d), 452 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.90  $\text{H}_{\text{meta}}$ , 6.9  $\text{H}_{\text{para}}$ , 6.7  $\text{H}_{\text{meta}}$  (m, 1H, (MeC=NAr), 5.73<sub>ec1</sub>, 5.55<sub>ec2</sub>, 5.43<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.7 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=127$  Hz, **BH**), 3.02<sub>ec1</sub>, 2.15<sub>ec2</sub>, 1.93<sub>ax</sub> (s, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.59 (MeC=NAr), 2.19<sub>ec2</sub>, 2.18<sub>ax</sub>, 2.14<sub>ec1</sub> (s, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.02, 0.89 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.37 (s, 9H, NC**Me**<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3H, Nb-**Me**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 238.5 (Ar-N=C-CH<sub>3</sub>), 151.3<sub>ec1</sub>, 151.1<sub>ec2</sub>, 149.6<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 144.0<sub>ec2</sub>, 143.4<sub>ec1</sub>, 142.4<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 143.2 (C<sub>ipso</sub>), 134.3, 129.5 (C<sub>orto</sub>), 128.1, 128.6 (C<sub>meta</sub>), 125.8 (C<sub>para</sub>, MeC=NAr), 106.9<sub>ec1</sub>, 106.8<sub>ec2</sub>, 106.2<sub>ax</sub> (**C4H**, Tp\*), 65.7 (NCMe<sub>3</sub>), 32.8 (NCMe<sub>3</sub>), 21.6 (MeC=NAr), 19.7, 15.8 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 17.7<sub>ec1</sub>, 15.4<sub>ec2</sub>, 14.6<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.9<sub>ec1</sub>, 12.6<sub>ax</sub>, 12.5<sub>ec2</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 14.4 (Nb-**Me**).

$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 14 (NCMe<sub>3</sub>), -108<sub>ax</sub>, -115<sub>ec1</sub>, -123<sub>ec2</sub> (N2-M), -128 (ArN=C-CH<sub>3</sub>), -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>BNb (M=622.951). C 57.84, H 7.44, N 18.06. Experimental C 57.44, H 7.25, N 18.12%.

### Datos para 56.

**IR** ( $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3438 (f), 2959 (f), 2923 (f), 2532 (m), 1601 (m), 1545 (m), 1447 (f), 1417 (f), 1375 (m), 1257 (f), 1210 (f), 1067 (m), 1038 (m), 812 (f), 779 (m), 649 (d), 542 (d), 459 (d).

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 6.90 ( $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.85 ( $\text{H}_{\text{para}}$ ), 6.70 ( $\text{H}_{\text{meta}}$ ) (m, 1H, MeC=NAr), 5.68<sub>ec1</sub>, 5.51<sub>ec2</sub>, 5.45<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.70 (q, 1H,  $J_{\text{B-H}}=99,7$  Hz, **BH**), 3.02<sub>ec1</sub>, 2.21<sub>ec2</sub>, 1.93<sub>ax</sub> (s, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.65 (MeC=NAr), 2.16<sub>ec1</sub>, 2.14<sub>ax</sub>, 2.08<sub>ec2</sub> (s, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.06, 0.81 (2,6-**Me**<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.45 (s, 9H, NC**Me**<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3H, Ta-**Me**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 252.1 (Ar-N=C-CH<sub>3</sub>), 151.7<sub>ec2</sub>, 151.5<sub>ec1</sub>, 150.1<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 142.3<sub>ax</sub>, 143.8<sub>ec2</sub>, 143.4<sub>ec1</sub> (C5-CH<sub>3</sub>,

Tp\*), 133.9, 129.6 ( $C_{\text{orto}}$ ), 128.4, 128.1 ( $C_{\text{meta}}$ ); 125.8 ( $C_{\text{para}}$ , MeC=NAr), 106.9<sub>ax</sub>, 106.8<sub>ec1</sub>, 106.4<sub>ec2</sub> (**C4H**, Tp\*), 64.9 (NMe<sub>3</sub>), 33.7 (NMe<sub>3</sub>), 23.0 (MeC=NAr), 21.1 (Ta-Me), 20.1, 15.3 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 18.0<sub>ec1</sub>, 15.6<sub>ec2</sub>, 14.9<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 12.7<sub>ax</sub>, 12.4<sub>ec2</sub>, 12.3<sub>ec1</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): -11 (NMe<sub>3</sub>), -111<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -122.4<sub>ec2</sub> (N2-M), -120 (ArN=C-CH<sub>3</sub>), -154<sub>ec2</sub>, -157<sub>ax</sub>, -157<sub>ec1</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>BTa (M= 710.993). C 50.68, H 6.52, N 15.83. Experimental C 50.59, H 6.43, N 15.89%.

### 5.6.30 Síntesis de [MTp\*Cl(NMe<sub>2</sub>)(NtBu)] (M=Nb **57**, Ta **58**).

En condiciones rigurosamente anhidras, se añade tolueno (30 mL) a un mezcla de [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb **5** 0.25 g, 0.47 mmol; Ta **6** 0.25 g, 0.40 mmol) y LiNMe<sub>2</sub> (Nb 0.026 g, 0.51 mmol; Ta 0.022 g, 0.44 mmol). La suspensión se agita durante 12 h y se decanta. Se filtra, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se extrae con hexano (3x15 mL). La disolución se concentra hasta unos 5 mL y se enfria a -40°C para dar **57** (0.150 g, 0.27 mmol, 49%) y **58** (0.12 g, 0.20 mmol, 48%), como sólidos micocristalinos de colo marrón oscuro.

Datos para **57**.

**IR** (  $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3449 (d), 2969 (f), 2924 (f), 2546 (m), 1653 (d), 1543 (mf), 1448 (mf), 1415 (m), 1368 (m), 1238 (mf), 1204 (mf), 1068 (mf), 1041 (mf), 958 (m), 810 (m), 792 (d), 648 (d), 567 (d), 465 (d).

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 5.60<sub>ec2</sub>, 5.52<sub>ax</sub>, 5.47<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.65 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=147 Hz, **BH**), 3.99 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 2.95<sub>ec1</sub>,

2.58<sub>ax</sub>, 2.38<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.65 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 2.12<sub>ax</sub>, 2.05<sub>ec2</sub>, 2.03<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.50 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 153.2<sub>ec1</sub>, 152.3<sub>ax</sub>, 151.7<sub>ec2</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 145.3<sub>ec2</sub>, 144.6<sub>ec1</sub>, 143.2<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 106.9<sub>ax</sub>, 106.7<sub>ec1</sub>, 106.5<sub>ec2</sub> (C4H, Tp\*), 67.5 (NCMe<sub>3</sub>), 57.4 (Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 48.3 (Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 31.7 (NCMe<sub>3</sub>), 17.1<sub>ec1</sub>, 15.5<sub>ax</sub>, 15.3<sub>ec2</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.7<sub>ax</sub>, 12.5<sub>ec1</sub>, 12.5<sub>ec2</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 32 (NCMe<sub>3</sub>), -110<sub>ax</sub>, -121<sub>ec1</sub>, -122<sub>ec2</sub> (N2-M), -134 (NMe<sub>2</sub>), -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -157<sub>ax</sub> (NI-B).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>N<sub>8</sub>BCINb (M=540.753). C 46.64, H 6.90, N 20.72. Experimental C 46.92, H 6.92, N 20.66%.

Datos para **58**.

**IR** (  $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 3429 (d), 2924 (f), 2855 (f), 2553 (m), 1653 (d), 1543 (m), 1450 (mf), 1415 (m), 1376 (m), 1265 (mf), 1205 (mf), 1070 (m), 1044 (m), 1041 (mf), 963 (m), 794 (m), 695 (d), 648 (d), 553 (d), 467 (d).

<sup>1</sup>H NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 5.60<sub>ec2</sub>, 5.52<sub>ax</sub>, 5.47<sub>ec1</sub> (m, 1H, C4H, Tp\*), 4.65 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=147 Hz, BH), 4.12 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 2.95<sub>ec1</sub>, 2.58<sub>ax</sub>, 2.38<sub>ec2</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.65 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 2.12<sub>ax</sub>, 2.05<sub>ec2</sub>, 2.04<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.54 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): 153.2<sub>ec1</sub>, 152.3<sub>ax</sub>, 151.7<sub>ec2</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 145.3<sub>ec2</sub>, 144.6<sub>ec1</sub>, 143.2<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 106.9<sub>ax</sub>, 106.7<sub>ec1</sub>, 106.5<sub>ec2</sub> (C4H, Tp\*), 65.2 (NCMe<sub>3</sub>), 55.0 (Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 46.8 (Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 33.5 (NCMe<sub>3</sub>), 17.1<sub>ec1</sub>, 15.5<sub>ax</sub>, 15.3<sub>ec2</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.7<sub>ax</sub>, 12.5<sub>ec1</sub>, 12.4<sub>ec2</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, benceno-d<sub>6</sub>): -2 (NCMe<sub>3</sub>), -110<sub>ax</sub>, -121<sub>ec1</sub>, -122<sub>ec2</sub> (N2-M), -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -157<sub>ax</sub> (NI-B), -182 (NMe<sub>2</sub>).



**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{21}H_{37}N_8BClTa$  ( $M= 628.785$ ). C 40.11, H 5.938, N 17.82. Experimental C 40.30, H 5.86, N 17.89 %.

### 5.6.31 Síntesis de $[MTp^*Me(NMe_2)(NtBu)]$ ( $M=Nb$ **59**, Ta **60**)

A una disolución de  $[MTp^*Cl(NMe_2)(NtBu)]$  ( $M=Nb$  **57**, 0.19 g, 0.36 mmol; Ta **58**, 0.13 g, 0.20 mmol) en tolueno (20 mL), se adiciona a temperatura ambiente una disolución 3M de  $MgClMe$  en THF ( $M = Nb$  0.12 mL, 0.36 mmol; Ta 0.07 mL, 0.20 mmol). La suspensión resultante se deja agitando 3 días a 50°C ( $M = Nb$ ) y 20 días a 90°C ( $M = Ta$ ), respectivamente. Después, la suspensión se decanta, se filtra y la disolución se lleva a sequedad. El residuo se extrae con hexano (3x15 mL), la disolución se concentra hasta unos 10 mL y se enfría a -40°C dando **59** (0.050 g, 0.092 mmol, 26%) y **60** (0.040 g, 0.065 mmol, 33 %), como sólidos microcristalinos de color amarillo

Datos para **59**.

**IR** ( $\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ , KBr): 3448 (d), 2969 (f), 2924 (f), 2848 (mf), 2764 (f), 2546 (m), 1543 (f), 1448 (f), 1415 (m), 1368 (m), 1238 (mf), 1204 (mf), 1069 (f), 1042 (m), 958 (f), 811 (f), 792 (f), 694 (m), 648 (m), 567 (m), 465 (d).

**$^1H$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 5.62<sub>ax</sub>, 5.60<sub>ec2</sub>, 5.58<sub>ec1</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 3.78 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 3.70 (q, 1H,  $J_{B-H}=143$  Hz, **BH**), 2.80<sub>ec2</sub>, 2.46<sub>ec1</sub>, 2.37<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.61 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.14<sub>ax</sub>, 2.05<sub>ec2</sub>, 2.02<sub>ec1</sub> (m, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.51 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**), 0.87 (s, 3H, Nb-**Me**).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 152.2<sub>ec2</sub>, 151.8<sub>ec1</sub>, 151.0<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 144.6<sub>ec2</sub>, 144.3<sub>ec1</sub>, 142.9<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 106.8<sub>ax</sub>, 106.5<sub>ec2</sub>, 106.3<sub>ec1</sub> (**C4H**, Tp\*), 66.8 (**NCMe<sub>3</sub>**); 56.2 (Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 47.5 (Me<sub>trans</sub>,

$NMe_2$ ), 32.5 ( $NCMe_3$ ), 24.8 ( $Nb-Me$ ), 16.7<sub>ec1</sub>, 14.8<sub>ec2</sub>, 14.4<sub>ax</sub> ( $C3-CH_3$ ,  $Tp^*$ ), 12.9<sub>ax</sub>, 12.64<sub>ec2</sub>, 12.60<sub>ec1</sub> ( $C5-CH_3$ ,  $Tp^*$ ).

$^1H/^{15}N$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): no detectada ( $NCMe_3$ ), -107<sub>ax</sub>, -117<sub>ec1</sub>, -118<sub>ec2</sub> ( $N2-M$ ), -156<sub>ec1</sub>, -156<sub>ec2</sub>, -156<sub>ax</sub> ( $NI-B$ ), no detectada ( $NMe_2$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{22}H_{40}N_8BNb$   $C_{22}H_{40}N_8BNb$  ( $M=520.335$ ). C 50.78, H 7.75, N 21.53. Experimental C 50.62, H 7.59, N 21.43%.

Datos para **60**.

**IR** ( $\bar{\nu}$   $cm^{-1}$ , KBr): 3423 (d), 2969 (f), 2924 (f), 2850 (mf), 2775 (f), 2520 (m), 1545 (f), 1447 (f), 1414 (m), 1366 (m), 1267 (mf), 1206 (mf), 1068 (f), 1041 (m), 970 (f), 812 (f), 784 (f), 649 (m), 549 (m), 472 (d).

$^1H$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 5.63<sub>ax</sub>, 5.60<sub>ec2</sub>, 5.51<sub>ec1</sub> (m, 1H,  $C4H$ ,  $Tp^*$ ), 3.89 (s, 3H,  $Me_{cis}$ ,  $NMe_2$ ), 3.70 (q, 1H,  $J_{B-H}=143$  Hz,  $BH$ ), 2.87<sub>ec1</sub>, 2.55<sub>ec2</sub>, 2.39<sub>ax</sub> (m, 3H,  $C3-CH_3$ ,  $Tp^*$ ), 2.58 (s, 3H,  $Me_{trans}$ ,  $NMe_2$ ), 2.13<sub>ax</sub>, 2.01<sub>ec1</sub>, 1.99<sub>ec2</sub> (m, 3H,  $C5-CH_3$ ,  $Tp^*$ ), 1.58 (s, 9H,  $NCMe_3$ ), 0.74 ( $Ta-Me$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 152.6<sub>ec1</sub>, 151.9<sub>ax</sub>, 151.5<sub>ec2</sub> ( $C3-CH_3$ ,  $Tp^*$ ), 144.6<sub>ec2</sub>, 144.3<sub>ec1</sub>, 142.7<sub>ax</sub> ( $C5-CH_3$ ,  $Tp^*$ ), 107.1<sub>ax</sub>, 106.9<sub>ec1</sub>, 106.7<sub>ec2</sub> ( $C4H$ ,  $Tp^*$ ), 64.6 ( $NCMe_3$ ), 54.5 ( $Me_{cis}$ ,  $NMe_2$ ), 46.7 ( $Me_{trans}$ ,  $NMe_2$ ), 33.9 ( $NCMe_3$ ), 30.0 ( $Ta-Me$ ), 16.6<sub>ec1</sub>, 15.1<sub>ec2</sub>, 14.4<sub>ax</sub> ( $C3-CH_3$ ,  $Tp^*$ ), 12.6<sub>ec2</sub>, 12.3<sub>ax</sub>, 12.5<sub>ec1</sub> ( $C5-CH_3$ ,  $Tp^*$ ).

$^1H/^{15}N$  NMR ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): -20 ( $NCMe_3$ ), -110<sub>ax</sub>, -116<sub>ec1</sub>, -119<sub>ec2</sub> ( $N2-M$ ), -157<sub>ec1</sub>, -156<sub>ec2</sub>, -156<sub>ax</sub> ( $NI-B$ ), no detectada ( $NMe_2$ ).

**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{22}H_{40}N_8BTa$  ( $M=608.377$ ). C 43.43, H 6.63, N 18.42. Experimental C 43.35, H 6.58, N 18.39%.

### 5.6.32 Síntesis de $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)_2(\text{NtBu})]$ (M=Nb **61**, Ta **62**)

En condiciones rigurosamente anhidras, a una mezcla de  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$  (M=Nb **5** 0.30 g, 0.56 mmol; Ta **6** 0.20 g, 0.32 mmol) y  $\text{LiNMe}_2$  (M= Nb 0.060 g, 1.2 mmol; Ta 0.034 g, 0.67 mmol) se le adiciona tolueno (30 mL). La mezcla se mantiene en agitación durante 12 h para Nb y 3 días para Ta, respectivamente. La suspensión obtenida fue decantada y filtrada y la disolución se llevó a sequedad. El residuo se extrajo con hexano (3x15 mL) y la disolución se llevó a sequedad para dar **61** (0.170 g, 0.31 mmol, 55%) y **62** (0.090 g, 0.14 mmol, 44%) como sólidos microcristalinos de color naranja.

Datos para **61**.

**IR** ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ , KBr): 3439 (d), 2946 (f), 2805 (f), 2752 (m), 2521 (m), 1543 (f), 1448 (f), 1413 (m), 1369 (m), 1230 (f), 1206 (f), 1068 (m), 1042 (m), 948 (m), 811 (m), 777 (m), 647 (m), 557 (m), 525 (d), 462 (d).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 5.67<sub>ec</sub> (m, 2H, **C4H**, Tp\*), 5.66<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 3.89 (señal ancha, 6H, Me<sub>cis</sub>, **NMe**<sub>2</sub>), 3.84 (q, 1H, J<sub>B-H</sub>=139.62 Hz, **BH**), 2.66<sub>ec</sub> (m, 6H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.58 (señal ancha, 6H, Me<sub>trans</sub>, **NMe**<sub>2</sub>), 2.36<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.12<sub>ax</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.07<sub>ec</sub> (m, 6H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.44 (s, 9H, **NCMe**<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): 151.8<sub>ec</sub>, 151.6<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 144.5<sub>ec</sub>, 143.0<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 106.6<sub>ec</sub>, 106.3<sub>ax</sub> (C4**H**, Tp\*), 66.5 (**NCMe**<sub>3</sub>), 54.9 (Me<sub>cis</sub>, **NMe**<sub>2</sub>), 47.3 (Me<sub>trans</sub>, **NMe**<sub>2</sub>), 33.6 (**NCMe**<sub>3</sub>); 15.4<sub>ec</sub>, 13.3<sub>ax</sub> (C3**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.8<sub>ec</sub>, 12.4<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

**$^1\text{H}/^{15}\text{N}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $\text{d}_6$ ): no detectada (**NCMe**<sub>3</sub>), -107<sub>ax</sub>, -118<sub>ec</sub> (**N2-M**), -157<sub>ax</sub>, -156<sub>ec</sub> (**NI-B**), no detectada (**NMe**<sub>2</sub>).

**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{23}H_{43}N_9BNb$  ( $M=549.377$ ). C 50.28, H 7.89, N 22.95. Experimental C 50.45, H 7.84, N 22.82%.

Datos para **62**.

**IR** ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , KBr): 3442 (d), 2965 (f), 2924 (f), 2850 (f), 2809 (mf), 2757 (f), 2543 (m) 1546 (f), 1450 (f), 1415 (m), 1369 (d), 1256 (mf), 1206 (mf), 1067 (m), 1042 (m), 971(f), 953 (mf), 811 (f), 784 (f), 646 (m), 549 (m), 529 (d), 374 (d).

**$^1H$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 5.66<sub>ec</sub> (m, 2H, **C4H**, Tp\*), 5.65<sub>ax</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.60 (q, 1H,  $J_{B-H}=151$  Hz, **BH**), 3.93 (seña ancha, 6H, Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.70<sub>ec</sub> (m, 6H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.48 (señal ancha, 6H, Me<sub>trans</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.37<sub>ax</sub> (m, 3H, **C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.09<sub>ax</sub> (m, 3H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.01<sub>ec</sub> (m, 6H, **C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.50 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): 151.9<sub>ax</sub>, 151.5<sub>ec</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 144.3<sub>ec</sub>, 143.0<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 106.6<sub>ax,ec</sub> (**C4H**, Tp\*), 64.7 (**NCMe<sub>3</sub>**), 54.0 (Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 46.6 (Me<sub>trans</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 35.1 (**NCMe<sub>3</sub>**), 15.9<sub>ec</sub>, 13.3<sub>ax</sub> (**C3-CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 12.4<sub>ec</sub>, 11.9<sub>ax</sub> (**C5-CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

**$^1H/^{15}N$  NMR** ( $\delta$ , benceno- $d_6$ ): -30 (**NCMe<sub>3</sub>**), -107<sub>ax</sub> -118<sub>ec</sub> (**N2-M**), -155<sub>ec</sub>, -157<sub>ax</sub> (**NI-B**), no detectada (**NMe<sub>2</sub>**).

**Análisis elemental.** Calculado para  $C_{23}H_{43}N_9BTa$  ( $M=637.419$ ). C 43.34, H 6.80, N 19.87. Experimental C 43.25, H 6.69, N 19.59%.

### 5.6.33 Síntesis de $[MTp^*(NMe_2)(NtBu)]^+[BMe(C_6F_5)_3]^-$ ( $M=Nb$ **63**, $Ta$ **64**)

En condiciones rigurosamente anhidras (caja seca), una disolución amarilla de  $[MTp^*Me(NMe_2)(NtBu)]$  ( $M=Nb$  **59** 0.008 g, 0.015 mmol;  $Ta$  **60** 0.010 g, 0.016 mmol) en bromobenceno- $d_5$  (0.7 mL) fue transferida a un tubo de RMN valvulado. Después se adiciona

a temperatura ambiente  $B(C_6F_5)_3$  (M= Nb, 0.008 g, 0.015 mmol; Ta 0.009 g, 0.016 mmol). La reacción fué se chequeada por espectroscopia de RMN y transcurridos 15 min, los complejos catión-like  $[MTp^*(NMe_2)(NtBu)]^+ [BMe(C_6F_5)_3]^-$  (M=Nb **63**, Ta **64**) fueron identificados en la disolución.

Datos para **63**.

$^1H$  NMR ( $\delta$ , bromobenceno- $d_5$ ,  $-10^\circ C$ ): 5.81<sub>ax</sub> (señal ancha, 1H, **C4H**, Tp\*), 5.72<sub>ec</sub> (señal ancha, 2H, **C4H**, Tp\*), 4.70 (q, 1H, Tp\*, **BH**), 4.30 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.76 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.60<sub>ax</sub> (señal ancha, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.31<sub>ax</sub> (m, 3H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.28<sub>ec</sub> (m, 6H, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 2.02<sub>ec</sub> (m, 6H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 1.42 (s, 9H, **NCMe<sub>3</sub>**), 1.35 [señal ancha, **BMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**].

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $\delta$ , bromobenceno- $d_5$ ): no detectadas (C3-**CH<sub>3</sub>**, C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 108.1<sub>ax, ec</sub> (**C4H**, Tp\*), 71.5 (**NCMe<sub>3</sub>**), 60.4 (Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 50.1 (Me<sub>trans</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 32.1 (**NCMe<sub>3</sub>**), 16.8<sub>ax</sub>, 13.2<sub>ec</sub> (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 14.7<sub>ax</sub>, 13.2<sub>ec</sub> (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), 10.5 [**BMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**], no detectadas (C5-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*), no detectadas (C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*).

$^1H/^{15}N$  NMR ( $\delta$ , bromobenceno- $d_5$ ): 62 (**NCMe<sub>3</sub>**), -122<sub>ec</sub> (**N2-M**), -142 (**NMe<sub>2</sub>**), -156<sub>ec, ax</sub> (**NI-B**).

$^{19}F$  NMR ( $\delta$ , bromobenceno- $d_5$ ): -131.4 (F<sub>orto</sub>), -163.7 (F<sub>meta</sub>), -166.3 [F<sub>para</sub>, **BMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**].

$^{11}B$  NMR ( $\delta$ , bromobenceno- $d_5$ ): -9.2 (**BH**, Tp\*), -14.9 [**BMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**].

Datos para **64**.

$^1H$  NMR ( $\delta$ , bromobenceno- $d_5$ ,  $-10^\circ C$ ): 5.84<sub>ec</sub> (m, 2H, **C4H**, Tp\*), 5.67<sub>ec</sub> (m, 1H, **C4H**, Tp\*), 4.70 (q, 1H, **BH**, Tp\*), 4.42 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.80 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, **NMe<sub>2</sub>**), 2.66<sub>ax</sub> (s, 3H, C3-**CH<sub>3</sub>**, Tp\*),

2.31<sub>ax</sub> (m, 3H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.26<sub>ec</sub> (m, 6H, C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 2.04<sub>ec</sub> (m, 6H, C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 1.36 (s, 9H, N**CMe**<sub>3</sub>), 1.41 [señal ancha, **BMe**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 152.8<sub>ec</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 147.8<sub>ec</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 108.5 (C**4H**, Tp\*), 67.6 (N**CMe**<sub>3</sub>), 57.8 (Me<sub>cis</sub>, N**Me**<sub>2</sub>), 47.3 (Me<sub>trans</sub>, N**Me**<sub>2</sub>), 33.5 (N**CMe**<sub>3</sub>), 16.9<sub>ax</sub>, 14.7<sub>ec</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.9 (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 11.5 [**BMe**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 25 (N**CMe**<sub>3</sub>), -122<sub>ec</sub>, axial no detectada (N**2-M**), -133 (N**Me**<sub>2</sub>), -158<sub>ax</sub>, -158<sub>ec</sub> (N**1-B**).

<sup>19</sup>F NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): -131.7 (F<sub>orto</sub>); -164.1 (F<sub>meta</sub>); -166.5 [F<sub>para</sub>, **BMe**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>11</sup>B NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): -9.9 (BH, Tp\*); -14.6 [**BMe**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

#### 5.6.34 Síntesis de [MTp\*(NMe<sub>2</sub>){N(CH<sub>2</sub>)Me-κ<sup>1</sup>N}(NtBu)]<sup>+</sup> [BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (M=Nb **65**, Ta **66**).

En un tubo valvulado adicionamos una disolución de [MTp\*(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NtBu)] (M= Nb **61** 0.010 g, 0.018 mmol; Ta **62** 0.010 g, 0.016 mmol) en bromobenceno-d<sub>5</sub> (0.7 mL). Después en condiciones rigurosamente anhidras y a temperatura ambiente se adiciona B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (M = Nb, 0.009 g, 0.018 mmol; Ta 0.008 g, 0.016 mmol). El tubo se agitó durante 5 min y se chequea por espectroscopia de RMN, obteniéndose los complejos carbocationicos (M = Nb **65**, Ta **66**) en una disolución amarilla.

Datos para **65**.

<sup>1</sup>H NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 7.36 [d, 1H, J<sub>H-H</sub> =11Hz N(Me)CH<sub>a</sub>H], 6.27 [d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> =11Hz, N(Me)CH<sub>b</sub>H], 5.88<sub>ec1</sub>, 5.84<sub>ec2</sub>, 5.75<sub>ax</sub> (m, 1H, C**4H**, Tp\*), 4.28 (sa, 1H, J<sub>B-H</sub>=147 Hz, BH,

Tp\*), 4.23 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 3.75 [m, 3H, N(Me)CH<sub>2</sub>], 3.58 [sa, 1H, J<sub>B-H</sub> = 96 Hz, BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 2.76 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 2.35<sub>ec1</sub>, 2.32<sub>ec2</sub>, 1.72<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.31<sub>ax</sub>, 2.29<sub>ec1</sub>, 2.27<sub>ec2</sub> (m, 3H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.33 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 170 [N(Me)CH<sub>2</sub>], 150.6<sub>ec1</sub>, 150.1<sub>ec2</sub>, 149.0<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 145.9<sub>ec1</sub>, 145.7<sub>ec2</sub>, 144.5<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 106.8<sub>ec2</sub>, 106.7<sub>ec1</sub>, 106.1<sub>ax</sub> (C4H, Tp\*), 68.2 (NCMe<sub>3</sub>), 59.6 (Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 52.4 [N(Me)CH<sub>2</sub>], 48.1 (Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 30.9 (NCMe<sub>3</sub>), 15.6<sub>ec2</sub>, 14.1<sub>ec1</sub>, 13.2<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 12.1<sub>ec1</sub>, 12.0<sub>ax</sub>, 12.0<sub>ec2</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 40 (NCMe<sub>3</sub>), -90 (NMe<sub>2</sub>), -116<sub>ax</sub>, -122<sub>ec2</sub>, -127<sub>ec1</sub> (N2-M), -156<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -157<sub>ax</sub> (N1-B).

<sup>19</sup>F NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): -131.9 (F<sub>orto</sub>), -164.1 (F<sub>meta</sub>), -166.5 [F<sub>para</sub>, BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>],

<sup>11</sup>B NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): -9.4 [d, <sup>1</sup>J ≈ 110 Hz, BH, Tp\*], -24.9 [d, <sup>1</sup>J ≈ 93 Hz, BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

Datos para **66**.

<sup>1</sup>H NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 7.60 [d, 1H, J<sub>H-H</sub> = 13 Hz, N(Me)CH<sub>a</sub>H], 6.33 [d, 1H, J<sub>H-H</sub> = 13 Hz, N(Me)CH<sub>b</sub>H], 5.92<sub>ec1</sub>, 5.89<sub>ec2</sub>, 5.79<sub>ax</sub> (m, 1H, C4H, Tp\*), 4.42 (sa, 1H, J<sub>B-H</sub> = 143 Hz, BH, Tp\*), 4.37 (s, 3H, Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 3.89 (m, 3H, N(Me)CH<sub>2</sub>), 2.93 [sa, 1H, J<sub>B-H</sub> = 90 Hz, BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 2.81 (s, 3H, Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 2.45<sub>ec1</sub>, 2.38<sub>ec2</sub>, 1.78<sub>ax</sub> (m, 3H, C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 2.32<sub>ax</sub>, 2.29<sub>ec1</sub>, 2.28<sub>ec2</sub> (m, 3H, C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 1.36 (s, 9H, NCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 170 [N(Me)CH<sub>2</sub>], 152.9<sub>ec1</sub>, 152.5<sub>ec2</sub>, 151.3<sub>ax</sub> (C3-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 147.6<sub>ec2</sub>, 147.5<sub>ec1</sub>, 146.2<sub>ax</sub> (C5-CH<sub>3</sub>, Tp\*), 107.5<sub>ec2</sub>, 107.4<sub>ax</sub>, 107.3<sub>ec1</sub> (C4H, Tp\*), 66.8 (NCMe<sub>3</sub>), 57.3 (Me<sub>cis</sub>, NMe<sub>2</sub>), 52.5 [N(Me)CH<sub>2</sub>], 45.8 (Me<sub>trans</sub>, NMe<sub>2</sub>), 32.7 (NCMe<sub>3</sub>),

15.5<sub>ec2</sub>, 14.3<sub>ec1</sub> 13.3<sub>ax</sub> (C3-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*), 12.0<sub>ec2</sub>, 11.9<sub>ec1</sub>, 11.8<sub>ax</sub> (C5-**CH**<sub>3</sub>, Tp\*).

<sup>1</sup>H/<sup>15</sup>N NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 7 (**N**CMe<sub>3</sub>), -115<sub>ax</sub>, -121<sub>ec2</sub>, -125<sub>ec1</sub> (**N2-M**), -142 (**N**Me<sub>2</sub>), -157<sub>ec2</sub>, -157<sub>ec1</sub>, -159<sub>ax</sub> (**NI-B**).

<sup>19</sup>F NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): -132.9 (F<sub>orto</sub>), -163.0 (F<sub>meta</sub>), -165.8 [F<sub>para</sub>, **BH**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>11</sup>B NMR (δ, bromobenceno-d<sub>5</sub>): 9.8 [d, <sup>1</sup>J ≈ 110 Hz, **BH**, Tp\*], -25.2 [d, <sup>1</sup>J ≈ 93 Hz, **BH**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].



Tabla 5.3 .Datos cristalográficos de **5**, **6**, **19** y **20**.

	Nb <b>5</b>	Ta <b>6</b>	TaEt <b>19</b>	NbBn <b>20</b>
Fórmula empírica	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> BCl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> Nb·1/2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> BCl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> Ta·1/2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> BClN <sub>7</sub> Ta	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> BClN <sub>7</sub> Nb
Peso molecular g/mol	577.89	665.73	613.39	587.80
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
a (Å) α°	10.6813(4) 71.871(5)	10.6810(7) 71.992(5)	11.26(2) 96.08(10)	10.6170(13) 96.911(11)
b (Å) β°	11.1766(9) 79.021(4)	11.1570(6) 78.895(7)	14.853(15) 94.43(5)	11.2000(9) 97.518(12)
c (Å) γ°	13.7112(13) 77.410(5)	13.7290(10) 77.579(4)	15.691(12) 95.91(6)	14.3110(15) 107.041(9)
Volumen, V(Å) <sup>3</sup>	1504.9(2)	1505.42(17)	2585(6)	1590.3(3)
F(000)	1776	661	1224	612
Z	2	2	4	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.275	1.469	1.577	1.228
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.599	3.850	4.376	0.487
Dimensiones del cristal mm	0.4 x 0.3 x 0.2	0.35 x 0.31 x 0.23	0.39 x 0.28 x 0.25	0.15 x 0.10 x 0.10
Temperatura (K)	200	200	200	200
Reflexiones únicas medidas	12912	12946	15305	13551
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	6847	6848	9026	7195
R <sub>1</sub>	0.0843	0.0477	0.0624	0.0842
ωR <sub>2</sub>	0.2626	0.1346	0.1403	0.2326
G.O.F	1.040	1.069	0.793	0.967

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \omega R_2 = \left\{ \frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)}{\sum \omega (F_o^2)} \right\}^{1/2}$$

Tabla 5.4 .Datos cristalográficos de 21-23.

	TaBn 21	NbNp 22	TaNp 23
Fórmula empírica	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> BClN 7Ta	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> BClN <sub>7</sub> Nb	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> BClN 7Ta
Peso molecular g/mol	675.84	567.82	655.86
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å) α <sup>0</sup>	10.7131(10) 96.882(5)	10.659(2)	10.5914(16)
b (Å) β <sup>0</sup>	11.1795(10) 97.911(5)	14.1133(15) 84.22(2)	14.0905(14) 95.365(9)
c (Å) γ <sup>0</sup>	14.3633(7) 107.181(7)	18.883(4)	18.9936(19)
Volumen, V (Å) <sup>3</sup>	1604.3(2)	2826.1(9)	2822.2(6)
F(000)	676	1192	1320
Z	2	4	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.399	1.335	1.544
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	3.534	0.545	4.015
Dimensiones del cristal mm	0.30 x 0.3 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.20	0.70 x 0.30 x 0.20
Temperatura (K)	200	200	200
Reflexiones únicas medidas	13634	19503	19594
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	7230	5549	6432
R <sub>1</sub>	0.0452	0.1027	0.0498
ωR <sub>2</sub>	0.1207	0.3160	0.1017
G.O.F	0.882	0.826	1.011

$$R_1 = \frac{\sum [|F_0| - |F_c|]}{\sum |F_0|}; \omega R_2 = \left\{ \frac{[\sum \omega (F_0^2 - F_c)^2]}{[\sum \omega (F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Tabla 5.5. Datos cristalográficos de **24**, **26**, **27**, **46**, **58**.

	NbTMSM <b>24</b>	NbNf <b>26</b>	TaNf <b>27</b>	TaN <sub>iminoacilo</sub> <b>46</b>	Ta(NMe <sub>2</sub> ) <b>58</b>
Fórmula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N <sub>7</sub> B ClNbSi	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> N <sub>7</sub> B ClNb	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> N <sub>7</sub> B ClTa	C <sub>41</sub> H <sub>53</sub> N <sub>8</sub> BCl Ta	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>8</sub> B ClTa
Peso molecular g/mol	583.89	629.88	717.92	885.12	628.80
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å) α°	9.9978(7)	11.820(15)	10.7974(7) 83.471(5)	10.5630(14) 108.938(8)	11.3902(7)
b (Å) β°	38.529(5) 98.009(7)	20.044(11) 105.81(8)	11.6980(7) 89.385(6)	12.5450(16) 91.867(12)	18.900(6) 112.8800(10)
c (Å) γ°	17.280(2)	13.824(11)	13.9965(11) 63.341(4)	16.1830(16) 90.552(11)	13.519(4)
Volumen, V (Å) <sup>3</sup>	6591.5(12)	3151(5)	1568.07(19)	2026.8(4)	2681.4(12)
F(000)	2448	1320	724	900	1256
Z	4	4	2	2	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.177	1.328	1.521	1.450	1.558
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.504	0.497	3.620	2.817	4.223
Dimensiones del cristal mm	0.40 x 0.20 x 0.10	0.5 x 0.40 x 0.40	0.35 x 0.30 x 0.25	0.40 x 0.30 x 0.25	0.55 x 0.30 x 0.25
Temperatura (K)	200	200	200	200	200
Reflexiones únicas medidas	57245	23907	13499	13325	21021
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	1377	5518	7132	7846	6030
R <sub>1</sub>	0.1001	0.0802	0.0290	0.0383	0.0357
ωR <sub>2</sub>	0.2379	0.1619	0.0621	0.0908	0.0649
G.O.F	1.080	1.170	0.835	1.025	1.119

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}; \omega R_2 = \left\{ \frac{\sum \omega (F_0^2 - F_c^2)}{\sum \omega (F_0^2)} \right\}^{1/2}$$



# CONCLUSIONES



1- Se han preparado complejos *tricloruro*  $[MCl_3(NtBu)L_x]$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $L=py, x=2$ ;  $L=tmeda, x=1$ ) y *dicloruro hidrurotris(3,5-dimetilpirazolil)borato imido*  $[MTp^*Cl_2(NtBu)]$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $Tp^*=BH(3,5-Me_2C_3HN_2)_3$ , que han sido utilizados como productos de partida en la síntesis de derivados *trialquilo*  $[MR_3(NtBu)]$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $R=Me, CH_2Ph, CH_2tBu, CH_2SiMe_3, CH_2CMe_2Ph$ ;  $M=Ta, R=CH_2CMeCH_2$ ), *alquil cloruro* y *dimetilo*  $[MTp^*XR(NtBu)]$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $X=Cl, R=Me, CH_2CH_3, CH_2Ph, CH_2tBu, CH_2SiMe_3, CH_2CMe_2Ph$ ;  $X=R=Me$ ), *amido cloruro*, *amido metilo* y *diamido*  $[MTp^*X(NMe_2)(NtBu)]$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $X=Cl, Me, NMe_2$ ).

2- Los aductos *tricloruro* presentan geometría *cis-mer-pseudooctaédrica* y el estudio de RMN de los derivados *bispiridina* muestra que, en disolución, existe un intercambio entre la  $py_{axial}$  y la  $py_{libre}$ , mientras que en los derivados de *tmeda* avala la coordinación rígida axial/ecuatorial del ligando bidentado.

3- Los complejos *trialquilo* son pseudotetraédricos, con los tres ligandos alquilo  $\sigma$  enlazados, excepto en el caso del derivado *tris-2-metilalilo* de tántalo, en el cual dicho ligando está coordinado al átomo central en modo  $\eta^3-CH_2CMeCH_2$ .

4- Los complejos *alquil cloruro*  $[MTp^*ClR(NtBu)]$  son *fac-pseudooctaédricos* y hemos observado, tanto en disolución como en estado sólido, dos estados de conformación *gauche-sin* y *gauche-anti*, respecto al grupo alquilo.

5- El tratamiento de los complejos alquilo con  $ArNC$  ( $Ar=2,6-Me_2C_6H_3$ ) conduce a las especies *alquil bis-iminoacilo*  $[MR(NtBu)\{C(R)NAr-\kappa^2C,N\}_2]$ , *cloruro* y *metil iminoacilo*  $[MTp^*X(NtBu)\{C(R)NAr-\kappa^2C,N\}]$ . En los complejos *monoiminoacilo* de niobio hemos observado la formación de los isómeros *endo-* y *exo-*, en función de la orientación del ligando iminoacilo, y adicionalmente, el proceso de conversión irreversible *endo-*  $\rightarrow$  *exo-* a velocidades que dependen del tamaño del grupo alquilo  $R=CH_2SiMe_3 < CH_2tBu \approx CH_2CMe_2Ph < CH_2Ph \ll CH_2CH_3 \approx CH_3$ . En el caso de tántalo, únicamente se observó la formación directa del isómero final *exo-*.

6- La reactividad de los complejos *amido* se ensayó frente a *tris(pentafluorofenil)borano*, resultando que: i- los derivados *amido cloruro* son inertes, ii- las especies *amido metilo* dan lugar a compuestos “*cation like*”  $[MTp^*(NMe_2)(NtBu)]^+ [BMe(C_6F_5)_3]^-$  ( $M=Nb, Ta$ ), en los que tiene lugar el intercambio entre dos enantiómeros a través de un estado de transición catiónico y iii- en los complejos *bis-amido*, el ácido de Lewis abstrae  $H^-$  de un grupo metilo del ligando dimetilamido, como se propone en el mecanismo, formándose una especie *catiónica* que contiene un ligando imina- $\kappa^1N$ ,  $[MTp^*(NMe_2)(NtBu)\{NMe(CH_2)-\kappa^1N\}]^+ [BH(C_6F_5)_3]^-$  ( $M=Nb, Ta$ ).

7- En los complejos *amido imido*  $[MTp^*X(NMe_2)(NtBu)]$  el giro alrededor del enlace  $M-N_{amido}$  y la velocidad del mismo depende del efecto inductivo (I) del sustituyente  $NMe_2 > Me > Cl$ , siendo ligeramente más rápido para niobio. Sin embargo, en las especies catiónicas  $[MTp^*(NMe_2)(NtBu)]^+ [BMe(C_6F_5)_3]^-$  y  $[MTp^*(NMe_2)$



$(NtBu)\{NMe(CH_2)-\kappa^1N\}^+ [BH(C_6F_5)_3]^-$  la velocidad de giro es mucho mayor que en las especies neutras. Además, el proceso de pseudorrotación del ligando  $Tp^*$  alrededor del vector B-M en las especies carbocatiónicas  $[MTp^*(NMe_2)(NtBu)\{NMe(CH_2)-\kappa^1N\}(NtBu)]^+$  fue observado y caracterizado.

8- En todos los complejos isoestructurales, los desplazamientos químicos de  $^{15}N_{\text{imido}=\text{Nb}}$  superan a los de  $^{15}N_{\text{imido}=\text{Ta}}$  debido a las diferencias de la componente diamagnética  $\sigma_{\text{dia}}$  de la constante de apantallamiento. No obstante, en el ligando iminoacilo las resonancias tanto de  $^{13}C$  como de  $^{15}N$  están más apantalladas en los complejos de niobio y no dependen del número atómico del metal ( $M=\text{Nb}, \text{Ta}$ ), sino de su electronegatividad.



# SUMMARY



“Synthesis, Reactivity, stereochemical non-rigidity and multinuclear magnetic resonance spectroscopy of *tert*-butylimido niobium and tantalum (V) complexes”

- Introduction.
- Chapters 1-5
- Conclusions
- References

## Introduction

This section describes our latest results concerning mononuclear *tert*-butylimido niobium and tantalum (V) compounds.

Complexes containing metal-ligand multiple bonds, particularly early transition metal-imido species, constitute an interesting subject because they are implicated as reagents or catalysts in oxidation and metathesis processes. The 1990's have witnessed the spectacular development of a new generation of "non-metallocene" catalysts, a lot of examples show that this is a scientific area of constant activity.<sup>4-8</sup>

In recent years, many neutral groups imido complexes have been synthesized,<sup>9</sup> although their functionalities were used as ancillary groups<sup>10-11</sup> to support high-oxidation state metal centers in some cases. The imido ligand is a reactive group that participates in transformations such as imine and carbodiimide metathesis, imido-to-oxo ligand exchange and the activation C-H bonds in aromatic hydrocarbons.<sup>13, 15, 17-19, 223, 237</sup> More recently the synthesis of neutral and cationic imido tantalum compounds and their behavior in migratory insertion reactions with small unsaturated molecules have been reported. In these processes, the resulting  $[M\{C(R)\}E]$  ( $E = O, NR'$ ;  $R, R' = \text{alkyl, aryl}$ ) moieties are a powerful key for C-C bond formation under mild reaction conditions and simultaneously, are versatile intermediates in transition metal promoted transformations.<sup>13, 15, 17, 223, 237</sup>

In this context, our research group completed a study about the insertion of isocyanide  $Ar-NC$  ( $Ar = 2,6-Me_2C_6H_3$ ) into the M-Me

bond of  $[\text{MCp}^*\text{Cl}_{4-x}\text{Me}_x]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,<sup>18</sup>  $\text{Ta}$ ,<sup>19-20, 260</sup>  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $x = 1-4$ ) complexes, in which a series of iminoacyl ( $x=1$ ), azametalcyclopropane ( $x=2,3$ ) and alkenylamido imido ( $x=3,4$ ) derivatives were synthesized. In addition, new iminoacyl compounds  $[\text{MLX}(\text{NAr})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr}\}]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ;  $\text{M} = \text{Ta}$ ,  $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{R}$ ;  $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) were obtained via insertion of isocyanide into  $\text{M-C}_{\text{alkyl}}$  bond of alkyl chlorides or dialkyl imido complexes  $[\text{MLXR}(\text{NAr})]$ ; in contrast with previous results the insertion into alkyl methyl imido species implied the migration of the alkyliminoacyl and alkyl methyliminoacyl complexes, respectively.<sup>16</sup>

In view of these precedents and as an extension inside the research line of our group the main target of this Ph.D. work has been: The synthesis, reactivity and non-rigidity stereochemical studies of new imido niobium and tantalum complexes, using the high resolution Multinuclear Magnetic Resonance, particularly  $^{15}\text{N}$ .

**Chapter 1.** *Synthesis and structural study of trichlorido imido  $[\text{MCl}_3(\text{NtBu})\text{L}_2]$  and dichlorido hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl) borate imido  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{NtBu})]$  imido niobium and tantalum (V) complexes.*

Although the first metal-imido complexes of the type  $[\text{MX}_3(\text{NR})\text{L}_2]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{R} = \text{alkyl}, \text{aryl}$ ;  $\text{X} = \text{halide}$ ;  $\text{L} = \text{neutral } \sigma\text{-donor ligand}$ )<sup>54, 123-124</sup> were synthesized twenty years ago, their study is incomplete and only some molecular structure,<sup>123</sup> reactivity,<sup>54</sup> and luminescent properties<sup>124</sup> have been previously reported.

Pseudo-octahedral trichlorido imido compounds  $[\text{MCl}_3(\text{N}t\text{Bu})\text{py}_2]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **1**,  $\text{Ta}$  **2**) were prepared in better yields (>80%) by a modification of the reported method<sup>124</sup> when toluene solutions of  $\text{MCl}_5$  were treated with 2 equivalents of  $\text{NH}(t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)$  in the presence of an excess of pyridine. The reactions of **1-2** with stoichiometric amounts of *N, N, N', N'*-tetramethyl-ethylenediamine (tmeda) give solutions from which the adducts  $[\text{MCl}_3(\text{N}t\text{Bu})(\text{tmeda})]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **3**,  $\text{Ta}$  **4**) can be isolated as microcrystalline solids. In addition,  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **5**,  $\text{Ta}$  **6**) were prepared when the trichlorido imido derivatives **1-2** were treated with 1 equivalent of  $\text{KTp}^*$  in refluxing toluene.

The chlorido derivatives **1-6** are moisture-sensitive, soluble in most organic solvents except dichlorido compounds and partially soluble in alkanes. Their spectroscopic data are in agreement with a *cis, mer*-pseudo-octahedral structure in the complexes **1-4** with the two py or one tmeda ligands in an axial/equatorial disposition whereas **5-6** exhibits a  $\text{Tp}^*$  ligand in a *fac*-coordination, as shown by their molecular solid-state structure established by x-ray diffraction.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic studies in  $[\text{MCl}_3(\text{N}t\text{Bu})\text{py}_2]$  complexes **1-2** show an exchange between axial and free pyridines. Moreover, the  $^{15}\text{N}_{\text{imide}}$  chemical shifts in the niobium complexes **1, 3** and **5** are larger than tantalum complexes **2, 4** and **6** due to the change of diamagnetic component of the magnetic shielding constant.<sup>141</sup>

**Chapter II.** *Synthesis and structural study of trialkyl  $[\text{MR}_3(\text{N}t\text{Bu})]$ , alkyl chlorido  $[\text{MTp}^*\text{Cl}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  and dimethyl  $[\text{MTp}^*\text{Me}_2(\text{N}t\text{Bu})]$  imido complexes.*



A detailed bibliography revision permits us to know that there are scarce synthetic and structural studies of alkyl imido group 5 metal complexes reported. Furthermore, only alkyl chlorido imido complexes  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}(\text{CH}_2t\text{Bu})(\text{NAr})]$  ( $\text{Ar}=\text{Ph}$ ,  $2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) were isolated from an alkylidene compound.<sup>58</sup>

Following on from these precedents, we carried out a systematic study of the chemical behavior of all starting chlorido compounds in alkylation reactions.  $[\text{MR}_3(\text{N}t\text{Bu})]$  [ $\text{M} = \text{Nb}/\text{Ta}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  **7/8**,  $\text{CH}_2\text{Ph}$  **9/10**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  **11/12**,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  **13/14**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  **15/16**,  $\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2$  **-/17**] were obtained in good yields (50-77%) by treatment of the trichlorido imido complexes  $[\text{MCl}_3(\text{N}t\text{Bu})\text{py}_2]$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  **1**,  $\text{Ta}$  **2**) with a stoichiometric amount of the corresponding Grignard reagent  $\text{MgClR}$  in toluene at room temperature. Further, treatment of the starting trichlorido derivatives with 1 or 2 equivalents of the magnesium reagent in order to get mono- or dialkylated complexes gave solutions from which a mixture of the corresponding trialkyl complex together with starting material were obtained. All the complexes are moisture sensitive and soluble in most organic solvents.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectroscopic data show that the three alkyl groups are equivalent this behavior in solution is consistent with a metal center in a characteristic three-legged piano-stool environment with a  $\text{C}_{3v}$  symmetry. Although, the resonance  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  not was detected for niobium complexes probably due to the fast relaxation of  $^{15}\text{N}$  in  $^{93}\text{Nb}$  quadrupole moment,<sup>207, 277</sup> the  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}$  chemical shifts in the tantalum compounds clearly depend on the volume of R and so, the resonances are more shielding with decreasing size of the R groups. We suggest that the steric hindrance between R and *t*Bu groups causes an

elongation of the Ta $\equiv$ N triple bond, decreasing the value of  $\sigma_{\text{dia}}$  shielding tensor and increasing the  $^{15}\text{N}$  chemical shift.

On the other hand, the alkylation of the dichlorido compounds [MTp\*Cl<sub>2</sub>(N*t*Bu)] (M = Nb **5**, Ta **6**) with the 1 equivalent or slight excess of the corresponding Grignard reagent MgClR, permits us to obtain in different conditions alkyl chlorido species [MTp\*ClR(N*t*Bu)] [M = Nb/Ta, R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18/19**, CH<sub>2</sub>Ph **20/21**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **22/23**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **24/25**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **26/27**]. The synthesis of chlorido methyl derivatives was carried out on an NMR tube scale. Benzene-d<sub>6</sub> solutions **1-2** were treated with 1 equivalent of MgClR to give chlorido methyl imido complex **28** as the major species (88%) due to an additional ligand redistribution process<sup>33-36</sup> well-known in the organometallic chemistry of group 4 and 5 metal complexes. In the case of tantalum was observed a mixture consisting of **6**, chlorido methyl imido **29** dimethyl imido **31** and Grignard starting material. To a solution of complexes **5-6** was added derivatives **30-31**, respectively. And finally, this resulted in an 88% yield of **28** and 71% of **29**.

Alternatively, toluene solutions of the dimethyl imido complexes **30-31** were prepared by treatment of starting dichlorido imido compounds **5-6** with 2 equivalents of MgClMe under different reaction conditions.

Adequate single crystals for X-ray diffraction studies of the alkyl chlorido complexes **19**, **20**, **21**, **22**, **23**, **24**, **26** and **27** were obtained by cooling to -30 °C over several days in saturated solutions of the complexes in hexane. All complexes display a core with a metal

atom coordination of ligand hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate ligand, a chlorine atom, an alkyl ligand and the axial-located imido moiety in a distorted octahedral geometry. These crystallographic studies showed the presence of two gauche conformation states with respect to the alkyl group being gauche-anti in the **19**, **24** and **26** complexes and gauche-syn in the **20**, **21**, **22**, **23** and **27** complexes. On the other hand, in the complexes **26-27** the  $\alpha$ -methylene hydrogen atoms of the  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  neophenyl ligand were located and isotropically refined. The short distance M-H favors an agnostic interaction<sup>217</sup> as has been reported for analogous alkyl niobium<sup>84</sup> and tantalum<sup>17</sup> complexes. This same effect have been observed in solution by NMR spectroscopy.<sup>213</sup>

**Chapter III** *Reactivity of the trialkyl  $[\text{MR}_3(\text{NtBu})]$  y alkyl imido  $[\text{MTp}^*\text{XR}(\text{NtBu})]$  complexes with 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$  and endo-  $\rightarrow$  exo- isomerization in chlorido iminoacyl imido complexes  $[\text{MTp}^*\text{Cl}(\text{NtBu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}]$ .*

Treatment of toluene solutions of  $[\text{MR}_3(\text{NtBu})]$  with 2 equivalents of  $\text{ArNC}$ , under rigorously anhydrous conditions, leads to solutions from which alkyl imido bis-iminoacyl derivatives  $[\text{MR}(\text{NtBu})\{\text{C}(\text{R})\text{NAr-}\kappa^2\text{C,N}\}_2]$  [ $\text{M} = \text{Nb/Ta}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  **32/-**,  $\text{CH}_2\text{Ph}$  **33/34**<sup>17</sup>,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  **35/36**,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  **37/38**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  **39/40**,  $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$  **-/41**] were obtained in good yields. When the insertion reaction was carried out with 1 or 3 equivalents of isocyanide, a mixture of the starting trialkyl and the bisiminoacyl complexes or a mixture of bis-iminoacyl derivatives **32-41** and an excess of isocyanide were obtained, respectively. Furthermore, the reactions of alkyl imido compounds  $[\text{MTp}^*\text{XR}(\text{NtBu})]$  with 1 equivalent of  $\text{ArNC}$

take place with migration of alkyl groups, leading to the formation of a series of dichloride and methyl imido iminoacyl derivatives [MTp\*X(NtBu){C(R)NAr- $\kappa^2$ C,N}] (M=Nb/Ta, X=Cl, R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **43/44**, CH<sub>2</sub>Ph **45/46**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> **47/48**, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> **49/50**, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph **51/52**, CH<sub>3</sub> **53/54**; X=Me, R=Me **55/56**).

The <sup>1</sup>H NMR spectra of the complexes **33-41** show two equivalent [MC(CH<sub>2</sub>R)NAr] iminoacyl moieties whose methylene protons appear as an AB spin system in agreement with a prochiral center. Additionally, the existence of an alkyl group directly bonded to metal was confirmed by the observation of a singlet which corresponded to its carbon resonances.

The iminoacyl <sup>13</sup>C resonances appear at  $\delta$  239...233 **32-41** and 253...248 **43-56** and the <sup>15</sup>N<sub>iminoacyl</sub> are shifted at  $\delta$  -120...-133 **32-41** and -112...-119 **43-56** for the niobium and tantalum complexes, respectively.

<sup>15</sup>N<sub>imido</sub>-Nb chemical shifts are higher than <sup>15</sup>N<sub>imido</sub>-Ta, the difference being ( $\Delta\delta = \delta\text{Nb} - \delta\text{Ta}$ )  $\approx$  19, 31 and 25 for *bis*-iminoacyl imido **33-40**, chlorido iminoacyl imido **43-54** and methyl iminoacylimido **55-56**, respectively. This may be due to the change of the diamagnetic component of magnetic shielding constant.<sup>140-141</sup> However, the <sup>15</sup>N and <sup>13</sup>C chemical shifts of the iminoacyl ligand are lower for niobium, as we can see in alkyl *bis*-iminoacyl imido ( $\Delta\delta^{15}\text{N} \approx -6$ ;  $\Delta\delta^{13}\text{C} \approx -14$ ) **33-40** and the chlorido iminoacyl imido ( $\Delta\delta^{15}\text{N} \approx -11$ ;  $\Delta\delta^{13}\text{C} \approx -14$ ) **43-54** complexes. We suggest that in this

case the observed differences can be due to the different electronegativity of niobium ( $\chi=1.23$  eV) and tantalum ( $\chi=1.33$  eV).

During the monitoring of the insertion process by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy a fact attracted our attention. After addition of the isocyanide ( $\approx 1\text{h}$ ) to a benzene- $\text{d}_6$  solutions of the alkyl chlorido imido  $[\text{NbTp}^*\text{ClR}(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$  **20**,  $\text{CH}_2t\text{Bu}$  **22**,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  **24**,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  **26**) complexes the first  $^1\text{H}$  NMR spectrum showed the presence of starting alkyl chlorido compound together with a species **A** which in the time is transformed to a different species **B**. However, in the case of the niobium ( $\text{X}=\text{Cl}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$  **18**,  $\text{CH}_3$  **28** y  $\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}=\text{Me}$  **30**) complexes and in all tantalum complexes **19**, **21**, **23**, **25**, **27**, **29** and **31** only the starting alkyl chlorido compound and the final species **B** were observed. Based on the NOESY spectrum data, **A** and **B** species correspond to the structures in which the iminoacyl ligand exhibits an *endo*- and *exo*- orientation, respectively, whereas the detected process in some niobium complexes consist of an irreversible isomerization *endo*-  $\rightarrow$  *exo*- controlled by thermodynamic factors. Further, the isomerization rate in the iminoacyl niobium derivatives decreases with the volume of alkyl groups  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3 < \text{CH}_2\text{CMe}_3 \approx \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph} < \text{CH}_2\text{Ph} \ll \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ .

Finally, the iminoacyl tantalum complex  $[\text{TaTp}^*\text{Cl}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NAr}-\kappa^2\text{C},\text{N}\}]$  **46** was studied by X-ray diffraction methods. Its crystal structure in solid state shows a tantalum atom in a pseudooctahedral environment and an iminoacyl ligand in a *exo*- disposition.

**Chapter IV.** *Synthesis of amido imido complexes [MTp\*X(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)] (X=Cl, Me, NMe<sub>2</sub>), reactivity towards B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> and stereochemical non-rigidity studies.*

Dichlorido imido compounds **5-6** react with a slight excess of LiNMe<sub>2</sub>, in toluene at room temperature, giving the amido chlorido complexes [MTp\*Cl(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)] (M=Nb **57**, Ta **58**). Mixed amido methyl derivatives [MTp\*Me(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)] (M=Nb **59**, Ta **60**) were isolated by heating a mixture of **57** (50 °C) **58** (90 °C) with MgClMe in an 1:1 ratio over several days. In addition, the treatment of **5-6** with a large excess of LiNMe<sub>2</sub> yielded the bis-amido compounds [MTp\*(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N*t*Bu)] (M=Nb **60**, Ta **61**) in good yields.

The pseudooctahedral complexes **57-62** contain a Tp\* ligand that exhibits an axial and two equatorial 3,5-dimethyl-pyrazolyl groups, and *cis*- and a *trans*- methyl groups of the NMe<sub>2</sub> ligands. Additionally, the molecular solid-state structure of amido chlorido complex **58** confirmed the NMR data.

In complexes **57-62** the restricted rotation of the NMe<sub>2</sub> group around the M-N<sub>amido</sub> bond was detected and studied, the rate being clearly dependent on the inductive effect of the substituent X and varies in the order X = NMe<sub>2</sub> > Me > Cl, being slower for M = Ta.

The chemical behavior of the derivatives **57-62** towards B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> was followed by NMR spectroscopy using bromobenzene-d<sub>5</sub>. Amido chlorido imido compounds **57-58** do not react with borane. Amido methyl imido complexes **59-60** produce cation-like species [MTp\*(NMe<sub>2</sub>)(N*t*Bu)]<sup>+</sup>[BMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (M=Nb **63**, Ta **64**) by

abstraction of a methyl group bonded to the metal. An exchange takes place between two enantiomers through a transition state in cationic and also occurs migratory decoordination-coordination between axial and equatorial pyrazolyl rings which can be regarded as a pseudorotation around a  $C_3$  local symmetry axis passing through the metal and Boron (Tp\*) atoms

On the other hand, for bis-amido imido derivatives **61-62** the reaction takes place with hydride abstraction from a methyl substituent of a NMe<sub>2</sub> ligand to give the borate anion [BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and the carbocationic species [MTp\*(NMe<sub>2</sub>){N(CH<sub>2</sub>)Me-κ<sup>1</sup>N}(NtBu)]<sup>+</sup> (M=Nb **65**, Ta **66**), with a methyl imine ligand κ<sup>1</sup>N-coordinated to the metal atom. In complexes **65-66** was observed a slow spin exchange between the H<sub>cis</sub> and H<sub>trans</sub> positions in the N(Me)=CH<sub>2</sub> imine ligand and also between Me<sub>trans</sub> of the NMe<sub>2</sub> and the methyl group of the imine ligand. We explain this behavior in terms of elimination-addition of the hydrogen anion by a Lewis acid.

## Conclusions

- 1) New imido niobium and tantalum (M= Nb, Ta) imido complexes, trichlorido [MCl<sub>3</sub>(NtBu)L<sub>x</sub>] (M=Nb, Ta; L=py, x =2; L=tmeda, x=1), dichlorido hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate [MTp\*Cl<sub>2</sub>(NtBu)] (M=Nb, Ta; L=BH(3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>3</sub>HN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>=Tp\*), trialkyl [MR<sub>3</sub>(NtBu)] (M=Nb,Ta; R=Me, CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>tBu, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>; M=Ta, R=CH<sub>2</sub>CMeCH<sub>2</sub>) alkyl chlorido and dimethyl [MTp\*XR(NtBu)] (M=Nb, Ta; X=Cl, R=Me, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph,

$\text{CH}_2t\text{Bu}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ;  $\text{X}=\text{R}=\text{Me}$ ) and amido  $[\text{MTp}^*\text{X}(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]$  ( $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{NMe}_2$ ) have been prepared.

- 2) NMR spectroscopic data support a *cis,mer*-pseudooctahedral geometry of the trichlorido compounds. The *bis*-pyridine species show an exchange process between  $\text{py}_{\text{axial}}$  and  $\text{py}_{\text{free}}$ , whereas in the *tmeda* derivatives the bidentate ligand maintains a rigid axial/equatorial disposition.
- 3) Trialkyl complexes exhibit a characteristic three-legged piano-stool geometry with three alkyl groups  $\sigma$  bonded to metal atom, except in the *tris*-2-methylallyl tantalum derivative in which the ligands are  $\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2$  coordinated.
- 4) Alkyl chlorido compounds  $[\text{MTp}^*\text{ClR}(\text{N}t\text{Bu})]$  are *fac*-pseudooctahedral with two different conformational states of alkyl ligand (*gauche-syn gauche-anti*), observed in solution and solid state.
- 5) The insertion of 2,6-dimethylphenyl isocyanide into the M-C bond of alkyl imido complexes takes place with the formation of alkyl *bis*-iminoacyl and chlorido methyl iminoacyl compounds from trialkyl and alkyl chlorido species, respectively. In the last case, for  $\text{M}=\text{Nb}$  when the insertion is followed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy we can observe an irreversible *endo*-  $\rightarrow$  *exo*- isomerization process whose rate is dependent of volume of the alkyl group, whereas for  $\text{M}=\text{Ta}$  only the direct formation of *exo*- isomers was observed.



- 6) The amido complexes  $[\text{MTp}^*\text{X}(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]$  reactivity was tested against trispentafluorophenylborane, resulting in: i- amido chloride derivatives are inert, ii-methyl species result in "cation like" amido compounds  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]^+$   $[\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (M = Nb, Ta), in which the exchange takes place between two enantiomers through a cationic transition state and iii- *bis*-amido complexes, Lewis acid H-abstracting a ligand dimethylamido methyl group, as the mechanism that we proposed, forming a cationic species containing an imine ligand- $\kappa^1\text{N}$   $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})\{\text{NMe}(\text{CH}_2)-\kappa^1\text{N}\}]^+$   $[\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (M = Nb, Ta).
- 7) In amido imido complexes  $[\text{MTp}^*\text{X}(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})]$  the rotation about M-N<sub>amido</sub> bonded is restricted and its speed depends on the inductive effect (I) substituent  $\text{NMe}_2 > \text{Me} > \text{Cl}$ , being slightly faster for niobium. However, cationic species  $[\text{MTp}^*\text{NMe}_2(\text{N}t\text{Bu})]^+$   $[\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  and  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)\{\text{NMe}(\text{CH}_2)-\kappa^1\text{N}(\text{N}t\text{Bu})\}]^+$   $[\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  the speed of rotation is much greater than in neutral species. Furthermore, the process of ligand pseudorotation vector Tp\* B-M around the carbocationic species  $[\text{MTp}^*(\text{NMe}_2)(\text{N}t\text{Bu})\{\text{NMe}(\text{CH}_2)-\kappa^1\text{N}(\text{N}t\text{Bu})\}]^+$  was observed and characterized.
- 8) In all the isostructural compounds the chemical shifts  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}\equiv\text{Nb}$  are greater than  $^{15}\text{N}_{\text{imido}}\equiv\text{Ta}$  due to the diamagnetic component of the shielding magnetic constant. However, the ligand resonances iminoacyl as much  $^{15}\text{N}$  and  $^{13}\text{C}$  are more shielded by niobium complexes and do not depend on the

atomic number of the metal ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), but rather on its electronegativity.

# **BIBLIOGRAFÍA**



- 1.→D. E. Wigley. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239-482.
- 2.→L. Djakovitch; W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 71-78.
- 3.→A. Schorn; J. Sundermeyer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947-2955.
- 4.→T. Cuenca; P. Royo. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 447-498.
- 5.→S. D. Ittel; L. K. Johnson; M. Brookhart. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1204.
- 6.→W. E. Piers; D. J. H. Emslie. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 131-155.
- 7.→V. C. Gibson; S. K. Spitzmesser. *Chem. Rev.* **2002**, *103*, 283-316.
- 8.→D. W. Stephan. *Organometallics* **2005**, *24*, 2548-2560.
- 9.→M. Gómez. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3681-3697.
- 10.→R. R. Schrock; A. H. Hoveyda. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- 11.→P. D. Bolton; P. Mountford. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 355-366.
- 12.→L. D. Durfee; I. P. Rothwell. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079.
- 13.→L. D. Durfee; J. E. Hill; P. E. Fanwick; I. P. Rothwell. *Organometallics* **1990**, *9*, 75-80.
- 14.→A. C. Filippou; W. Grünleitner; E. O. Fischer; W. Imhof; G. Huttner. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 165-179.
- 15.→A. Martín; M. Mena; M. A. Pellinghelli; P. Royo; R. Serrano; A. Tiripicchio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2117-2122.
- 16.→A. Castro; M. V. Galakhov; M. Gómez; P. Gómez-Sal; A. Martín; F. Sánchez. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 36-53.
- 17.→L. L. Anderson; J. A. R. Schmidt; J. Arnold; R. G. Bergman. *Organometallics* **2006**, *25*, 3394-3406.
- 18.→A. Castro; M. V. Galakhov; M. Gómez; P. Gómez-Sal; A. Martín; F. Sánchez; P. Velasco. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2047-2054.
- 19.→M. V. Galakhov; M. Gómez; G. Jiménez; M. A. Pellinghelli; P. Royo; A. Tiripicchio. *Organometallics* **1994**, *13*, 1564-1566.
- 20.→M. V. Galakhov; M. Gómez; G. Jiménez; P. Royo; M. A. Pellinghelli; A. Tiripicchio. *Organometallics* **1995**, *14*, 2843-2854.
- 21.→M. V. Galakhov; M. Gómez; G. Jiménez; P. Royo; M. A. Pellinghelli; A. Tiripicchio. *Organometallics* **1995**, *14*, 1901-1910.
- 22.→M. C. Burland; T. W. Pontz; T. Y. Meyer. *Organometallics* **2002**, *21*, 1933-1941.

- 23.→E. A. Maatta; Y. Du; A. L. Rheingold. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1990**, 756-757.
- 24.→G. Hogarth; P. C. Konidaris. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 149-152.
- 25.→D. Mansuy; J.-P. Mahy; A. Dureault; G. Bedi; P. Battioni. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1984**, 1161-1163.
- 26.→P. J. Walsh; A. M. Baranger; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708-1719.
- 27.→A. M. Baranger; P. J. Walsh; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2753-2763.
- 28.→R. R. Schrock; I. A. Weinstock; A. D. Horton; A. H. Liu; M. H. Schofield. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2686-2687.
- 29.→C. P. Schaller; P. T. Wolczanski. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 131-144.
- 30.→R. H. Grubbs; W. Tumas. *Science* **1989**, 243, 907-915.
- 31.→R. R. Schrock. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158-165.
- 32.→S. A. Blum; P. J. Walsh; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14276-14277.
- 33.→P. J. Walsh; F. J. Hollander; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8729-8731.
- 34.→C. C. Cummins; S. M. Baxter; P. T. Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8731-8733.
- 35.→H. M. Hoyt; F. E. Michael; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1018-1019.
- 36.→J. De With; A. D. Horton; A. G. Orpen. *Organometallics* **1993**, 12, 1493-1496.
- 37.→P. J. Walsh; F. J. Hollander; R. G. Bergman. *Organometallics* **1993**, 12, 3705-3723.
- 38.→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**, 739-751.
- 39.→J. Sánchez-Nieves; P. Royo; M. A. Pellinghelli; A. Tiripicchio. *Organometallics* **2000**, 19, 3161-3169.
- 40.→P. Royo; J. Sánchez-Nieves. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 61-68.
- 41.→S. Prashar; M. Fajardo; A. Garcés; I. Dorado; A. Antiñolo; A. Otero; I. López-Solera; C. López-Mardomingo. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1304-1314.

- 42.→T. C. Jones; A. J. Nielson; C. E. F. Rickard. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1984**, 205-206.
- 43.→D. M. Antonelli; W. P. Schaefer; G. Parkin; J. E. Bercaw. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 213-220.
- 44.→W. A. Herrmann; W. Baratta. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 357-361.
- 45.→W. A. Herrmann; W. Baratta; E. Herdtweck. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1951-1953.
- 46.→G. Proulx; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6382-6383.
- 47.→G. Proulx; R. G. Bergman. *Organometallics* **1996**, 15, 684-692.
- 48.→I. Manners; P. Paetzold. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1988**, 183-185.
- 49.→K. M. Doxsee; J. B. Farahi; H. Hope. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8889-8898.
- 50.→F. J. de la Mata; J. W. Ziller. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 85-92.
- 51.→S. M. Rocklage; R. R. Schrock. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7808-7809.
- 52.→S. M. Rocklage; R. R. Schrock. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3077-3081.
- 53.→P. A. Bates; A. J. Nielson; J. M. Waters. *Polyhedron* **1985**, 4, 1391-1401.
- 54.→Y. W. Chao; P. A. Wexler; D. E. Wigley. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3860-3868.
- 55.→S. Trofimenko. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943-980.
- 56.→M. Etienne. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 201-236.
- 57.→J. Ipaktschi; W. Sulzbach. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 59-70.
- 58.→J. M. Boncella; M. L. Cajigal; K. A. Abboud. *Organometallics* **1996**, 15, 1905-1912.
- 59.→S. Trofimenko. *The Coordination Chemistry of Polypyrazolyl Borate Ligands*, Imperial College Press: London, **1999**.
- 60.→A. Otero; J. Fernández-Baeza; A. Antiñolo; J. Tejada; A. Lara-Sánchez. *Dalton Trans.* **2004**, 1499-1510.
- 61.→R. Rojas; M. Valderrama; G. Wu. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1295-1297.
- 62.→S. Milione; V. Bertolasi; T. Cuenca; A. Grassi. *Organometallics* **2005**, 24, 4915-4925.
- 63.→R. G. Howe; C. S. Tredget; S. C. Lawrence; S. Subongkoj; A. R. Cowley; P. Mountford. *Chem. Commun.* **2006**, 223-225.

- 64.→C. Cuomo; S. Milione; A. Grassi. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 611-618.
- 65.→S. Milione; C. Cuomo; A. Grassi. *Top Catal.* **2006**, *40*, 163-172.
- 66.→L. G. Hubert-Pfalzgraf; M. Tsunoda. *Polyhedron* **1983**, *2*, 203-210.
- 67.→D. C. Bradley; M. B. Hursthouse; J. Newton; N. P. C. Walker. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1984**, 188-190.
- 68.→L. G. Hubert-Pfalzgraf; J. G. Riess. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *47*, 7-11.
- 69.→D. L. Reger; M. E. Tarquini; L. Lebioda. *Organometallics* **1983**, *2*, 1763-1769.
- 70.→D. L. Reger; C. A. Swift; L. Lebioda. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 349-354.
- 71.→G. G. Lobbia; F. Bonati; P. Cecchi; A. Lorenzotti; C. Pettinari. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 317-323.
- 72.→M. Etienne; P. S. White; J. L. Templeton. *Organometallics* **1991**, *10*, 3801-3803.
- 73.→M. Etienne; P. Zeline; J. L. Templeton; P. S. White. *New J. Chem.* **1993**, *17*, 515-517.
- 74.→M. Etienne; P. S. White; J. L. Templeton. *Organometallics* **1993**, *12*, 4010.
- 75.→J. Sundermeyer; J. Putterlik; M. Foth; J. S. Field; N. Ramesar. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1201-1212.
- 76.→M. Etienne; F. Biasotto; R. Mathieu. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1994**, 1661-1662.
- 77.→M. Etienne. *Organometallics* **1994**, *13*, 410-412.
- 78.→G. G. Lobbia; P. Cecchi; S. Calogero; G. Valle; M. Chiarini; L. Stievano. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 297-305.
- 79.→F. Biasotto; M. Etienne; F. Dahan. *Organometallics* **1995**, *14*, 1870-1874.
- 80.→J. M. Boncella; M. L. Cajigal; A. S. Gamble; K. A. Abboud. *Polyhedron* **1996**, *15*, 2071-2078.
- 81.→P. Lorente; C. Carfagna; M. Etienne; B. Donnadiu. *Organometallics* **1996**, *15*, 1090-1092.
- 82.→M. Etienne; F. Biasotto; R. Mathieu; J. L. Templeton. *Organometallics* **1996**, *15*, 1106-1112.
- 83.→M. Etienne; B. Donnadiu; R. Mathieu; J. Fernández-Baeza; F. Jalón; A. Otero; M. E. Rodrigo-Blanco. *Organometallics* **1996**, *15*, 4597-4603.



- 84.→M. Etienne; R. Mathieu; B. Donnadiou. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3218-3228.
- 85.→K. Mashima; T. Oshiki; K. Tani. *Organometallics* **1997**, *16*, 2760-2762.
- 86.→A. Antiñolo; F. Carrillo-Hermosilla; J. Fernández-Baeza; M. Lanfranchi; A. Lara-Sánchez; A. Otero; E. Palomares; M. A. Pellinghelli; A. M. Rodríguez. *Organometallics* **1998**, *17*, 3015-3019.
- 87.→T. Oshiki; K. Mashima; S. I. Kawamura; K. Tani; K. Kitaura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1735-1748.
- 88.→J.-C. Hierso; M. Etienne. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 839-842.
- 89.→A. Schorm; J. Sundermeyer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947-2955.
- 90.→M. Etienne; J.-C. Hierso; P. J. Daff; B. Donnadiou; F. Dahan. *Polyhedron* **2004**, *23*, 379-383.
- 91.→P. Oulié; N. Bréfuel; L. Vendier; C. Duhayon; M. Etienne. *Organometallics* **2005**, *24*, 4306-4314.
- 92.→K. S. Heinselman; E. Pretsch; P. Bühlmann; C. Affolter; A. Herrero; R. Martínez. *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos 2001*, Ed. Springer-Verlag Ibérica.
- 93.→A. L. McKnight; R. M. Waymouth. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- 94.→W. Kaminsky. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3911-3921.
- 95.→Y. Suzuki; H. Terao; T. Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1493.
- 96.→P. M. Zeimentz; S. Arndt; B. R. Elvidge; J. Okuda. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404-2433.
- 97.→V. C. Gibson; C. Redshaw; G. A. Solan. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745-1776.
- 98.→K. Nomura; J. Liu; S. Padmanabhan; B. Kitiyanan. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 1-29.
- 99.→C. Lorber; B. Donnadiou; R. Choukroun. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4497-4498.
- 100.→C. Lorber; B. Donnadiou; R. Choukroun. *Organometallics* **2000**, *19*, 1963-1966.
- 101.→V. C. Gibson; C. Redshaw; M. R. J. Elsegood. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 767-769.
- 102.→H. Hagen; J. Boersma; G. van Koten. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 357-364.
- 103.→Y. Nakayama; H. Bando; Y. Sonobe; Y. Suzuki; T. Fujita. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 766-767.

- 104.→G. Sandro. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 229-243.
- 105.→C. Redshaw; L. Warford; S. H. Dale; M. R. J. Elsegood. *Chem. Commun.* **2004**, 1954-1955.
- 106.→A. K. Tomov; V. C. Gibson; D. Zaher; M. R. J. Elsegood; S. H. Dale. *Chem. Commun.* **2004**, 1956-1957.
- 107.→R. Schmidt; M. B. Welch; R. D. Knudsen; S. Gottfried; H. G. Alt. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 17-25.
- 108.→C. Redshaw; D. M. Homden; M. A. Rowan; M. R. J. Elsegood. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4067-4074.
- 109.→W. Wang; K. Nomura. *Macromolecules* **2005**, 38, 5905-5913.
- 110.→J. Yamada; K. Nomura. *Organometallics* **2005**, 24, 3621-3623.
- 111.→C. Redshaw; M. A. Rowan; D. M. Homden; S. H. Dale; M. R. J. Elsegood; S. Matsui; S. Matsuura. *Chem. Commun.* **2006**, 3329-3331.
- 112.→H. R. Bigmore; M. A. Zuideveld; R. M. Kowalczyk; A. R. Cowley; M. Kranenburg; E. J. L. McInnes; P. Mountford. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6411-6423.
- 113.→D. M. Homden; C. Redshaw; D. L. Hughes. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10827-10839.
- 114.→C.-T. Chen; L. H. Doerrer; V. C. Williams; M. L. H. Green. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 967-974.
- 115.→H. M. Pritchard; M. Etienne; L. Vendier; G. S. McGrady. *Organometallics* **2004**, 23, 1203-1206.
- 116.→C. Redshaw; M. Rowan; D. M. Homden; M. R. J. Elsegood; T. Yamato; C. Pérez-Casas. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 10129-10139.
- 117.→K. Hakala; B. Löfgren; M. Polamo; M. Leskelä. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 635-638.
- 118.→S. Murtuza; S. B. Harkins; G. S. Long; A. Sen. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1867-1872.
- 119.→K. Mashima. *Macromol. Symp.* **2000**, 159, 69-76.
- 120.→S. Feng; G. R. Roof; E. Y. X. Chen. *Organometallics* **2002**, 21, 832-839.
- 121.→J. Sánchez-Nieves; P. Royo; M. E. G. Mosquera. *Organometallics* **2006**, 25, 2331-2336.
- 122.→K. Michiue; T. Oshiki; K. Takai; M. Mitani; T. Fujita. *Organometallics* **2009**, 28, 6450-6457.
- 123.→N. Alastair J. *Polyhedron* **1988**, 7, 67-75.

- 124.→H.-T. Chiu; S.-H. Chuang; C.-E. Tsai; G.-H. Lee; S.-M. Peng. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2187-2190.
- 125.→K. S. Heinselman; V. M. Miskowski; S. J. Geib; L. C. Wang; M. D. Hopkins. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5530-5538.
- 126.→S. M. Pugh; D. J. M. Trösch; M. E. G. Skinner; L. H. Gade; P. Mountford. *Organometallics* **2001**, *20*, 3531-3542.
- 127.→M. Gómez; P. Gómez-Sal; J. M. Hernández. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5106-5114.
- 128.→C. García; M. Gómez; P. Gómez-Sal; J. M. Hernández. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4401-4415.
- 129.→A. V. Korolev; A. L. Rheingold; D. S. Williams. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2647-2655.
- 130.→K. S. Heinselman; E. Pretsch; P. Bühlmann; C. Affolter; A. Herrero; R. Martínez. *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*, Ed. Springer-Verlag Ibérica: **2001**.
- 131.→M. Akita; K. Ohta; Y. Takahashi; S. Hikichi; Y. Morooka. *Organometallics* **1997**, *16*, 4121-4128.
- 132.→N. M. West; S. Reinartz; P. S. White; J. L. Templeton. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2059-2066.
- 133.→K. L. Engelman; P. S. White; J. L. Templeton. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4461-4467.
- 134.→K. L. Engelman; P. S. White; J. L. Templeton. *Organometallics* **2010**, *29*, 4943-4949.
- 135.→M. Gómez; P. Gómez-Sal; G. Jiménez; A. Martín; P. Royo; J. Sánchez-Nieves. *Organometallics* **1996**, *15*, 3579-3587.
- 136.→J. M. Decker; S. J. Geib; T. Y. Meyer. *Organometallics* **1999**, *18*, 4417-4420.
- 137.→A. Galindo; M. Gómez; P. Gómez-Sal; A. Martín; D. del Río; F. Sánchez. *Organometallics* **2001**, *21*, 293-304.
- 138.→C. Hansch; A. Leo; R. W. Taft. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- 139.→N. Isaacs. *Physical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical: **1987**.
- 140.→A. J. Pople. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill: **1959**.
- 141.→W. E. Lamb. *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 817-819.

- 142.→U. Burckhardt; G. L. Casty; J. Gavenonis; T. D. Tilley. *Organometallics* **2002**, *21*, 3108-3122.
- 143.→J. Gavenonis; T. D. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8536-8537.
- 144.→J. M. McInnes. *Chem. Commun.* **1998**, 1669-1670.
- 145.→W. A. Nugent. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965-969.
- 146.→E. Haak; I. Bytschkov; S. Doye. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389-3391.
- 147.→L. L. Anderson; J. Arnold; R. G. Bergman. *Organic Letters* **2004**, *6*, 2519-2522.
- 148.→E. W. Harlan; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 186-193.
- 149.→S. D. Gray; K. J. Weller; M. A. Bruck; P. M. Briggs; D. E. Wigley. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678-10693.
- 150.→K. S. Heinselman; M. D. Hopkins. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12340-12341.
- 151.→P. A. Fox; S. D. Gray; M. A. Bruck; D. E. Wigley. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6027-6036.
- 152.→K. C. Jayaratne; G. P. A. Yap; B. S. Haggerty; A. L. Rheingold; C. H. Winter. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4910-4920.
- 153.→P. J. McKarns; G. P. A. Yap; A. L. Rheingold; C. H. Winter. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5968-5969.
- 154.→D. S. Williams; D. W. Thompson; A. V. Korolev. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6526-6527.
- 155.→R. Hoffmann. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711-724.
- 156.→V. C. Gibson; A. D. Poole; U. Siemeling; D. N. Williams; W. Clegg; D. C. R. Hockless. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, C12-C14.
- 157.→M. I. Alcalde; M. P. Gómez-Sal; P. Royo. *Organometallics* **1999**, *18*, 546-554.
- 158.→M. J. Humphries; M. L. H. Green; R. E. Douthwaite; L. H. Rees. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555-4562.
- 159.→T.-G. Ong; G. P. A. Yap; D. S. Richeson. *Chem. Commun.* **2003**, 2612-2613.
- 160.→W. A. Nugent; B. L. Haymore. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123-175.
- 161.→A. Antiñolo; S. García-Lledó; J. M. de Ilarduya; A. Otero. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 85-90.

- 162.→W. A. Nugent; J. M. Mayer. *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York **1988**.
- 163.→W. A. Herrmann; D. W. Marz; E. Herdtweck. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 285-303.
- 164.→W. A. Herrmann; G. Weichselbaumer; R. A. Paciello; R. A. Fischer; E. Herdtweck; J. Okuda; D. W. Marz. *Organometallics* **1990**, 9, 489-496.
- 165.→J. De With; A. D. Horton; A. G. Orpen. *Organometallics* **1990**, 9, 2207-2209.
- 166.→J. Sundermeyer. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1977-1979.
- 167.→D. S. Glueck; J. Wu; F. J. Hollander; R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2041-2054.
- 168.→D. C. Bradley; M. B. Hursthouse; A. J. Howes; A. N. de M. Jelfs; J. D. Runnacles; M. Thornton-Pett. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 841-847.
- 169.→T. E. Glassman; M. G. Vale; R. R. Schrock. *Organometallics* **1991**, 10, 4046-4057.
- 170.→U. Radius; J. Sundermeyer. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2183-2186.
- 171.→J. Sundermeyer; U. Radius; C. Burschka. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2379-2384.
- 172.→M. Jolly; J. P. Mitchell; V. C. Gibson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1331-1332.
- 173.→M. L. H. Green; P. C. Konidaris; P. Mountford; S. J. Simpson. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1992**, 256-259.
- 174.→U. Siemeling; V. C. Gibson. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C25-C27.
- 175.→G. Parkin; A. van Asselt; D. J. Leahy; L. Whinnery; N. G. Hua; R. W. Quan; L. M. Henling; W. P. Schaefer; B. D. Santarsiero; J. E. Bercaw. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 82-85.
- 176.→D. P. Smith; K. D. Allen; M. D. Carducci; D. E. Wigley. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1319-1320.
- 177.→T. C. Baldwin; S. R. Huber; M. A. Bruck; D. E. Wigley. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5682-5686.
- 178.→S. R. Huber; T. C. Baldwin; D. E. Wigley. *Organometallics* **1993**, 12, 91-97.
- 179.→M. S. Rau; C. M. Kretz; G. L. Geoffroy; A. L. Rheingold. *Organometallics* **1993**, 12, 3447-3460.
- 180.→S. Schmidt; J. Sundermeyer. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 127-138.

- 181.→V. C. Gibson; A. D. Poole. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1995**, 2261-2262.
- 182.→P. E. Collier; S. C. Dunn; P. Mountford; O. V. Shishkin; D. Swallow. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3743-3745.
- 183.→F.-Q. Liu; A. Herzog; H. W. Roesky; I. Usón. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 741-744.
- 184.→K. Köhler; H. W. Roesky; A. Herzog; H. Gornitzka; A. Steiner; I. Usón. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1773-1777.
- 185.→M. C. W. Chan; V. C. Gibson; J. M. Cole; J. A. K. Howard. *Chem. Commun.* **1997**, 2345-2346.
- 186.→C. Redshaw; V. C. Gibson; W. Clegg; A. J. Edwards; B. Miles. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3343-3348.
- 187.→J. M. Mayer; C. J. Curtis; J. E. Bercaw. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2651-2660.
- 188.→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, 2549-2555.
- 189.→M. I. Alcalde; P. Gómez-Sal; A. Martín; P. Royo. *Organometallics* **1998**, 17, 1144-1150.
- 190.→M. C. W. Chan; J. M. Cole; V. C. Gibson; J. A. K. Howard; C. Lehmann; A. D. Poole; U. Siemeling. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 103-112.
- 191.→A. Castro; M. V. Galakhov; M. Gómez; P. Gómez-Sal; A. Martín; P. Royo. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 554, 185-194.
- 192.→A. Castro; M. V. Galakhov; M. Gómez; F. Sánchez. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 161-168.
- 193.→G. A. Luinstra; L. C. Ten Cate; H. J. Heeres; J. W. Pattiasina; A. Meetsma; J. H. Teuben. *Organometallics* **1991**, 10, 3227-3237.
- 194.→E. B. Tjaden; J. M. Stryker. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2083-2085.
- 195.→R. Arteaga-Müller; J. Sánchez-Nieves; J. Ramos; P. Royo; M. E. G. Mosquera. *Organometallics* **2008**, 27, 1417-1426.
- 196.→W. M. Vaughan; K. A. Abboud; J. M. Boncella. *Organometallics* **1995**, 14, 1567-1577.
- 197.→S. Holmes; C. J. Carrano. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1231-1235.
- 198.→C. J. Carrano; M. Mohan; S. M. Holmes; R. de la Rosa; A. Butler; J. M. Charnock; C. D. Garner. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 646-655.

- 199.→S. J. Chen; G. P. A. Yap; Z. L. Xue. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2009**, *52*, 1583-1589.
- 200.→C. H. Winter; P. H. Sheridan; T. S. Lewkebandara; M. J. Heeg; J. W. Proscia. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1095-1097.
- 201.→S. Scheuer; J. Fischer; J. Kress. *Organometallics* **1995**, *14*, 2627-2629.
- 202.→G. L. Casty; J. M. Stryker. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7814-7815.
- 203.→P. T. Gomes; M. L. H. Green; A. M. Martins; P. Mountford. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 121-125.
- 204.→R. J. Puddephatt; M. A. Stalteri. *Organometallics* **1983**, *2*, 1400-1405.
- 205.→M. T. Reetz; S. H. Kyung; J. Westermann. *Organometallics* **1984**, *3*, 1716-1717.
- 206.→R. F. Jordan. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 321-326.
- 207.→J.W. Akkit; B. E. Mann. *NMR and Chemistry: An Introduction to Modern NMR Spectroscopy* Cheltenham, UK, **2000**.
- 208.→R. R. Schrock; P. Meakin. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5288-5290.
- 209.→N. J. Bailey; J. A. Cooper; H. Gailus; M. L. H. Green; J. T. James; M. A. Leech. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3579-3584.
- 210.→P. J. Stewart; A. J. Blake; P. Mountford. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1982-1986.
- 211.→N. Kaltsoyannis; P. Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 781-790.
- 212.→M. E. G. Skinner; T. Toupance; D. A. Cowhig; B. R. Tyrrell; P. Mountford. *Organometallics* **2005**, *24*, 5586-5603.
- 213.→D. A. Pantazis; J. E. McGrady; M. Besora; F. Maseras; M. Etienne. *Organometallics* **2008**, *27*, 1128-1134.
- 214.→M. K. Wiedmann; M. J. Heeg; C. H. Winter. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5382-5391.
- 215.→W. Scherer; G. S. McGrady. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782-1806.
- 216.→M. Besora; F. Maseras; J. E. McGrady; P. Oulie; D. H. Dinh; C. Duhayon; M. Etienne. *Dalton Trans.* **2006**, 2362-2367.
- 217.→M. Etienne; J. E. McGrady; F. Maseras. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 635-646.
- 218.→K. W. Chiu; R. A. Jones; G. Wilkinson; A. M. R. Galas; M. B. Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2088-2097.

- 219.→L. R. Chamberlain; B. D. Steffey; I. P. Rothwell; J. C. Huffman. *Polyhedron* **1989**, 8, 341-349.
- 220.→T. C. Flood. *Topics in Stereochemistry*, G.L. Geoffrey, Ed.; Wiley: New York, **1981**; Vol. 12.
- 221.→J. J. Alexander. *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, F.R. Hartley, Ed.; Wiley: New York, **1985**; Vol. 2.
- 222.→H. Brunner; J. Wachter; J. Schmidbauer; G. M. Sheldrick; P. G. Jones. *Organometallics* **1986**, 5, 2212-2219.
- 223.→L. D. Durfee; P. E. Fanwick; I. P. Rothwell; K. Folting; J. C. Huffman. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4720-4722.
- 224.→*Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier Ed.: **2007**; Vol. 4.
- 225.→P. C. Ford. *Catalytic activation of CO*, ACS Symposium, American Chemical Society: Washington DC, **1981**; Vol. 152.
- 226.→F. A. Cotton; G. Wilkinson; C.A. Murillo; M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6 ed.; **1999**.
- 227.→B. Crociani; R. L. Richards. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1973**, 127b-128.
- 228.→J. D. Wilkins. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 67, 269-275.
- 229.→A. H. Klazinga; J. H. Teuben. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 75-81.
- 230.→G. R. Owen; R. N. Vilar; A. J. P. White; D. J. Williams. *Organometallics* **2002**, 21, 4799-4807.
- 231.→M. Knorr; I. Jourdain; P. Braunstein; C. Strohmam; A. Tiripicchio; F. Ugozzoli. *Dalton Trans.* **2006**, 5248-5258.
- 232.→M. Behnam-Dehkordy; B. Crociani; M. Nicolini; R. L. Richards. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, 69-80.
- 233.→T. Y. Meyer; L. R. Garner; N. C. Baenziger; L. Messerle. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4045-4050.
- 234.→T. V. Lubben; K. Ploessl; J. R. Norton; M. M. Miller; O. P. Anderson. *Organometallics* **1992**, 11, 122-127.
- 235.→S. M. Beshouri; P. E. Fanwick; I. P. Rothwell; J. C. Huffman. *Organometallics* **1987**, 6, 891-893.
- 236.→M. D. Curtis; J. Real; W. Hirpo; W. M. Butler. *Organometallics* **1990**, 9, 66-74.
- 237.→A. C. Filippou; W. Grünleitner; C. Völkl. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 181-203.



- 238.→A. C. Filippou; C. Völkl; P. Kiprof. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 375-394.
- 239.→H. Günther. *NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons: **1995**.
- 240.→P. Granger; R. K. Harris. *Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids-Chemical Applications*, NATO ASI Series: London, **1988**.
- 241.→T. R. Cundari. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807-818.
- 242.→M. Karplus; J. A. Pople. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 2803-2807.
- 243.→M. F. Lappert; N. T. Luong-Thi; C. R. C. Milne. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C35-C37.
- 244.→L. R. Chamberlain; L. D. Durfee; P. E. Fanwick; L. Kobriger; S. L. Latesky; A. K. McMullen; I. P. Rothwell; K. Folting; J. C. Huffman. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 390-402.
- 245.→J. C. Otter; C. L. Adamson; C. H. Yoder; A. L. Rheingold. *Organometallics* **1990**, *9*, 1557-1562.
- 246.→R. F. Jordan; D. F. Taylor; N. C. Baenziger. *Organometallics* **1990**, *9*, 1546-1557.
- 247.→M. F. Lappert. *Metal Amide Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- 248.→D. C. Bradley; M. H. Chisholm; C. E. Heath; M. B. Hursthouse. *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1969**, 1261-1261.
- 249.→T. Büttner; J. Geier; G. Frison; J. Harmer; C. Calle; A. Schweiger; H. Schönberg; H. Grützmacher. *Science* **2005**, *307*, 235-238.
- 250.→V. Schomaker; D. P. Stevenson. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 37-40.
- 251.→R. Blom; A. Haaland. *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 21-27.
- 252.→F. A. Carey. *Química Orgánica.*, McGraw-Hill Interamericana: México, **2006**.
- 253.→H. Burger; U. Dammgen. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 295-306.
- 254.→F. T. Ladipo; J. S. Merola. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4172-4173.
- 255.→D. Conner; K. N. Jayaprakash; T. R. Cundari; T. B. Gunnoe. *Organometallics* **2004**, *23*, 2724-2733.
- 256.→W. Petz. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 369-375.
- 257.→A. Galindo; M. Gómez; D. del Río; F. Sánchez. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1326-1335.

- 258.→S. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford,UK, **1961**.
- 259.→K. M. Jackman; F. A. Cotton *DNMR Spectroscopy*, New York, **1975**.
- 260.→M. Galakhov; A. Martín; M. Mena; C. Yélamos. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 217-220.
- 261.→W. E. Piers; T. C. Chivers. *Chem. Soc. Rev* **1997**, 345-354.
- 262.→E. Y.-X. Chen; T. J. Marks. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391-1434.
- 263.→F. Focante; P. Marcandelli; A. Sironi; L. Resconi. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 170-188.
- 264.→K. P. Bryliakov; E. P. Talsi; A. Z. Voskoboynikov; S. J. Lancaster; M. Bochmann. *Organometallics* **2008**, 27, 6333-6342.
- 265.→P. A. Wilson; J. A. Wright; V. S. Oganessian; S. J. Lancaster; M. Bochmann. *Organometallics* **2008**, 27, 6371-6374.
- 266.→H. Lee; K. Nienkemper; R. F. Jordan. *Organometallics* **2008**, 27, 5075-5081.
- 267.→K. Itagaki; K. Kakinuki; S. Katao; T. Khamnaen; M. Fujiki; K. Nomura; S. Hasumi. *Organometallics* **2009**, 28, 1942-1949.
- 268.→A. P. Duncan; S. M. Mullins; J. Arnold; R. G. Bergman. *Organometallics* **2001**, 20, 1808-1819.
- 269.→A. Shafir; J. Arnold. *Organometallics* **2003**, 22, 567-575.
- 270.→N. Millot; C. C. Santini; B. Fenet; J. M. Basset. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328-3335.
- 271.→G. A. Olah. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1393-1405.
- 272.→V.I.Bakhmutov; M.V.Galakhov. *Russian Chem. Rev.* **1989**, 57, 839-859.
- 273.→R. J. Errington; . *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Blackie A&P an Imprint of Chapman & Hall: Londres, **1997**.
- 274.→D. D. Perrin; W. L. F. Armarego; . *Purification of Laboratory Chemicals*, 4<sup>a</sup> ed.; Oxford **2002**.
- 275.→A. G. Massey; A. J. Park. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
- 276.→S. Trofimenko. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842-1844.
- 277.→A.Carrington; A. D. McLachlan. *Introduction to Magnetic Resonance* New York, **1979**.