



UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
DI[SILIL(*terc*-BUTIL)AMIDO]-CICLOPENTADIENIL
TITANIO Y ZIRCONIO**

*María Sudupe Ormeño
Alcalá de Henares, 2007*



UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
DI[SILIL(*terc*-BUTIL)AMIDO]-CICLOPENTADIENIL
TITANIO Y ZIRCONIO**

*Memoria presentada en la
Universidad de Alcalá, para
optar al grado de Doctora en
Química por la Licenciada
María Sudupe Ormeño*

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

Y **JESÚS CANO SIERRA**, Investigador del programa Juan de la Cierva contratado por la Universidad de Alcalá.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria Titulada: "**Síntesis, caracterización, y reactividad de complejos di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienil titanio y zirconio**" ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la Licenciada María Sudupe Ormeño, y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, a 1 de Marzo del 2007

Fdo. Prof. Pascual Royo Gracia.

Fdo. Dr. Jesús Cano Sierra

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

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: "**Síntesis, caracterización, y reactividad de complejos di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienil titanio y zirconio**" ha sido dirigida por el Dr. Pascual Royo Gracia, codirigida por el Dr. Jesús Cano Sierra y realizada, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la Licenciada María Sodupe Ormeño, y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, a 1 de Marzo del 2007

Fdo. Prof. Tomás Cuenca Ágreda.

En algún momento dije que no escribiría esta página, y como siempre, acabo haciendo aquello que siempre dije que nunca haría. NUNCA DIGAS NUNCA JAMÁS.

No he podido dejar de escribirla.....Y la RAZÓN es que hay gente a la que le debo mucho. Así que, aunque mi fuerte no sea la escritura, quisiera expresar **MI AGRADECIMIENTO**:

A mis **Grandes Compañeros**, pero sobre todo mis **Mejores Amigos**. Quienes nunca dudaron en dejar lo que estuvieran haciendo por **ESCUCHARME, ANIMARME y AYDARME siempre** que lo he necesitado, y creyeron en mis posibilidades más de lo que yo lo he hecho jamás.

Patricia
Virginia
Susan
Adrián G
Ten a San
TEJESUSC.
Cristina R.
An aB.
Filipa
M. Carmen
eLorena
Ramón P
Marti al o f

A mis **Amigos de Alemania en la TUM**: Filipe de Pedro, Yanmei, Getta y el prof. Peter Härter. A mi "Familia" alemana: Hulda y Tobias. "Es ist traurig ein Freund zu vergessen". Nunca os he olvidado.

A Toda mi Familia. Especialmente a mis Padres y hermanos que **SIEMPRE** están ahí.

A Jesús por su ∞(a) PACIENCIA.

En definitiva.....A **TODOS** aquellos que me han sabido **COMPRENDER** y me han proporcionado el **ÁNIMO** que me faltaba para poder acabar lo que en su día comencé.

MUCHAS GRACIAS !!!!! VIELEN DANK !!!!! THANKS !!!!

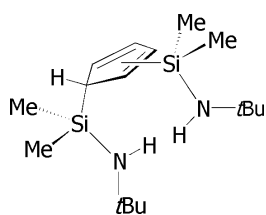
A mi Amá y Aitá
A Aitor e Iñigo

ABREVIATURAS

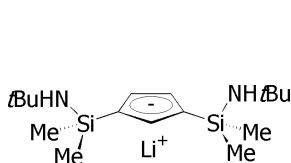
Å	amstrong
Bz	bencilo
C ₆ D ₆	benceno deuterado
CDCl ₃	cloroformo deuterado
CD ₂ Cl ₂	diclorometano deuterado
<i>Cipso</i>	carbono ipso
CNAr	CN-2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ (2,6-dimetilfenil-isocianuro)
CN <i>t</i> Bu	terc-butil-isocianuro
Cp	η ⁵ -ciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₅)
Cy	ciclohexilo (C ₆ H ₁₁)
d	doblete
DFPPE	tetrakis(pentafenil)etilendifosfina
Et	etilo
Flu	fluoreno
g	gramo
g-HMBC	G radient H eteronuclear M ultiple B ond C orrelation
g-HMQC	G radient H eteronuclear M ultiple Q uantum C oherence
Hz	H ertzio
Ind	indenilo
<i>i</i> -Pr	iso-propilo (i-C ₃ H ₇)
J	constante de acoplamiento espín-espín en Hz (RMN)
L	ligando
M	Metal
mg	miligramo
ml	mililitro
mmol	milimol
<i>n</i> -butilo	normal-butilo (n-C ₄ H ₉)
<i>n</i> -propilo	normal-propilo (n-C ₃ H ₇)
NOESy	N uclear O verhäuser E nhancement S pectroscopy
Ph	fenilo (C ₆ H ₅)
PMDTA	pentametildietilenotriamina
ppm	partes por millón (RMN)
py	piridina
R	alquilo
RH	alcano

RMN- ¹³ C	R esonancia M agnética N uclear de carbono (RMN)
RMN- ¹⁹ F	R esonancia M agnética N uclear de flúor (RMN)
RMN- ¹ H	R esonancia M agnética N uclear de protón (RMN)
s	singlete (RMN)
sa	singlete ancho (RMN)
t	triplete (RMN)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butilo
ta	temperatura ambiente
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina
THF	tetrahidrofurano
TOCSy	T otal C orrelation S pectroscopy
X	halógeno o sustituyente
η^x	hapticidad
δ	desplazamiento químico en ppm (RMN)
Δ	proceso inducido térmicamente
$\Delta\delta$	diferencia de desplazamiento químico en ppm (RMN)

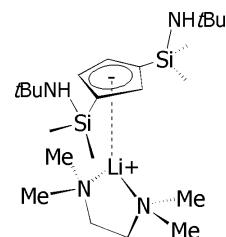
ÍNDICE DE COMPUESTOS



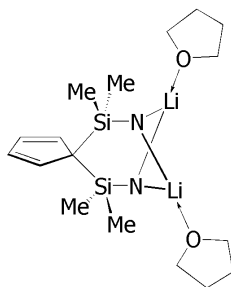
(1)



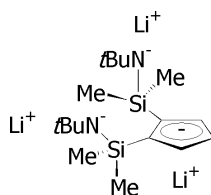
(2)



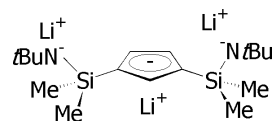
(2a)



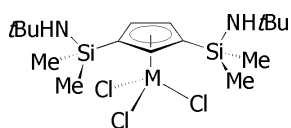
[N] = N*t*Bu (3)



(4)

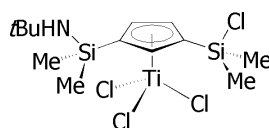


(5)

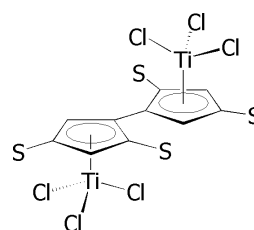


M = Zr (6)

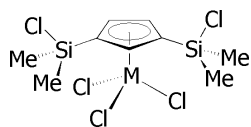
M = Ti (7)



(8)

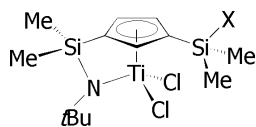


S = SiMe₂NH*t*Bu (8a)

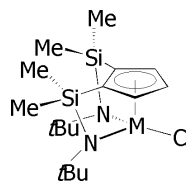


M = Ti (9)

M = Zr (10)

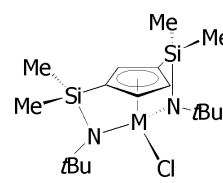


X = NH*t*Bu (11), Cl (12)



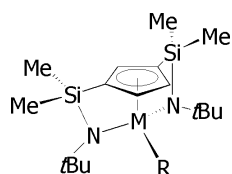
M = Ti (13)

M = Zr (15)



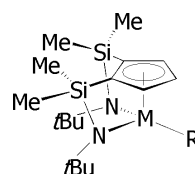
M = Ti (14)

M = Zr (16)

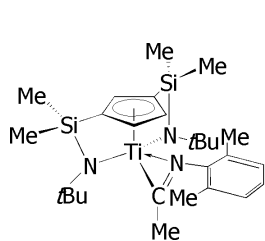


M = Ti; R = Me (17), Bz (18), CH₂SiMe₃ (19)

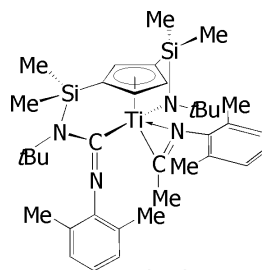
M = Zr; R = Me (20), Bz (21), Et (22), *n*-Pr (23)



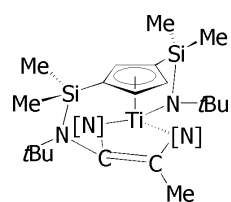
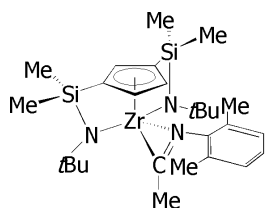
M = Zr; R = Me (24), Bz (25), Et (26), *n*-Pr (27)



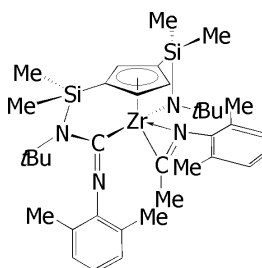
(28)



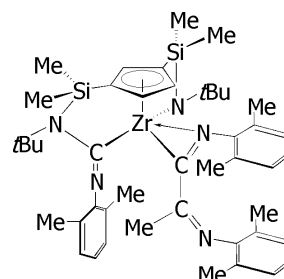
(29)

[N] = N(2,6-Me₂C₆H₃) (30)

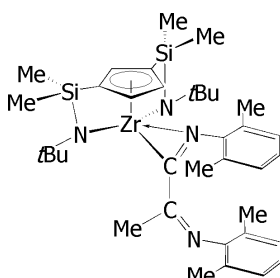
(31)



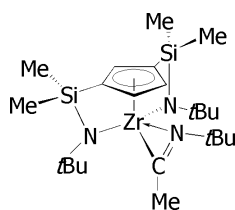
(32)



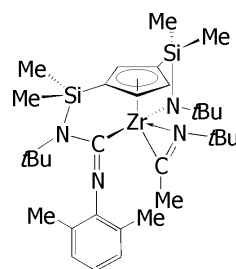
(33)



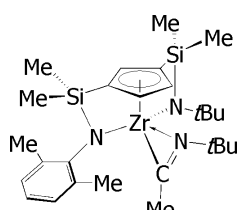
(34)



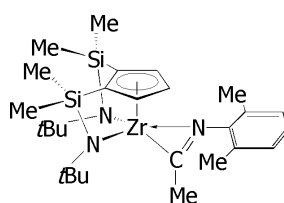
(35)



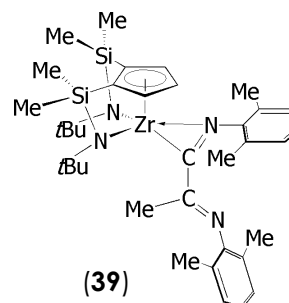
(36)



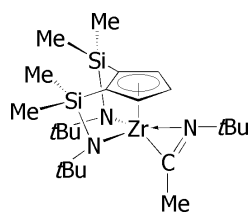
(37)



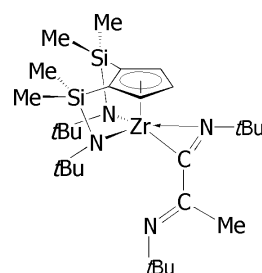
(38)



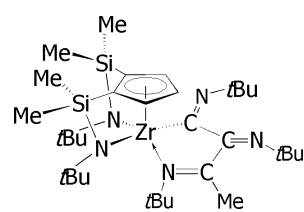
(39)



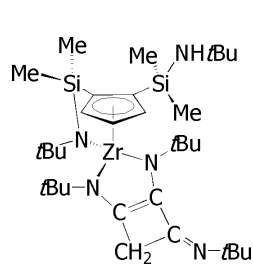
(40)



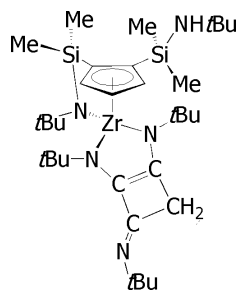
(41)



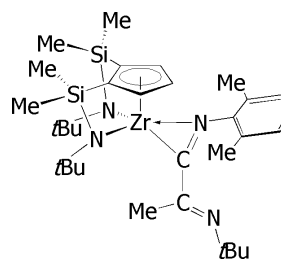
(42)



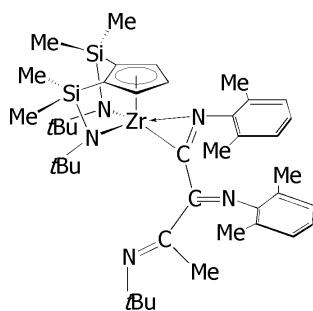
(43)



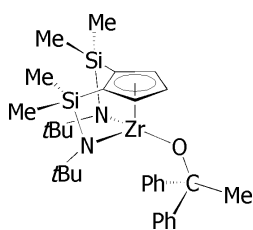
(44)



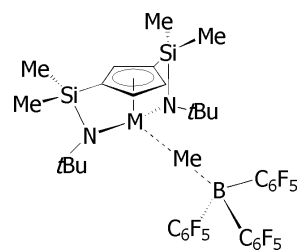
(45)



(46)

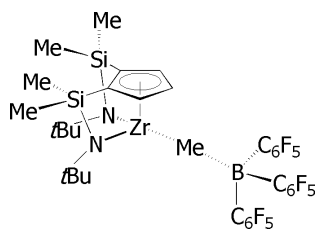


(47)

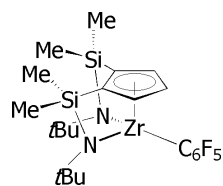


M= Ti (48)

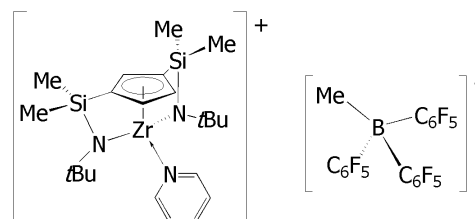
M= Zr (49)



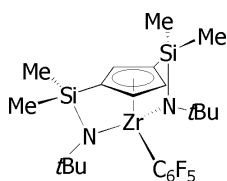
(50)



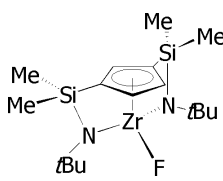
(51)



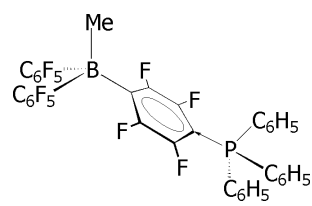
(52)



(53)



(54)



(55)

ÍNDICE

OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA	p.1
PARTE I: SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOPENTADIENIL-DI(SILILAMIDO) TITANIO Y ZIRCONIO	p.9
I.1. INTRODUCCIÓN	p.11
○ Catalizadores de geometría forzada	p.12
○ Modificaciones estructurales del ligando <i>ansa</i> -ciclopentadienil-amino	p.14
○ El precursor $C_5H_4[SiMe_2(NHtBu)]_2$ (1)	p.19
○ Métodos de síntesis para la transferencia del ligando al metal	p.23
○ Métodos de síntesis ensayados hasta la fecha para la transferencia de 1 a elementos del grupo 4.	p.34
I.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS TRICLORO MONOCICLOPENTADIENILO, DICLORO [SILILAMIDO][SILIL]-CICLOPENTADIENILO Y CLORO DI[SILILAMIDO]-CICLOPENTADIENILO DE TITANIO Y ZIRCONIO	p.37
METALACIÓN DEL PRECURSOR 1	p.37
○ Tratamiento del precursor 1 con un equivalente de base. Síntesis de la sal litiada 2 y su derivado con TMEDA 2a	p.37
○ Caracterización estructural de 2 y 2a	p.39
○ Tratamiento del precursor 1 con dos equivalentes de base. Síntesis del ligando diamido 3	p.43
○ Caracterización estructural de la sal diamido 3	p.46
○ Tratamiento del precursor 1 con tres equivalentes de base. Síntesis del ligando trianiónico como mezcla de los isómeros (1,2) 4 y (1,3) 5	p.53
○ Caracterización estructural de la sal trilitiada como mezcla de isómeros (1,2) 4 y (1,3) 5	p.54
○ Tratamiento de la sal monolitiada 2 con dos equivalentes de base. Síntesis del ligando trianiónico (1,3) 5	p.56
○ Caracterización estructural de 5	p.57
○ Tratamiento de la sal diamido 3 con un equivalente adicional de base	p.57

<i>TRANSFERENCIA DEL LIGANDO MONOANIÓNICO 2 A ELEMENTOS DEL GRUPO 4</i>	p.58
○ Reacción de 2 con $ZrCl_4(THF)_2$. Síntesis del complejo 6	p.58
○ Reacción de 2 con $TiCl_4$. Síntesis del complejo 7	p.59
○ Uso de $TiCl_4$ como agente de desaminación. Síntesis de los complejos 9 y 10 . Identificación de los intermedios 8 y 8a	p.61
○ Síntesis del complejo 12	p.63
○ Caracterización estructural de los derivados 6-12	p.65
 <i>TRANSFERENCIA DE LIGANDO TRIANIÓNICO A ELEMENTOS DEL GRUPO 4</i>	 p.78
○ Reacción de metátesis de la mezcla de isómeros (1,2) 4 y (1,3) 5 de la sal trilitiada con MCl_4 . Aislamiento de los complejos de Ti 13 y Zr 15	p.78
○ Reacción de metátesis del isómero (1,3) 5 de la sal trilitiada con MCl_4 . Aislamiento del complejo 16	p.79
○ Intentos realizados para aislar el complejo 14 empleando métodos alternativos	p.80
 I.3. AISLAMIENTO DE LOS DERIVADOS ALQUIL DI[SILIL(terc-BUTIL)AMIDO]CICLOPENTADIENIL TITANIO Y ZIRCONIO	 p.83
 <i>SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS ALQUIL TITANIO 17-19 Y ZIRCONIO 20-23</i>	 p.83
○ Método 1: Alquilación total de especies monociclopentadienilo	p.83
○ Método 2: Uso de LiMe como agente alquilante y básico para generar "in situ" la sal trilitiada	p.84
○ Método 3: Alquilación directa del derivado cloruro	p.85
 <i>SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS ALQUIL ZIRCONIO 24-27</i>	 p. 86
 I.4. TRANSFORMACIÓN DEL ENLACE M-Me EN M-Cl. MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA FORMACIÓN DE LOS DERIVADOS CLORURO 14-16	 p.89

I.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS DERIVADOS 13-27	p.93
○ Espectroscopía de RMN	p.93
○ Estudio estructural de difracción de rayos X de los complejos 13, 14, 15, 20, 24 y 26	p.102
I. 6. BIBLIOGRAFÍA	p.111
PARTE II: REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS 17, 20 Y 24	p.119
II.1. REACCIONES DE INSERCIÓN FRENTE A ISOCIANURO Y CETONA	p.121
II.1.1. INTRODUCCIÓN	p.123
○ Modos de coordinación del ligando iminoacilo (acilo)	p.124
○ Reactividad de los complejos iminoacilo (acilo)	
[M]-C(R)=X, X= O, NR'	p.125
II.1.2. REACCIONES DE INSERCIÓN DE ISOCIANURO Y CETONA EN LOS COMPLEJOS 17, 20 Y 24	p.133
REACCIONES DE INSERCIÓN DEL COMPLEJO 17 CON CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃) Y CN ^t -Bu	p.133
○ Reacción con CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃). Síntesis del complejo 30	p.133
○ Reacción con CN ^t -Bu	p.135
○ Caracterización estructural de los complejos 28, 29 y 30	p.136
REACCIONES DE INSERCIÓN DEL COMPLEJO 20 CON CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃) Y CN ^t -Bu	p.148
○ Reacción con CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃). Síntesis del complejo 31	p.148
○ Reacción con CN ^t -Bu. Síntesis del complejo 35	p.150
○ Reacción de 35 con CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃). Síntesis del complejo 36 e identificación del compuesto 37	p.151
○ Caracterización estructural de los complejos 31-37	p.153

REACCIONES DE INSERCIÓN DEL COMPLEJO 24 CON CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃) Y CN ^t -Bu	p.165
○ Reacción con CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃). Síntesis de los complejos 38 y 39	p.165
○ Reacción con CN ^t -Bu. Síntesis de los complejos 40 , 41 , 42 y la mezcla 43-44	p.167
○ Reacción de 40 con CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃). Síntesis del complejo 46	p.173
○ Caracterización espectroscópica de 38-46	p.175
REACCIÓN DE INSERCIÓN DE Ph ₂ CO EN EL ENLACE M-Me DE LOS COMPLEJOS 17 , 20 y 24 . SÍNTESIS DEL COMPLEJO 47	p.189
○ Caracterización estructural de 47	p.190
II.2. FORMACIÓN DE LAS ESPECIES CATIONICAS POR REACCIÓN CON B(C₆F₅)₃	p.193
II.2.1. INTRODUCCIÓN	p.195
○ Mecanismo de polimerización aceptado para los precatalizadores de tipo [M]R ₂ . Mecanismo Cossee-Arlman	p.196
○ Mecanismos de desactivación de la especie catiónica	p.198
II.2.2. REACCIÓN DE LOS COMPLEJOS 17, 20 y 24 CON B(C₆F₅)₃	p. 203
○ Formación y estabilidad térmica de las especies catiónicas en disolventes apolares (C ₆ D ₆)	p.204
○ Reactividad de la especie catiónica en C ₆ D ₆ en presencia de ligandos σ-dadores	p. 205
○ Formación y estabilidad de la especie catiónica en CD ₂ Cl ₂	p.211
○ Caracterización estructural de las especies 48-55	p.212
II.3. BIBLIOGRAFÍA	p.233
PARTE III: PARTE EXPERIMENTAL	p. 239
○ Condiciones generales de trabajo	p. 241
○ Técnicas estructurales y de análisis	p. 241
> Espectroscopía de RMN	p. 241
> Análisis elemental de C, H y N	p. 241
> Difracción de rayos X	p. 242
> Descripción de las preparaciones de los productos sintetizados	p.259

CONCLUSIONES	p. 285
APÉNDICE 1: EXPERIMENTOS ADICIONALES DE RMN	p. 295
APÉNDICE 2: DIAGRAMAS DE VAN DER WAALS	p. 333
APÉNDICE 3: SELECCIÓN DE ESPECTROS	p. 339
SUMMARY	p. 371

OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN

DE LA MEMORIA

La presente Tesis Doctoral se planteó como una continuación del trabajo desarrollado en nuestro grupo de investigación* sobre el estudio de complejos bencilo y amido ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] de elementos del grupo 4 (Figura 1).

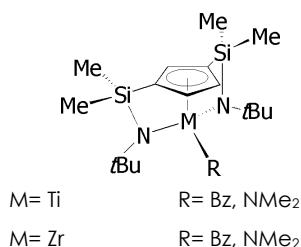


Figura 1. Estructura general de un complejo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido].

Los ensayos de polimerización de etileno muestran que, en presencia de un cocatalizador (MAO), los complejos bencilo son especies que exhiben una actividad catalítica (del orden de 10^5 g/mol.h.atm.) mayor que las especies con un solo puente sililamido,¹ y producen polímeros cuyo peso molecular ($> 6 \times 10^6$) es superior al observado para los que resultan del empleo de catalizadores metalloceno o (sililamido)-ciclopentadienilo.

Los ensayos de copolimerización etileno/1-hexeno muestran que se trata de especies activas que producen copolímeros de peso molecular, cercano a 4×10^6 .

Adicionalmente, se observa que son especies catalíticamente activas que: **a)** presentan un tiempo de vida largo y mantienen una actividad razonable después de tratamientos prolongados, **b)** son catalizadores de centro único puesto que la distribución de pesos moleculares es cercana a 2, y **c)** la especie de zirconio es activa en la polimerización de propileno y estireno, produciendo en ambos casos polímeros típicamente atácticos.

Estos resultados experimentales son novedosos puesto que la especie catiónica activa mantiene intacta la estructura, en la que el anillo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] se coordina al metal ocupando tres de las cuatro posiciones de coordinación, de modo que dispone de un solo grupo alquilo con el que tiene que seguir un mecanismo de polimerización diferente del reconocido hasta la fecha para catalizadores Ziegler-Natta (Mecanismo de Cossee-Arlman).

* Tesis Doctoral, Cano J., **2002**, Universidad de Alcalá.

¹ Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6181-6182.

OBJETIVOS

Para profundizar en el conocimiento de estos sistemas, y puesto que el trabajo de investigación anterior presenta limitaciones para aislar de complejos alquilo, el primer objetivo planteado es el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, que permitan aislar complejos cloro di-[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo a partir de los que sería posible abordar la síntesis de los diferentes derivados alquilo. Así mismo, se pensó en realizar la síntesis directa de derivados alquilo de metales del grupo 4.

Los métodos de síntesis que nos propusimos desarrollar, comprenden:

Método 1 - Basado en la síntesis de un precursor organometálico que permita, tras una serie de transformaciones adicionales, el aislamiento del complejo cloro o alquilo di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo de elementos del grupo 4 (Figura 2).

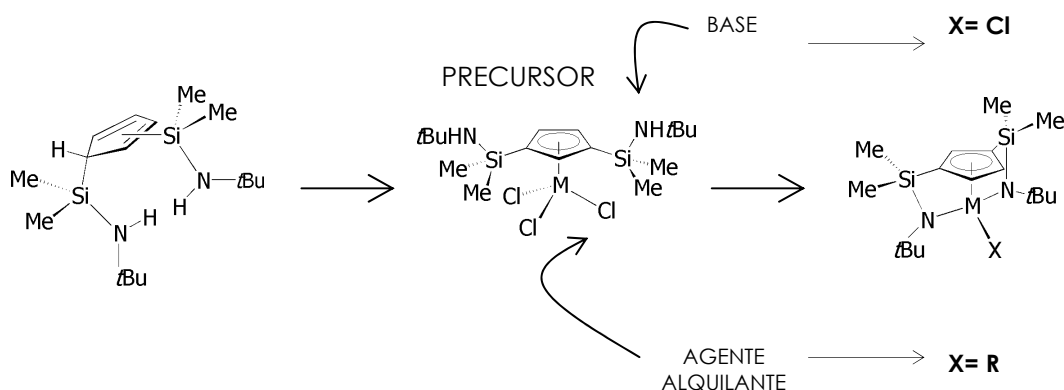


Figura 2.

Método 2- Que comprende diferentes metodologías que permitirían el aislamiento directo del complejo di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo deseado.

2a-Aislamiento directo del compuesto alquilo di[sililamido]ciclopentadienilo

A partir del que sería posible conseguir la formación del derivado alquilo deseado. Se emplearían como productos de partida tanto el precursor neutro di[silil(*terc*-butil)amino]-ciclopentadieno como la sal monolitiada di[silil(*terc*-butil)amino]-ciclopentadienil litio. Esta metodología se basa en producir la desprotonación del producto de partida utilizando un reactivo básico que adicionalmente pueda participar en reacciones de alquilación (Figura 3).

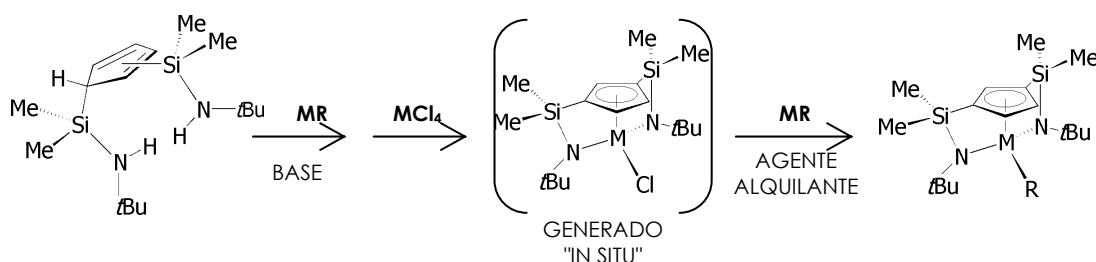


Figura 3.

2b- Aislamiento directo del complejo cloro ciclopentadienil-di[silil(terc-butil)amido]

Esta metodología exige aislar la correspondiente sal trilitada del precursor neutro y estudiar la viabilidad de la reacción con los correspondientes tetrahaluros metálicos para transferir al metal el ligando ciclopentadienilo disustituido.

Adicionalmente nos proponemos estudiar la posible alquilación del complejo cloruro aislado, que proporcionaría diferentes especies alquilo en función del agente alquilante empleado (Figura 4).

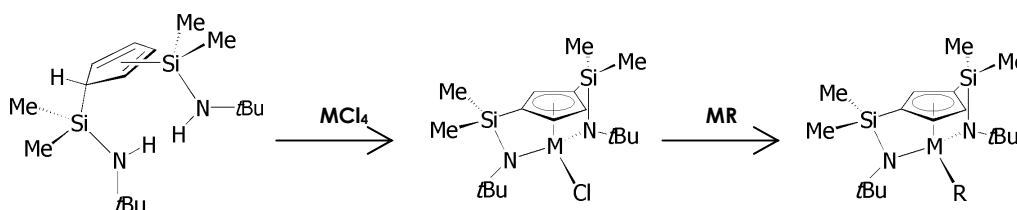


Figura 4.

En segundo lugar, nos proponemos realizar el estudio de la reactividad que presentan algunas de las especies alquilo aisladas, en transformaciones que simulan dos etapas fundamentales del mecanismo de polimerización, como son: a) las reacciones de activación del precursor neutro mediante la generación de la especie catiónica correspondiente, y b) las reacciones de inserción de sustratos insaturados en un enlace M-R, que simularían la etapa de crecimiento de una cadena polimérica.

Aunque ambas transformaciones van dirigidas al enlace M-R, la presencia de enlaces M-N en la estructura de los complejos estudiados hace necesario realizar un análisis adicional de la estabilidad que éstos presentan en las transformaciones comentadas (Figura 5).

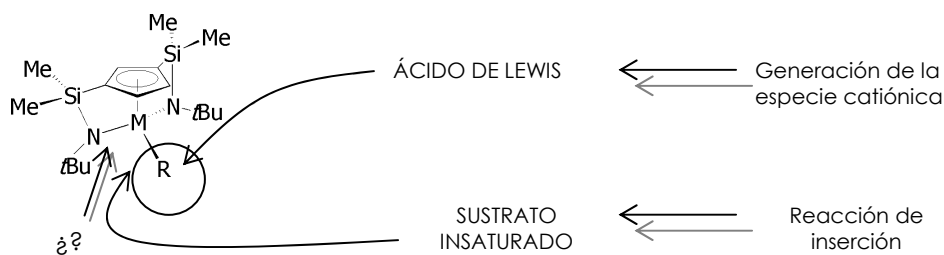


Figura 5.

DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA

La distribución de los contenidos de la Memoria que se presenta se detalla a continuación:

PARTE I: SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS CICLOPENTADIENIL-DI[SILIL(*terc*-BUTIL)AMIDO] TITANIO Y ZIRCONIO

En este apartado se describen los diferentes métodos ensayados para lograr la incorporación del ligando di-silil-ciclopentadienilo a la esfera de coordinación de titanio y zirconio.

- > Se estudia la metalación selectiva y/o total del precursor neutro di[silil(*terc*-butil)amino]-ciclopentadieno.
- > Se muestra la viabilidad de la transferencia del ligando al centro metálico empleando las sales mono- y trilitada.
- > Y finalmente, se describe la reactividad ensayada de los complejos monociclopentadienilo y cloro ciclopentadienil-di[silil(*terc*-butil)amido] cuyo propósito es el aislamiento de los derivados alquilo ciclopentadienil-di[silil(*terc*-butil)amido].

PARTE II: REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS METIL DI[SILIL(*terc*-BUTIL)AMIDO]-CICLOPENTADIENIL TITANIO Y ZIRCONIO

En esta parte se describe la reactividad de los complejos metilo di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio y zirconio, aislados en la primera parte. Dichos estudios comprenden:

- > Las reacciones de inserción de isocianuro y cetona, en las que se estudia la viabilidad de las reacciones de inserción de uno o más equivalentes de sustrato insaturado y la influencia, en la regioquímica de la transformación, de los factores electrónicos y estéricos tanto del sustrato insaturado, como del ligando di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo presente en la esfera de coordinación del metal.

› La generación de las correspondientes especies catiónicas por reacción con un ácido de Lewis. El estudio de las especies catiónicas, comprende: a) los ensayos de generación de dichas especies y b) el estudio de la estabilidad que exhiben en condiciones drásticas de temperatura, ya sea en ausencia o presencia de ligandos dadores σ , que pueden competir con el contraión y participar en posibles procesos de desactivación de la especie catiónica.

La PARTE I, así como cada una de las partes en las que se subdivide la PARTE II se inician con una introducción en la que se comentan los antecedentes bibliográficos que ayudan a centrar el tema objeto de estudio. A continuación se describe el estudio preparativo de cada una de las especies detectadas y/o aisladas, así como su estudio estructural. Finalmente se recogen las referencias bibliográficas citadas a lo largo del desarrollo de cada una de ellas.

PARTE III: PARTE EXPERIMENTAL. En ella se describen las condiciones generales del trabajo experimental, las técnicas empleadas para la identificación de los nuevos complejos sintetizados y la descripción detallada de los mismos. Al final de cada preparación se recogen los datos de análisis elemental obtenidos para las especies aisladas y se indican los diferentes experimentos que se realizan para la identificación de las mismas, haciendo referencia a la página en la que pueden encontrarse.

CONCLUSIONES. Apartado en el que se describen las aportaciones más significativas que se pueden extraer del trabajo realizado en esta Tesis Doctoral.

APÉNDICE 1: EXPERIMENTOS ADICIONALES DE RMN. Donde se recogen los datos obtenidos de los diferentes experimentos de espectroscopía de RMN, como pueden ser: g-HMQC, g-HMBC y NOESy, que son necesarios para: a) la asignación adecuada de las señales y resonancias observadas en los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C , b) avalar propuestas estructurales, o c) establecer la disposición adoptada por los ligandos presentes en la esfera de coordinación del metal, en aquellos complejos que resultan de las reacciones de inserción de uno o más equivalentes de isocianuro.

APÉNDICE 2: DIAGRAMAS DE VAN DER WAALS. En el que se recoge la representación de las estructuras cristalinas de los complejos **20**, **24** y **31** mediante diagramas de van der Waals de diferentes perspectivas, de modo que proporciona una idea sobre la congestión estérica en el entorno del metal debida a los ligandos presentes en su esfera de coordinación.

APÉNDICE 3: SELECCIÓN DE ESPECTROS. Que recoge los espectros más significativos de RMN-¹H que ayudarán al seguimiento del trabajo experimental que se expone en la memoria.

SUMMARY. Apartado en el que se presenta un resumen en inglés del trabajo descrito en la Memoria.

PARTE I

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

CLORO Y ALQUIL

DI[SILIL(*terc*-BUTIL)AMIDO]-CICLOPENTADIENIL

TITANIO Y ZIRCONIO

I. 1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del primer catalizador homogéneo de tipo Ziegler-Natta, $\text{Cp}_2\text{TiCl}/\text{Et}_2\text{AlCl}$,¹ e independientemente de que la mayor parte de los catalizadores que han encontrado aplicación en la industria son heterogéneos, se han dedicado numerosos esfuerzos a la investigación y desarrollo de nuevos sistemas catalíticos en fase homogénea. El descubrimiento inicial de que pequeñas cantidades de agua producen la activación del sistema $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{AlMe}_3$,^{2,3,4} y posteriormente, el diseño de la síntesis controlada de metilaluminoxano (MAO) realizada por el grupo de Sinn y Kaminsky,^{5,6} son dos de los hechos experimentales que impulsaron la investigación de ese tipo de sistemas.

Los también denominados catalizadores de sitio único, permiten tener un conocimiento a nivel molecular de la que se supone que es la especie activa en el proceso de polimerización, lo que les confiere una gran significación para profundizar en el conocimiento del mecanismo que rige los procesos catalíticos. Desde el inicio, el diseño de nuevos catalizadores se ha dirigido hacia la búsqueda de sistemas modificados que no sólo exhiban actividades elevadas, sino que también proporcionen un control sobre diferentes aspectos como son: el peso molecular de las cadenas polímeras, la distribución de pesos moleculares, y la estereorregularidad de la cadena del polímero, siendo este último, un aspecto importante en cuanto que es conocido que existe una correlación entre la microestructura del polímero y las propiedades físicas del mismo.

Todos los aspectos comentados quedan determinados por las características estéricas y electrónicas del centro metálico, que a su vez se encuentran condicionadas por los ligandos presentes en la esfera de coordinación del mismo. Un ejemplo de ello, se encuentra en las diferentes modificaciones que se fueron introduciendo desde el diseño de los primeros complejos metalloceno⁷ hasta el de los correspondientes complejos *ansa*-ciclopentadienilamido,⁸ y entre las que se encuentran: la introducción de un puente interanular entre los anillos ciclopentadienilo, que proporciona rigidez al sistema disminuyendo la congestión en el entorno del metal, y posteriormente, la incorporación de sustituyentes en uno o los dos anillos del ligando *ansa*-metalloceno, lo que determina la simetría del sistema catalítico e implica un control de la tacticidad de la cadena polímera (Figura 1).

Bercaw y colaboradores observaron que el complejo *ansa*-ciclopentadienilsililamido escandio, $[\text{Sc}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^1\text{-NCMe}_3)\}(\text{PMe}_3)\text{H}]_2$,¹⁶ presenta una menor tendencia a experimentar procesos de transferencia de cadena, como etapa de terminación de crecimiento de la cadena polímera de polietileno, que los correspondientes derivados escandoceno del tipo $[\text{Sc}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{R}]$, $[\text{Sc}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{SiMe}_2\}\text{R}]$ ó $[\text{Sc}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CMe}_3)_2\text{SiMe}_2\}\text{R}]$.^{17,18}

- b)** Los complejos *ansa*-ciclopentadienilsililamido son especies catalíticamente activas en procesos de copolimerización de etileno con otras α -olefinas de cadena más larga.

Investigadores de las compañías Dow¹⁹ Chemical y Exxon²⁰ Chemical, independiente y casi simultáneamente, observaron que especies análogas a las descritas por Bercaw, de fórmula molecular, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4)\text{SiR}'_2(\eta^1\text{-NR}'')] \text{MCl}_2$, siendo M un elemento del grupo 4 (Ti, Zr y Hf), R= alquilo, y R', R''= alquilo o arilo, en presencia de MAO, resultan ser precursoras de catalizadores activos en la copolimerización de etileno con 1-alquenos.

- c)** Datos comparativos de las estructuras cristalinas conocidas, avalan la menor congestión estérica en el entorno del centro metálico de un complejo *ansa*-ciclopentadienilsililamido que en el del correspondiente *ansa*-metaloceno.

Así, los valores encontrados para el ángulo de enlace Cg-M-N, en derivados *ansa*-ciclopentadienilamido, son 25° a 30° menores que su análogo Cg-M-Cg (Cg= centroide del anillo ciclopentadieno), en *ansa*-metalocenos, lo que a su vez determina una apertura del ángulo Cl-M-Cl en los primeros.¹⁹

- d)** Los complejos *ansa*-ciclopentadienilsililamido permiten obtener polietileno lineal de baja densidad, LLDPE.

Los α -oligómeros generados en un proceso de eliminación β , debido a la baja congestión estérica del centro metálico, pueden volver a coordinarse al mismo e insertarse en el enlace M-C para dar una nueva cadena de polímero. Se generan así cadenas de polietileno lineal con un bajo número de ramificaciones.

Por último, conviene indicar tres aspectos adicionales de su capacidad catalítica:

1- La coordinación de ligandos *ansa*-ciclopentadienilamido proporciona sistemas activos en procesos de polimerización de α -olefinas y de copolimerización de etileno con

diferentes α -olefinas (1-hexeno, 1-octeno) y sólo en el caso de complejos con ligandos fluorenilo^{21,22,23,24,25} se consigue ejercer un control en la estereoquímica del polímero resultante.

2- Son sistemas que permanecen inalterados en condiciones de temperaturas altas, de ahí que puedan utilizarse en procesos de polimerización en los que sea necesario forzar las condiciones de reacción.

3- En el caso de los catalizadores de geometría forzada de titanio se observa que presentan una mayor estabilidad frente a posibles procesos de reducción que pueden ser inducidos por el empleo de MAO como cocatalizador.

○ **Modificaciones estructurales del ligando ansa-ciclopentadienilamido**

Con el propósito de modificar el comportamiento catalítico del centro metálico, se han ido introduciendo modificaciones del ligando inicial descrito por Bercaw¹⁶ (Figura 2), que comprenden: **a)** la incorporación de sustituyentes en el anillo ciclopentadienilo, **b)** la variación de la naturaleza y longitud del puente, **c)** la sustitución del sustituyente alquilo unido al grupo amido por otro con o sin extremo que puede actuar adicionalmente como ligando neutro lábil frente al metal y **d)** la sustitución del extremo alquilamido que se coordina como ligando aniónico al metal, por otros grupos neutros ó aniónicos con átomos dadores de N, O y P.

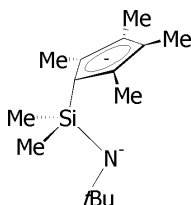
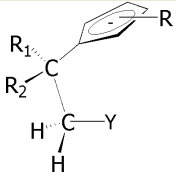
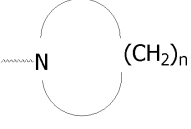
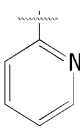


Figura 2. Ligando diseñado por Bercaw, 1990.

De este modo, se han descrito una extensa variedad de ligandos ciclopentadienilo, bidentados (monoaniónicos y dianiónicos) y tridentados (monoaniónicos, dianiónicos y trianiónicos).

En la **Tabla 1** se recogen ligandos bidentados monoaniónicos cuyos extremos dadores aniónico, η^5 -ciclopentadienilo ó η^5 -indenilo, y neutro, dialquilamino, piridino o fosfino, se unen a través de un puente etileno.

Tabla 1. Ligandos bidentados monoaniónicos				
 n= 4,5	H	H	C ₅ H ₄	26
-PPh ₂	H	H	Ind	27
	Me	Me	C ₅ H ₄	28
	Me	Et	C ₅ H ₄	
	C ₅ H ₉	C ₅ H ₉	C ₅ H ₄	
	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	C ₅ H ₄	
	Me	Me	Ind	
	Et	Et	Ind	
-PMe ₂	Me	Me	C ₅ H ₄	29
-NMe ₂	H	H	C ₅ H ₄	30

Mucho más numerosos son los ligandos bidentados dianiónicos descritos, que se recogen en las **Tablas 2 y 3** en las que se muestran sistemas con puente sililo, metileno, etileno ó propileno, que une los dos extremos aniónicos, η^5 -ciclopentadienilo, η^5 -indenilo ó η^5 -fluorenilo y amido, imido, fosfuro ó alcoxo.

Los ligandos η^5 -ciclopentadienilo disustituídos por grupos que presentan en su extremo una funcionalidad neutra amino, fosfino, etilendifosfino o alcoxo, se muestran en la **Tabla 4** como ejemplo de ligandos tridentados monoaniónicos en los que ambos extremos aniónicos se unen a través de un puente de 2 ó 3 eslabones.

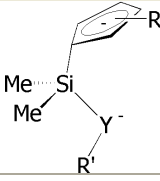
Tabla 2. Ligandos bidentados dianiónicos con puente dimetilsililo			
Y	R'	C₅R₄	Ref.
N	- <i>t</i> -Bu	C ₅ H ₄	31
		C ₅ H ₃ -CH ₂ -CH ₂ -B(C ₆ F ₅) ₂	32
		Ind	33
		C ₅ H ₃ Me	34
		C ₅ H ₃ <i>t</i> -Bu	35
	-Ph	C ₅ H ₄	36,37
	-CHMePh	C ₅ H ₄	38
		C ₅ Me ₄	39
-CHMe"Naftaleno"	C ₅ Me ₄	40	
-C ₆ H ₁₁ , -CHC ₆ H ₅	Ind	41	
P	-2,4,6- <i>t</i> -Bu ₃ C ₆ H ₂	C ₅ Me ₄	42

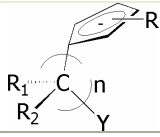
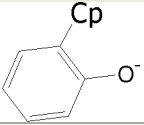
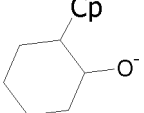
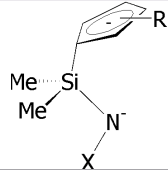
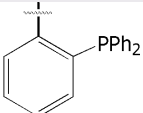
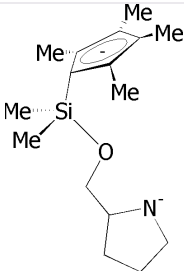
Tabla 3. Ligandos bidentados con distintos sistemas puente						
Y=XR	C₅R₄	R₁	R₂	n	Ref.	
X=N	Me, <i>i</i> -Pr, <i>t</i> -Bu	C ₅ H ₄	H	H	2	43
	Me, <i>i</i> -Pr	C ₅ H ₄	H	H	3	44
	-	C ₅ H ₄	H	H	3	45
	Me, <i>i</i> -Pr, <i>t</i> -Bu	C ₅ Me ₄	H	H	2	46
	Ph	C ₅ H ₄	H	Me, p-tolilo	1	47
	<i>t</i> -Bu	Flu	H	H	1	48
X=P	Cy	C ₅ H ₄	Me	Me	1	49
	Ph	C ₅ H ₄	Me, p-tolilo	H	1	
	2,3,6-Me ₃ Ph	C ₅ Me ₄	Me	Me	1	50,51,52
Y=O	C ₅ H ₄	H	H	2	53	
	C ₅ H ₄	H	H	3	54	
	C ₅ Me ₄	H	H	3	55	
	C ₅ Me ₄				2	56
	Flu				2	57

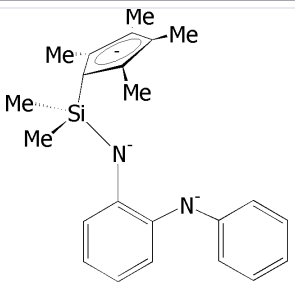
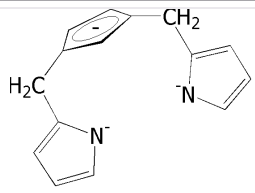
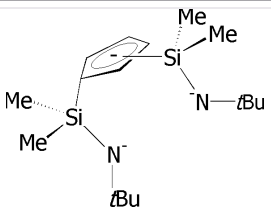
Tabla 4. Ligandos tridentados monoaniónicos			
	X	Y	Ref.
	CH ₂	NMe ₂	58
	CH ₂	OMe	59
	SiMe ₂	PPh ₂	60
			61
			62,63
			64

La sustitución, en los ligandos bidentados dianiónicos, del grupo alquilo del extremo aniónico amido por otro que presente en su extremo una funcionalidad neutra, éter, amino, vinilo o tioéter, que podría actuar como ligando semilábil frente al centro metálico de modo que sería posible estabilizar temporalmente centros metálicos muy electrofílicos, dan lugar a los ligandos tridentados dianiónicos descritos por Okuda, **tabla 5**. Adicionalmente, han sido descritos sistemas análogos, en los que:

- El sustituyente del grupo amido es *orto*-difenilfosfino.
- La función amido se sustituye por hidrazido.
- Se mantiene el puente *t*-butilaminodimetilsililo de los ligandos bidentados dianiónicos iniciales y la funcionalidad con características de ligando semilábil, amino o vinilo, se encuentra como sustituyente adicional del anillo ciclopentadienilo.
- La funcionalidad que actúa como ligando semilábil frente al centro metálico se localiza en el puente que une los extremos aniónicos η^5 -ciclopentadienilo y amido.

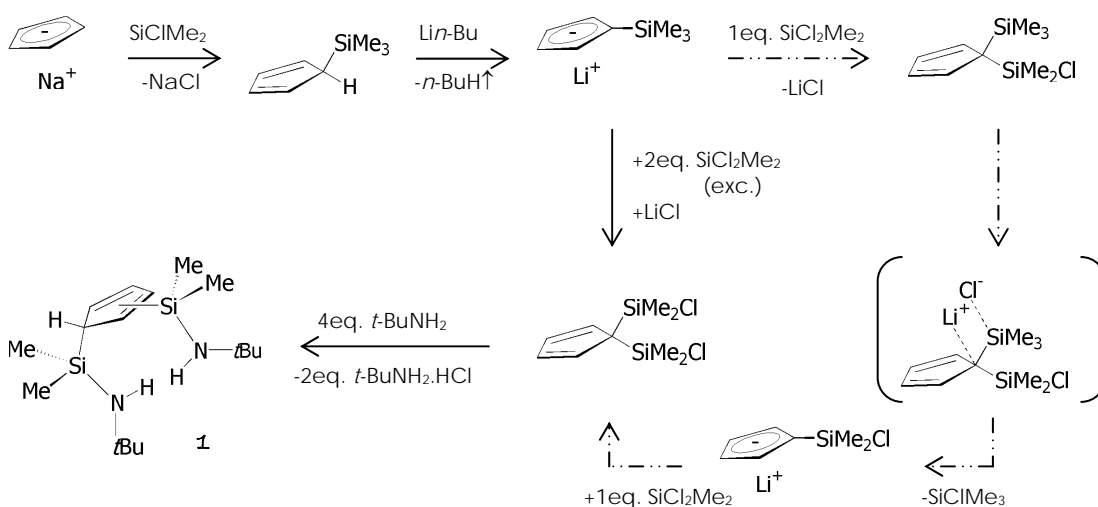
Tabla 5. Ligandos tridentados dianiónicos		
X	C ₅ R ₄	Ref.
-CH ₂ -CH ₂ -OMe -CH ₂ -CH ₂ -NMe ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	C ₅ Me ₄	65
<i>t</i> -Bu	C ₅ H ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	32
<i>t</i> -Bu	C ₅ H ₃ -SiMe ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	66
<i>t</i> -Bu	C ₅ H ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NMe ₂	67
-CH ₂ -CH ₂ -SMe	C ₅ Me ₄	68
-CH ₂ -CH ₂ -NHMe	C ₅ H ₄	69
-NMe ₂	C ₅ Me ₄	70
	C ₅ Me ₄	71
		72

Sin embargo, son pocos los ejemplos de ligandos tridentados trianiónicos descritos, entre los que sólo dos^{74,75} pueden coordinarse al centro metálico de modo que permitan aislar sistemas que poseen dos puentes entre el anillo y el metal, *Tabla 6*.

Tabla 6. Ligandos tridentados trianiónicos		
		
Ref. 73	Ref. 74	Ref. 75

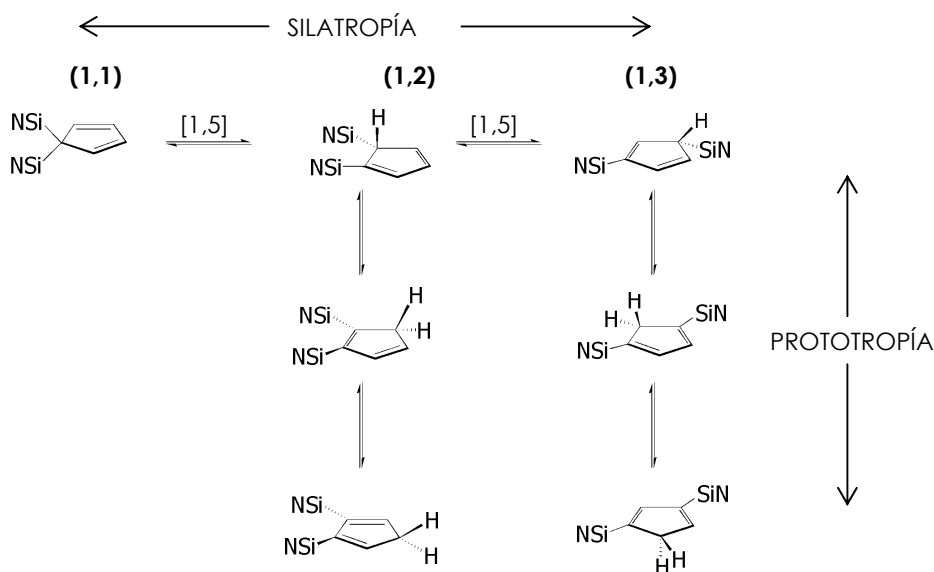
○ El precursor ciclopentadieno $C_5H_4[SiMe_2(NHt-Bu)]_2$ (**1**)

El compuesto bis(*tert*-butil)amino-dimetilsilil]ciclopentadieno **1**, precursor del ligando quelato tricoordinado y trianiónico utilizado para aislar los complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] de elementos del grupo 4, fue diseñado en nuestro grupo de investigación, y su síntesis⁷⁵ se basó en la introducción inicial de dos grupos clorodimetilsililo⁷⁶ y la posterior aminólisis de ambos enlaces Si-Cl por reacción con *tert*-butilamina o su transformación a través de la reacción de metátesis con *tert*-butilamida de litio, Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del precursor neutro bis(*t*-butilaminodimetilsilil)ciclopentadieno.

Esta diamina a temperatura ambiente en disolución, presenta un comportamiento fluxional, similar al descrito por Jutzi⁷⁷ para derivados análogos, debido a la incidencia de dos tipos de transposiciones sigmatrópicas: por un lado, silatrópicas, condicionadas por el requerimiento estérico de los grupos *tert*-butilo, y por otro, prototrópicas. En el Esquema 2 se muestran todos los isómeros que resultarían de los procesos mencionados.



Esquema 2. Mezcla de isómeros resultante de transposiciones silatrópicas y prototrópicas. SiN= SiMe₂NH*t*-Bu.

El estudio del precursor **1** en disolución por RMN a temperatura variable,⁷⁸ demuestra que este compuesto existe como mezcla de dos isómeros mayoritarios, en los que las posiciones ocupadas por los sustituyentes del anillo ciclopentadieno son (1,1) y (1,3) respectivamente, junto con dos isómeros, minoritarios, generados mediante prototropía de este último. La proporción relativa de dichos isómeros depende de la temperatura, de modo que el isómero (1,1) se hace mayoritario a temperaturas bajas, a las que el movimiento de los sustituyentes sililo se encuentra ralentizado y el factor estérico se hace menos importante, mientras que el equilibrio se encuentra desplazado hacia el isómero (1,3) a temperaturas altas, **Figura 3**.

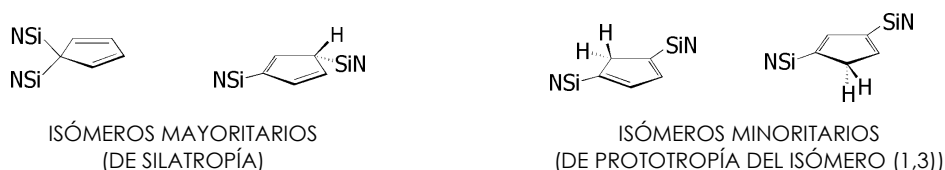


Figura 3. Mezcla de isómeros observada a temperatura ambiente, para el precursor neutro bis(*t*-butilaminodimetilsilil)ciclopentadieno.

Según el estudio realizado por Ustynyuk,⁷⁹ la transformación del isómero (1,1) en el (1,3) y viceversa, transcurre con formación del isómero (1,2), a través de la sucesión de transposiciones silatrópicas [1,5] que se corresponden con desplazamientos netos 1,2 de los sustituyentes sililo. Se postula que la velocidad a la que tienen lugar dichos movimientos es

superior a la del registro del espectro de RMN, lo que justifica que el isómero (1,2) no sea observado.

Si se atiende a la estructura de la diamina **1**, su posible coordinación al centro metálico a través del anillo ciclopentadienilo y de los dos átomos dadores de nitrógeno, le proporciona una gran versatilidad, pudiendo comportarse como: **a)** ligando monoaniónico, por coordinación a través del anillo o de uno de los átomos de nitrógeno, **b)** ligando dianiónico, a través del anillo y uno de los átomos de nitrógeno o por los dos átomos de nitrógeno, o **c)** ligando trianiónico, por coordinación tanto del anillo ciclopentadienilo como de los dos átomos de nitrógeno, **Figura 4**.

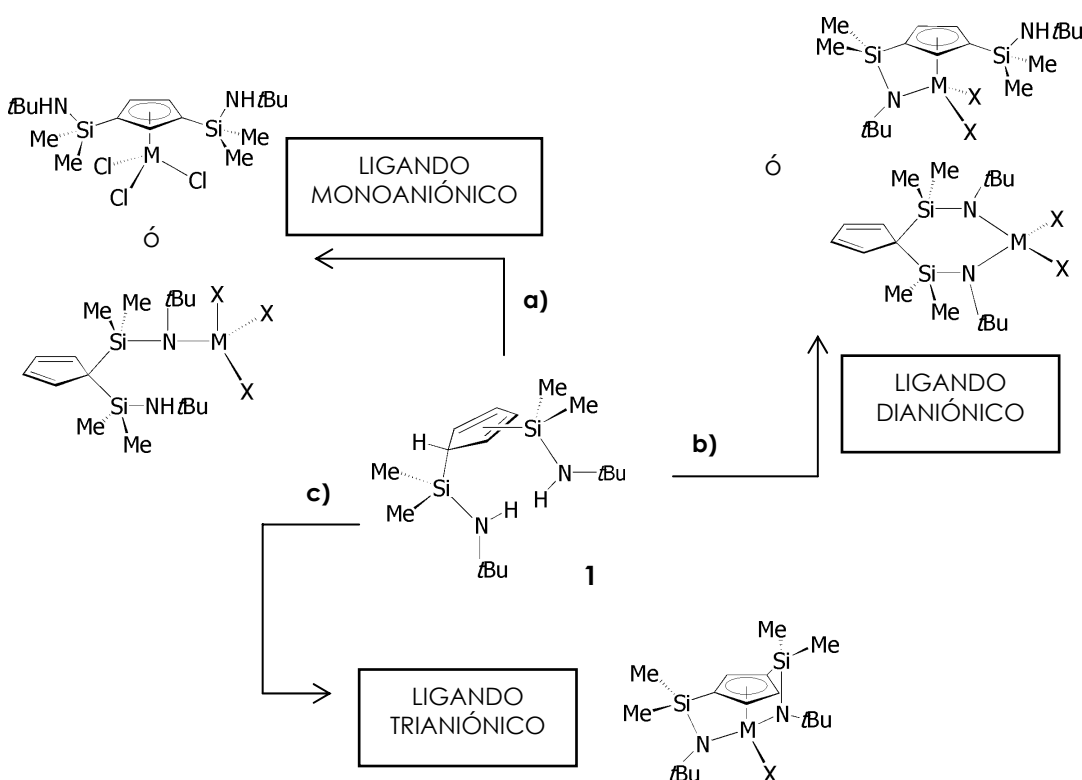


Figura 4. Versatilidad del ligando ciclopentadienilo disustituido **1**.

Hasta la fecha todas las especies monociclopentadienilo, [silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo y di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo aisladas, presentan el ligando disustituido **1** coordinado como isómero (1,3), estando de acuerdo con el comportamiento general observado para otros precursores ciclopentadieno disustituidos por grupos sililo^{66,80,81,82,83} que, una vez aromatizados por desprotonación, originan ligandos que transferidos al centro metálico, dan lugar a complejos organometálicos en los que la posición relativa ocupada por los sustituyentes es en todos los casos (1,3), **Figura 5**.

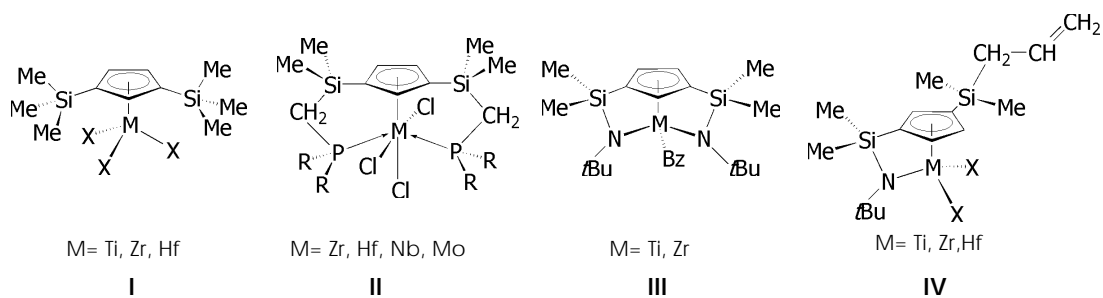


Figura 5. Complejos I,⁸⁰ II,^{60,81,83} III⁷⁵ y IV⁶⁶ con ligandos monociclopentadienilo disustituídos por grupos sililo.

Un comportamiento similar se observa en los ligandos en los que ambos sustituyentes son grupos alquilo,^{59,61,62,63,74,84,85} aunque en este caso se conocen ejemplos en los que se obtiene una mezcla de complejos que poseen el ligando coordinado al metal como isómeros (1,2) y (1,3),⁵⁸ Figura 6.

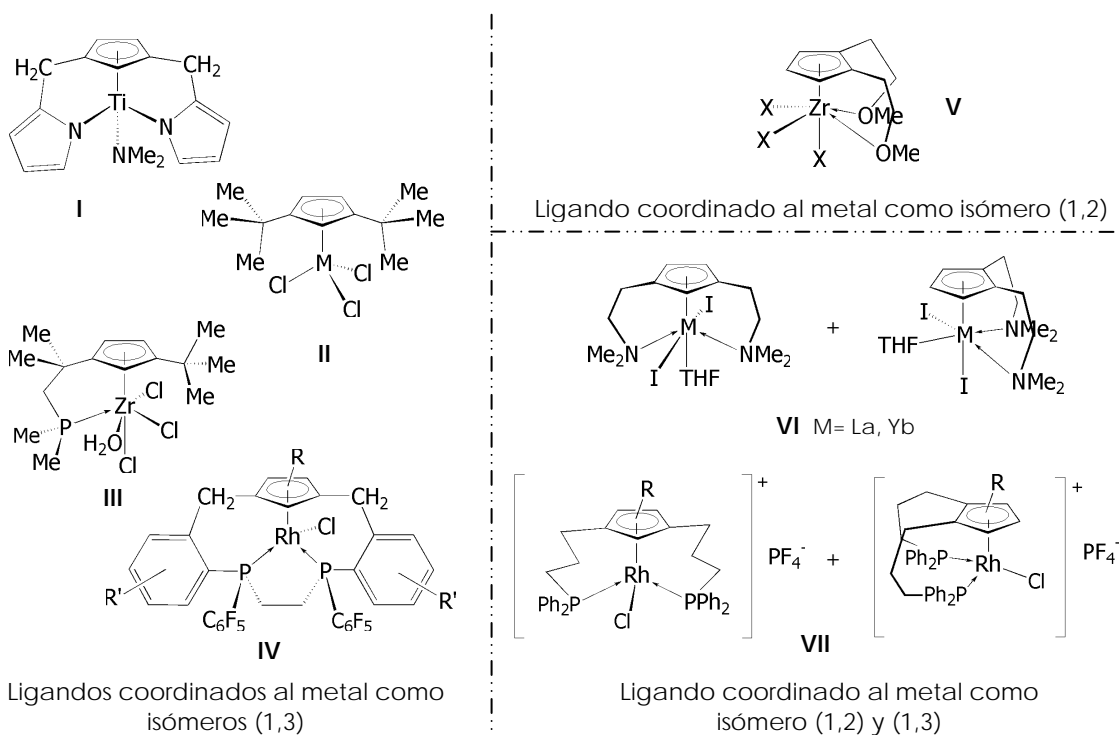


Figura 6. Complejos I,⁷⁴ II,^{84,86} III,⁸⁵ IV,^{62,63} V,⁵⁹ VI,⁵⁸ y VII⁶¹ con ligandos ciclopentadienilo disustituídos por grupos alquilo.

Por otro lado, los precursores de los ligandos que poseen sustituyentes alquilo y sililo, se encuentran como una mezcla de isómeros (1,2) y (1,3), observada por espectroscopía de RMN, como consecuencia del comportamiento fluxional de dichos precursores en disolución, que resulta de las transposiciones sigmatrópicas del enlace C_{sp^3} -Si. El mismo resultado se encuentra cuando se estudia la mezcla de complejos

organometálicos aislados tras la transferencia del ligando al centro metálico, en la que se observa la coordinación del ligando como isómero (1,2) y (1,3).^{34,67,87} La naturaleza del producto que se obtiene depende de dos factores, por un lado de la velocidad de interconversión entre los isómeros y por otro, de la velocidad con la que cada uno de ellos, por separado, reacciona con el metal. Aunque el comportamiento general de este tipo de sistemas parece conducir a una mezcla de complejos en los que el ligando ciclopentadienilo difuncionalizado se coordina como isómero (1,2) y (1,3), Okuda y colaboradores han aislado como especie única un complejo *ansa*-ciclopentadienilamido en el que el sustituyente alquilo ocupa una posición relativa (1,3)⁸⁸ respecto del puente sililamido, Figura 7.

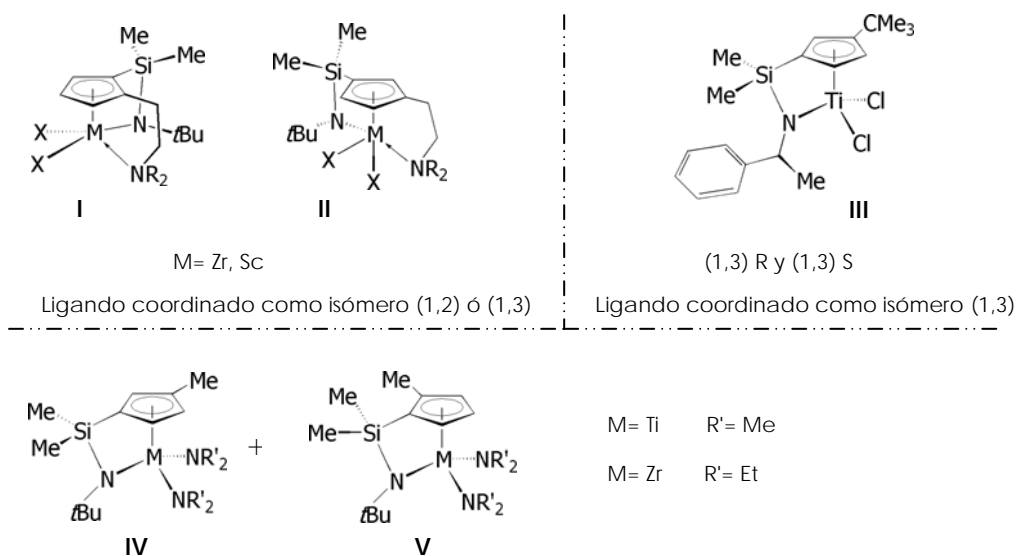
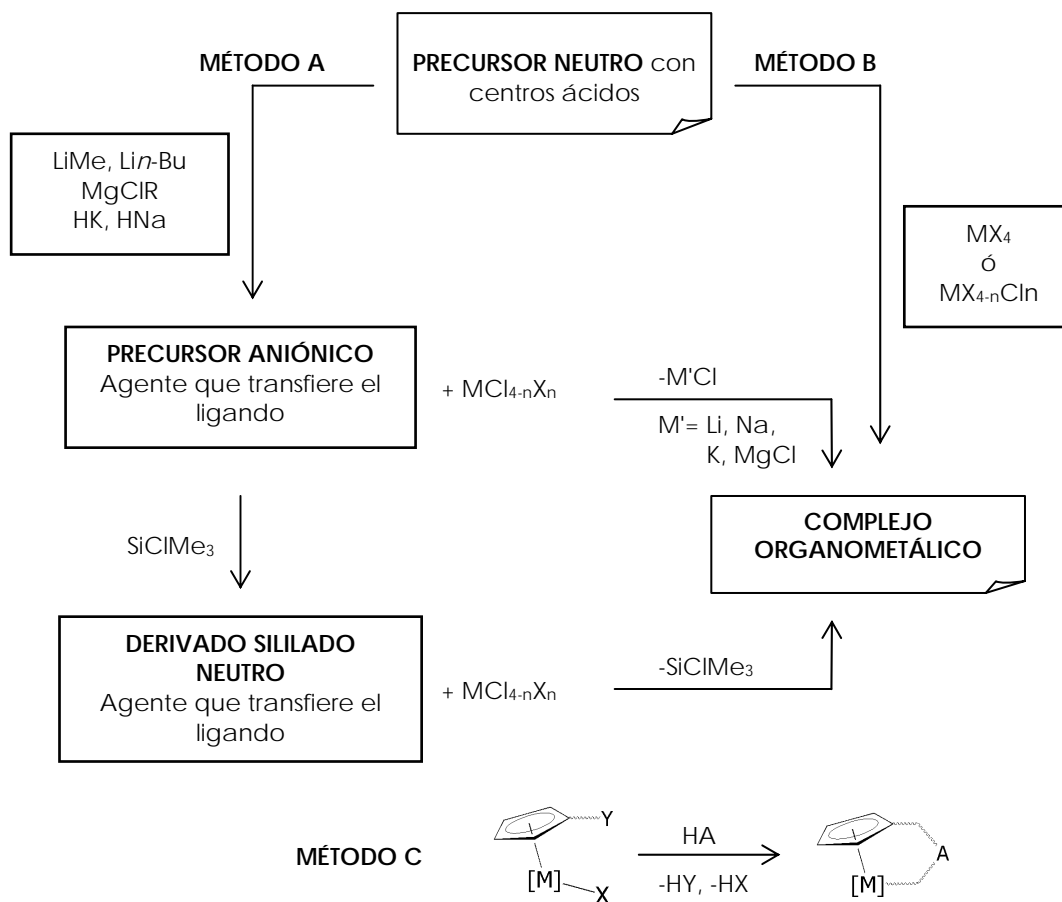


Figura 7. Complejos I y II,^{67,87} III,⁸⁸ IV y V,³⁴ con ligando ciclopentadienilo disustituido por grupos alquilo y sililo.

○ Métodos de síntesis descritos para la transferencia de ligando al metal

Cualquiera que sea el método que se utilice, la síntesis de complejos metálicos con este tipo de ligandos exige transformar un precursor ciclopentadieno neutro en el ligando ciclopentadienilo aniónico mediante una reacción de desprotonación, y posteriormente, coordinar dicho ligando al centro metálico mediante una reacción de metátesis utilizando para ello diferentes derivados metálicos. Estas transformaciones se pueden realizar siguiendo distintas vías que es posible agrupar en los métodos de síntesis ilustrados en el Esquema 3 y descritos a continuación.



Esquema 3. Metodos A, B y C.

➤ **MÉTODO A:** *Desprotonación y Metátesis*

Este método consiste en preparar un reactivo, que se puede aislar o no, y que se utiliza como agente que transfiere el ligando al metal. Dicho reactivo puede ser: **a)** aniónico, en forma de sal metalada, preparado en una reacción ácido-base en la que el precursor neutro se hace reaccionar con un agente desprotonante (LiMe, Li*n*-Bu, KH, NaH, MgClR), ó **b)** neutro, en forma de un derivado dialquilsililo, que a su vez se prepara en una reacción adicional entre el agente aniónico con trialquilclorosilano.

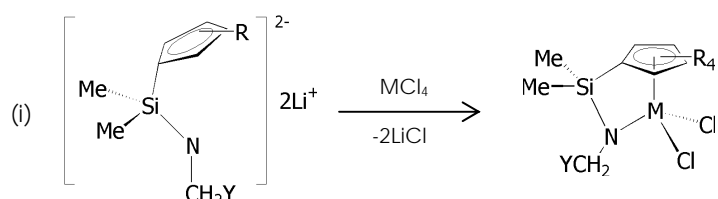
Finalmente, la reacción de metátesis del agente aniónico o neutro que transfiere el ligando, con un haloderivado metálico homoléptico o heteroléptico conduce al correspondiente complejo organometálico.

Así, las reacciones de síntesis descritas en la bibliografía, pueden seguir tres vías de reacción según se aisle o no el agente aniónico que transfiere el ligando, o se transforme dicho agente aniónico en el correspondiente derivado sililo.

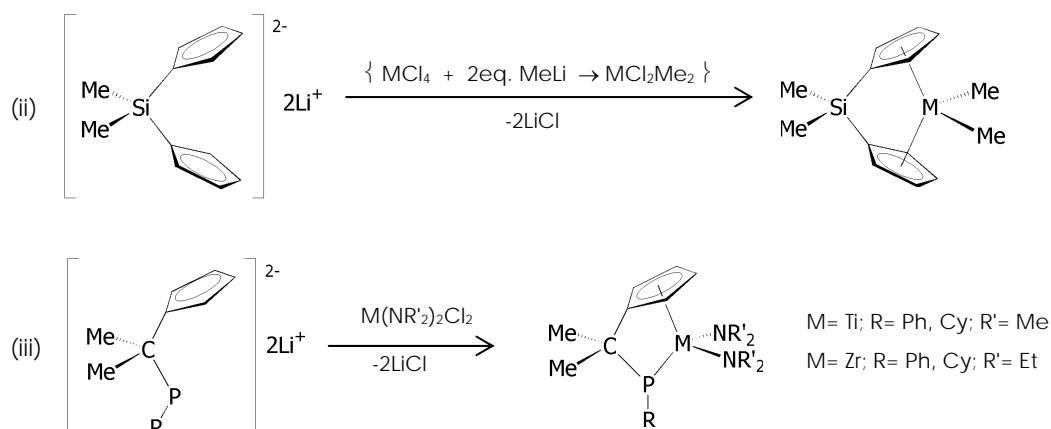
a. Con aislamiento del agente aniónico^{47,81,82,83,65,89,90,91}

Una vez aislado el agente aniónico se hace reaccionar con un complejo homoléptico, como el tetrahaluro metálico (MCl_4), ó un complejo heteroléptico dialquildicloruro (MR_2Cl_2) o diamidodicloruro ($M(NR_2)_2Cl_2$), siendo aislados complejos organometálicos cloruro, alquilo amido, respectivamente, Esquema 4.

Derivado metálico homoléptico



Derivado metálico heteroléptico



Esquema 4. Reacción de metátesis entre una sal metalada y un derivado metálico homoléptico o heteroléptico.

(i) La reacción entre el agente aniónico y el tetrahaluro metálico puede presentar algunos inconvenientes:

- Se trata de un método que suele conducir a bajos rendimientos.
- Cuando el agente que transfiere el ligando es una sal alcalina, se ha observado que la metátesis puede ir seguida de la reducción del centro metálico. En este caso, el uso del aducto de titanio (III), $TiCl_3(THF)_3$,^{65,92} en lugar de $TiCl_4$ se describe como alternativa adecuada, lo que hace necesario

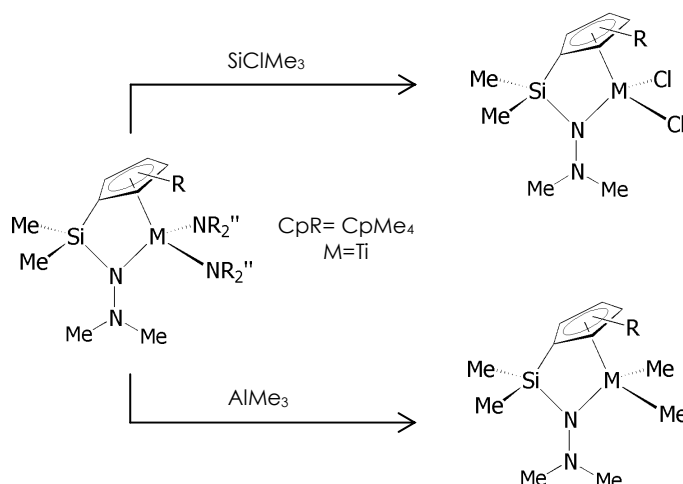
realizar una etapa adicional de oxidación del centro metálico, utilizando PbCl_2 ,⁹³ AgCl ,¹⁹ u otros reactivos oxidantes similares.

- En ocasiones este método conduce a productos de reacción indeseados, que resultan de la sustitución de todos los ligandos cloruro presentes en la esfera de coordinación del metal; concretamente, en el caso de la transferencia del ligando *ansa*-ciclopentadienilamido, se observa la formación de espirocomplejos^{65,47} conteniendo dos de estos ligandos. Como alternativa adecuada que evita la formación de este producto de sustitución total, se pueden utilizar derivados metálicos heterolépticos dialquildicloruro o diamidodicloruro.

(ii) El empleo del derivado metálico dialquildicloruro se describe como una metodología adecuada para la síntesis de derivados dimetil-*ansa*-zirconoceno, constituyendo una alternativa al método de alquilación del cloroderivado con un agente alquilante que generalmente conduce a rendimientos más bajos.

(iii) El mayor inconveniente que presenta el uso del derivado bis-(dimetilamido)dicloruro es que conduce al aislamiento de un amidocomplejo. Aunque la reactividad de los complejos amido de metales de transición ha sido ampliamente estudiada, no son productos de partida tan versátiles como los derivados haluro y no permiten el acceso a un elevado número de complejos organometálicos, por lo que se hace necesaria una etapa adicional de transformación del derivado amido en el correspondiente derivado cloruro. Los agentes clorantes que se suelen emplear con dicho propósito pueden ser próticos, HCl ó $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$, ó no próticos ClSiMe_3 .⁷⁰ Adicionalmente, es posible transformar el enlace M-NR_2 directamente en otro M-Me por tratamiento del derivado amido con AlMe_3 ,⁷⁰

Esquema 5.



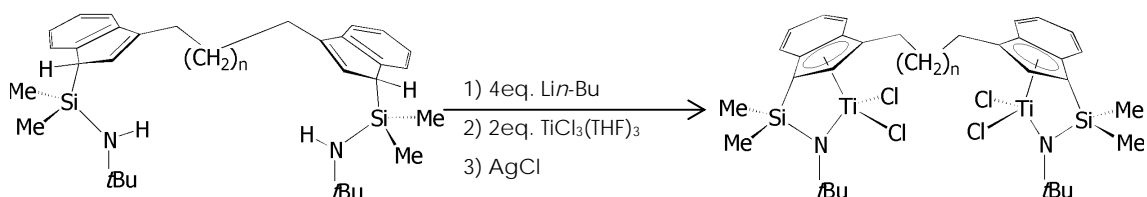
Esquema 5. Transformación del derivado amido en los derivados cloro o alquilo.

El inconveniente común a los tres métodos es la eliminación de LiCl como subproducto de reacción, que hace necesario el tratamiento posterior del bruto de reacción para su separación.

b. Sin aislamiento del agente aniónico^{33,56,94,95,96,97}

Esta metodología se basa en la preparación "in situ" del ligando aniónico, que sin aislamiento previo y en presencia o no de exceso de agente desprotonante, se hace reaccionar con el haluro metálico. Los equivalentes de base añadidos determinan la naturaleza del producto obtenido. Así, cuando se añaden los equivalentes de base necesarios para formar la sal metalada del ligando, es posible aislar un derivado cloruro, mientras que cuando se emplea un exceso de agente desprotonante se accede al correspondiente derivado alquilo. En ese caso, el exceso del reactivo, que actúa inicialmente como base frente al precursor neutro del ligando, lo hace como nucleófilo frente al clorocomplejo que se supone formado tras la adición del haluro metálico al medio de reacción en el que se prepara el ligando aniónico, Esquema 6.

Preparación del derivado cloruro



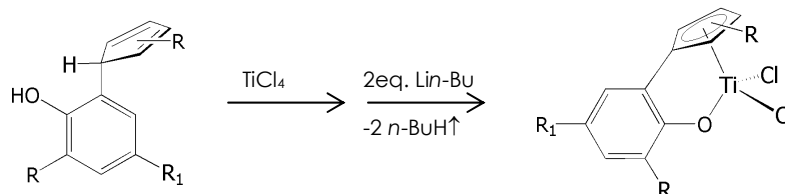
Preparación del derivado alquilo



Esquema 6. Preparación de los derivados cloro y alquilo sin aislamiento previo del ligando aniónico.

Se ha descrito una modificación que consiste en emplear el número de equivalentes estequiométrico de base necesario para formar en el medio la sal aniónica del ligando. Para ello se opera preparando inicialmente una premezcla del precursor neutro con TiCl_4 , sobre la que posteriormente se añaden los equivalentes de base necesarios para desprotonar totalmente el precursor, de modo que éste acaba reaccionando con el haluro. La premezcla

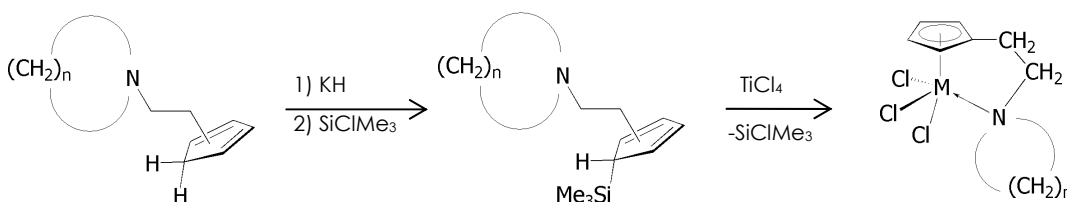
tiene como propósito la activación del derivado neutro por coordinación al tetrahalo metálico. Esta modificación ha sido aplicada a la transferencia del ligando que posee los extremos aniónicos η^5 -ciclopentadienilo y oxo unidos a través de un puente fenetilo⁵⁶ (**Esquema 7**), como alternativa al método de eliminación de amina empleado por Rothwell⁹⁸ y al de eliminación de alcano descrito por Marks⁹⁹ para la transferencia de ligandos análogos.



Esquema 7. Activación inicial del precursor neutro.

c. Eliminación de SiClR_3 ,¹⁰⁰

Este método supone la preparación previa del derivado trialquilsililo del ligando ciclopentadienilo que pretende transferirse al metal y su reacción posterior con el tetrahalo metálico. El derivado trialquilsililo se prepara, a su vez, por reacción de una sal metalada del precursor neutro con SiClMe_3 , **Esquema 8**. Se trata de una transformación irreversible en la que como subproducto de reacción se forma SiClMe_3 que es eliminado con facilidad.



Esquema 8. Eliminación de grupo saliente, SiClMe_3 .

> **MÉTODO B:** Empleo del derivado metálico como agente desprotonante

Este método consiste en utilizar un derivado metálico que posee sustituyentes básicos capaces de producir la desprotonación del precursor del ligando. La incorporación del anillo ciclopentadienilo a la esfera de coordinación del metal da lugar a la eliminación simultánea del ligando básico como subproducto protonado.

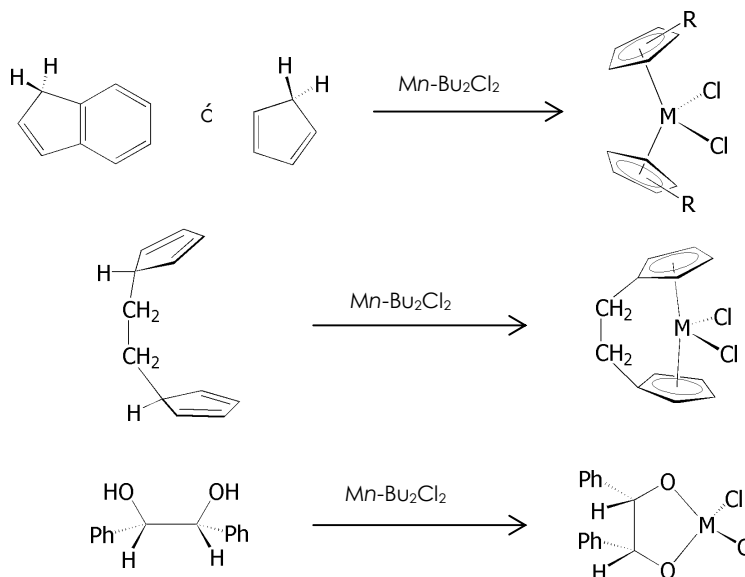
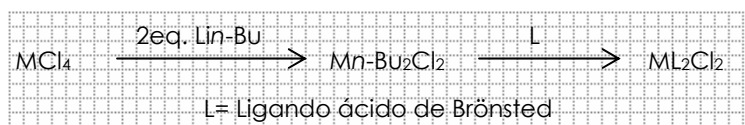
Los sustituyentes básicos más frecuentemente utilizados son ligandos alquilo, en derivados del tipo $\text{MCl}_{4-n}\text{R}_n$, y amido, en derivados del tipo $\text{MCl}_{4-n}(\text{NR}_2)_n$, que determinan que la reacción transcurra con eliminación de alcano o amina, respectivamente.

Adicionalmente, aunque el carácter básico de los derivados tetrahaluro es menor que el de los correspondientes derivados alquilo o amido, se conocen ejemplos en los que se hace reaccionar el ligando ciclopentadienilo neutro con el correspondiente tetrahaluro metálico en presencia de NEt_3 , reactivo que actúa neutralizando el HCl que se forma como subproducto de reacción. Estas transformaciones se engloban dentro de las denominadas de eliminación de HCl.

a. Eliminación de alcano^{67,101}

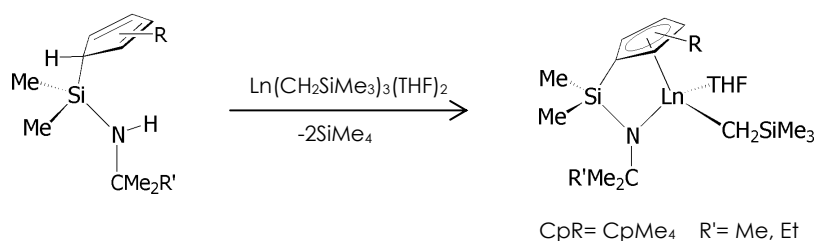
El complejo organometálico que se obtiene como producto de reacción, ya sea cloruro o alquilo, depende de que se emplee como base un derivado heteroléptico dialquildicloro o un derivado homoléptico tetraalquilo, previamente aislado. La transferencia del ligando al metal es irreversible debido a que el alcano que se forma como subproducto de reacción no participa en reacciones laterales.

Una modificación de esta metodología consiste en emplear como base el derivado heteroléptico preparado en el mismo medio de reacción, de modo que sin ser aislado, se hace reaccionar con el precursor neutro del ligando ciclopentadienilo. Dada la falta de estabilidad termodinámica del derivado dialquildicloro, que aún no habiendo sido detectado se propone como intermedio de reacción, y con el propósito de prevenir su descomposición, Eisch¹⁰¹ y colaboradores destacaron la importancia que tiene la elección del disolvente, así como de las condiciones de temperatura empleadas. Esta metodología se ha aplicado a la transferencia de diferentes precursores ácidos de Brønsted, siendo descrita la transferencia de ligandos indenilo, ciclopentadienilo (sustituídos y sin sustituir) o diol, Esquema 9. Aunque no proporciona buenos resultados en el caso de la transferencia del ligando fluorenilo, resulta ser una metodología ventajosa para la transferencia del ligando dicitopentadienilo con puente etileno a titanio, puesto que conduce al derivado dicloruro con rendimientos similares a los descritos por Brintzinger¹¹ (reacción de metátesis = $(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)^{2-} + \text{TiCl}_3(\text{THF})_3 + \text{HCl}$) empleando unas condiciones de reacción más suaves, así como para la transferencia de dioles.



Esquema 9. Eliminación de alcano que conduce a un complejo cloruro.

El empleo, como base, de un derivado homoléptico alquilo, frente al precursor del ligando, conduce a un complejo alquilo, **Esquema 10**. Las condiciones de reacción dependen de la acidez de los centros ácidos presentes en el precursor, siendo o no necesario el tratamiento térmico de la mezcla de reacción. El principal inconveniente se encuentra en la inestabilidad de los derivados homolépticos alquilo frente al calor, la humedad y la luz.

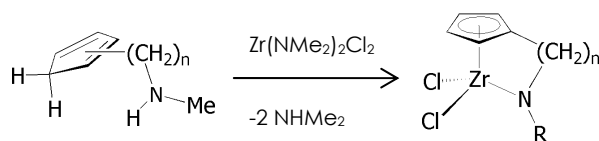


Esquema 10. Eliminación de alcano que conduce a un derivado alquilo.

b. Eliminación de amina

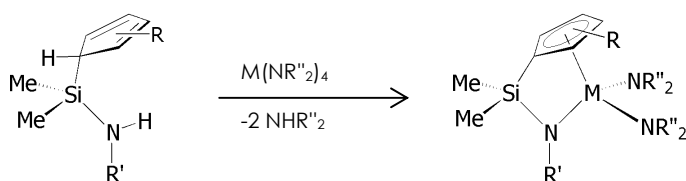
Dependiendo de la naturaleza homo- ó heteroléptica de la amida utilizada como base, este método conduce directamente al aislamiento de un derivado amido o cloruro.

Así, el empleo de un complejo cloroamido heteroléptico como base frente al precursor neutro del ligando, conduce al derivado cloro en un solo paso y a través de la eliminación de amina térmicamente inducida, **Esquema 11**.



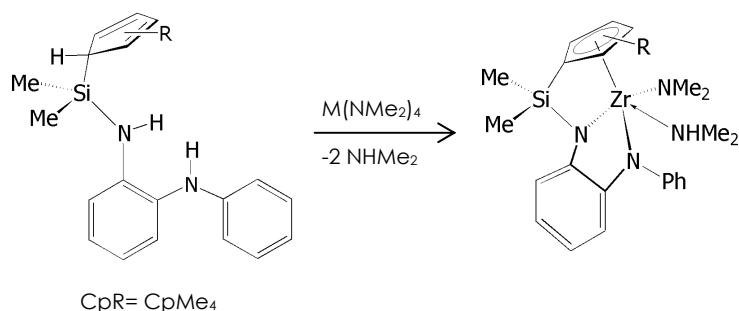
Esquema 11. Eliminación de amina que conduce a un complejo cloruro.

Sin embargo, la variante introducida por Lappert,¹⁰² que se fundamenta en la reacción ácido-base entre el precursor del ligando y un derivado homoléptico amido del metal al que pretende transferirse el ligando, conduce al derivado amido^{31,34,44,74,70,73,87,103} (**Esquema 12**).



Esquema 12. Eliminación de amina que conduce a un amidoderivado.

Uno de los inconvenientes de la aplicación de esta metodología, es la formación de amina como subproducto de reacción y la coordinación de la misma al centro metálico. Boncella⁷³ y colaboradores, emplearon esta estrategia sintética para transferir un ligando quelato tridentado trianiónico, obteniendo el correspondiente complejo diamido con bajos rendimientos y cuyo estudio estructural confirmó la coordinación de una molécula de amina que no pudo ser eliminada por tratamiento térmico, **Esquema 13**.



Esquema 13. Coordinación de la amina liberada al centro metálico.

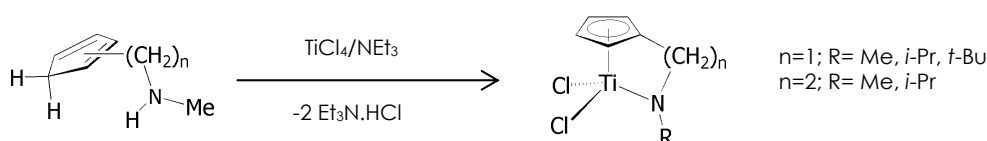
En el caso concreto de los complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] la coordinación de la amina al centro metálico conduce a la apertura de uno de los puentes sililamido debido al carácter prótico de la misma.

El inconveniente adicional, comentado anteriormente, se encuentra en la necesidad de transformación del derivado amido aislado, en los correspondientes derivados cloruro o

alquilo, dada la mayor versatilidad de éstos en su aplicación como catalizadores en los procesos de polimerización, **Esquema 5** (p 26).

c. Eliminación de HCl ¹⁰⁴

Consiste en una reacción ácido-base entre el precursor neutro del ligando ciclopentadienilo y el haluro del metal al que pretende transferirse. Se genera como subproducto de reacción HCl que puede participar en reacciones laterales, por lo que se hace necesaria su neutralización mediante adición de NEt_3 , como agente básico comúnmente empleado con ese propósito, **Esquema 14**.



Esquema 14. Eliminación de HCl.

› **MÉTODO C:** Complejo organometálico como producto de partida

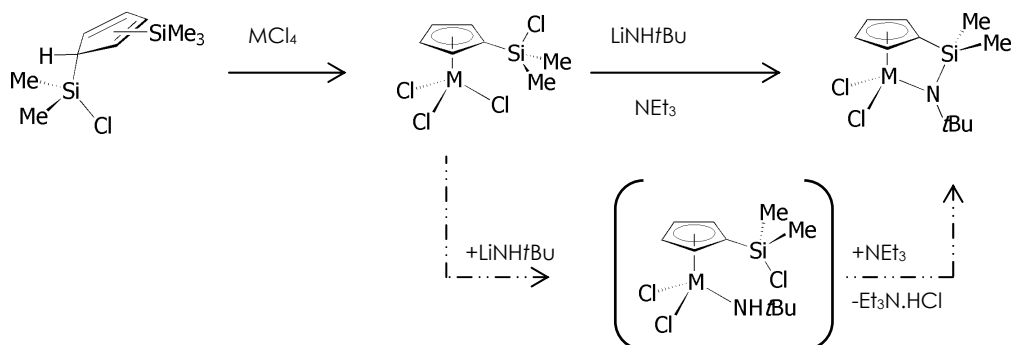
Este método se basa en la funcionalización del ligando ciclopentadienilo en etapas posteriores a la de coordinación del mismo al centro metálico. Algunos ejemplos descritos en la bibliografía se recogen a continuación:

Ejemplo 1. Eliminación de grupo saliente + aminolisis intramolecular ^{36,38,69,105,106}

Este método fue introducido por nuestro grupo de investigación^{38,105} como alternativa a aquellos que emplean sales metaladas, que conducen a bajos rendimientos, o a los denominados de eliminación de amina, que conducen a derivados amido con los inconvenientes, por un lado, de tener que transformarlos en los correspondientes derivados haluro, y por otro, de proporcionar complejos en los que la amina liberada queda coordinada al metal, haciéndose necesaria su eliminación posterior por empleo de HCl ó $\text{HCl} \cdot \text{NEt}_3$.³¹ Esta metodología constituye una ruta sintética adecuada para la síntesis de complejos *ansa*-ciclopentadienilamido de titanio y permite la introducción de fragmentos quirales en el grupo amido.³⁸

Se basa en el empleo como producto de partida de un complejo organometálico monociclopentadienilo monosustituido por una función clorosililo, que por reacción posterior de aminolisis con una alquilamina, o de metátesis con una alquilamida de litio, y en

presencia de NEt_3 , permite la formación del puente dimetilsilo entre el anillo ciclopentadienilo y el grupo amido coordinados al mismo centro metálico, **Esquema 15**.

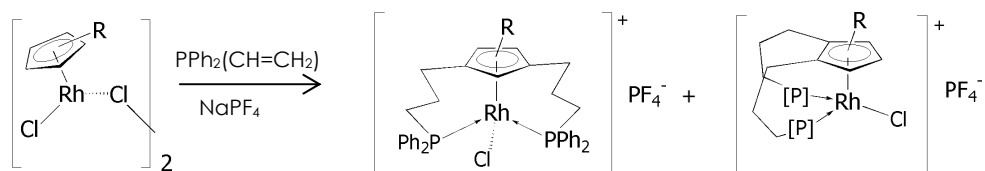


Esquema 15. Complejo con un ligando ciclopentadienilo sustituido por una función clorosililo, empleado como producto de partida.

Cabe destacar que de todos los ejemplos que se incluyen en este apartado **Método C**, en los que el producto de partida es un complejo organometálico, éste es el que presenta una aplicabilidad general habiendo sido empleado por otros investigadores.^{37,68,107,108,109,110}

Ejemplo 2. Metátesis + hidroalquilación^{62,63}

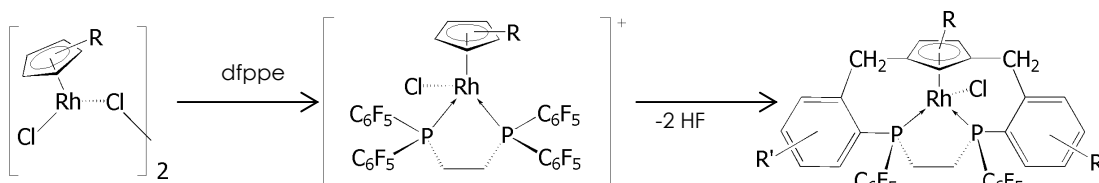
Se aísla como producto de partida un complejo pentametilciclopentadienilo que en presencia de una vinilfosfina, y tras coordinación de la misma al centro metálico, evoluciona en una reacción intramolecular de hidroalquilación del doble enlace. Se obtiene así un ligando quelato ciclopentadienilo disustituido por dos fragmentos propildifenilfosfina, **Esquema 16**.



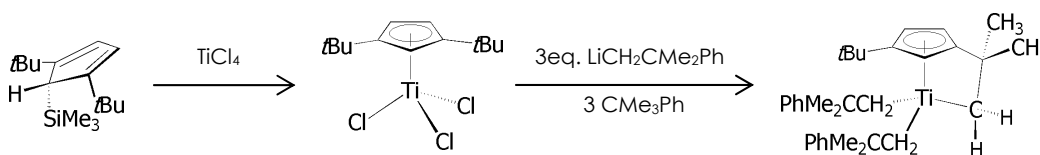
Esquema 16.

Ejemplo 3. Metátesis + activación de un enlace C-H con eliminación de HF ⁶¹

Se prepara como producto de partida un complejo pentametilciclopentadienilo que en presencia de una etilendifosfina, y tras coordinación de la misma, evoluciona en una reacción intramolecular con eliminación de HF, dando lugar a la funcionalización del anillo ciclopentadienilo con formación de un ligando quelato tridentado monoaniónico, **Esquema 17**.

**Esquema 17.****Ejemplo 4.** Eliminación de grupo saliente + activación de un enlace C-H ⁸⁴

Supone el aislamiento de un complejo organometálico monociclopentadienilo "dialquilsustituido", que por reacción con un agente alquilante, y tras formación en el medio de reacción de un intermedio totalmente alquilado, evoluciona con activación de un enlace C-H y eliminación de alcano, **Esquema 18**.

**Esquema 18.**

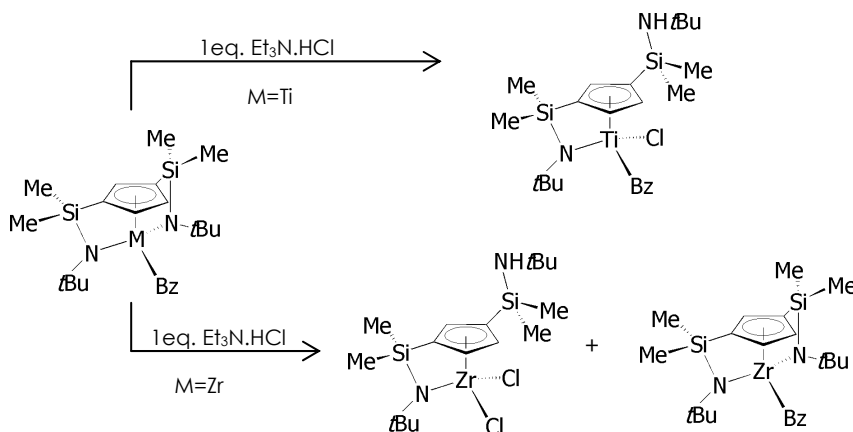
○ **Métodos de síntesis ensayados hasta la fecha para la transferencia de 1 a elementos del grupo 4**

Los métodos desarrollados hasta la fecha para transferir el precursor 1 al centro metálico son los basados en procesos de eliminación de alcano y amina,¹¹¹ empleando para ello los complejos homolépticos tetrabencilo y tetra-dimetilamida de elementos del grupo 4, titanio y zirconio.

La eliminación de alcano exige el tratamiento térmico de la mezcla de reacción, y la naturaleza del producto que se obtiene, ya sea monociclopentadienilo, ciclopentadienil-

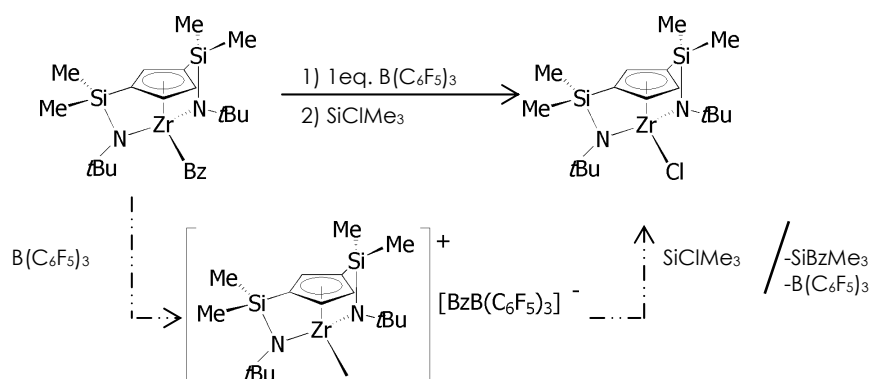
[silil(*tert*-butil)amido] o ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido], depende de la temperatura del mismo. La ventaja de este método se encuentra en la irreversibilidad del proceso de cierre de los puentes sililamido. Sin embargo, presenta las limitaciones que se señalan a continuación:

- La síntesis de alquilderivados queda limitada al aislamiento de complejos bencilo, puesto que otros tetraalquilos metálicos son sustancias poco estables difícilmente accesibles.
- La transformación del enlace M-Bz en M-Cl permitiría acceder no sólo a los derivados cloruro, sino también a otros complejos que pueden obtenerse directamente a partir de la reactividad ensayada sobre los mismos. Sin embargo, dichas transformaciones no proporcionan el resultado esperado sin que se vean afectados los puentes sililamido. El reactivo prótico utilizado, $\text{HCl}\cdot\text{NEt}_3$,¹¹² da lugar no sólo a la transformación del enlace M-Bz en M-Cl, sino que adicionalmente tiene lugar la apertura de uno de los dos puentes por participación del cloruro de hidrógeno. Cuando el centro metálico es zirconio, los enlaces M-Bz y M-N reaccionan frente a HCl de forma simultánea, mientras que en el caso de titanio la apertura del puente sililamido es preferente a la transformación del enlace M-Bz en M-Cl, **Esquema 19**.



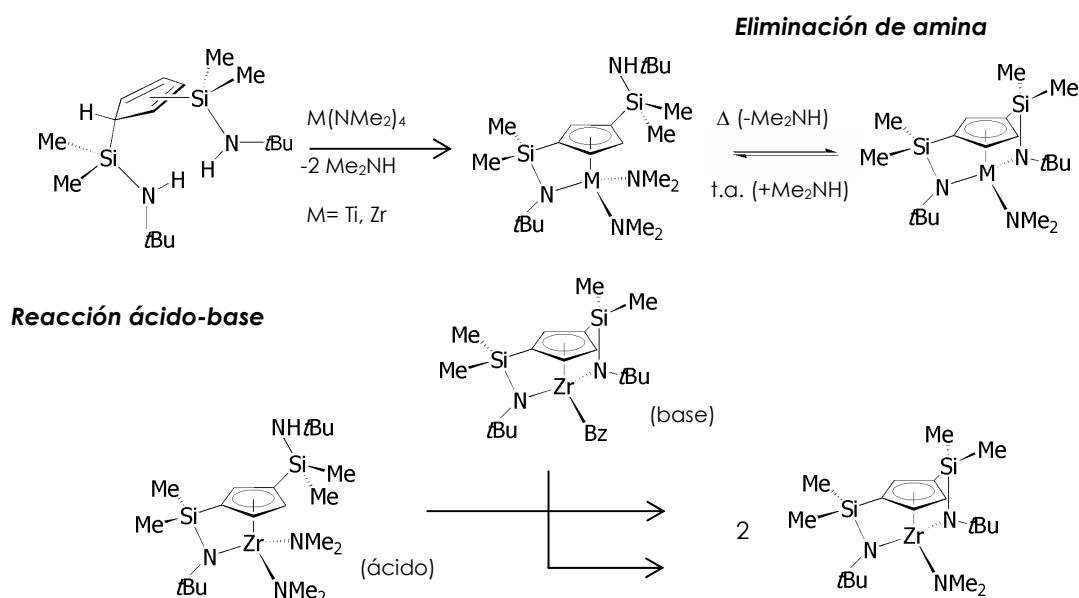
Esquema 19. Apertura del puente sililamido en la que participa un agente clorante prótico.

- Y por último, sólo es posible observar la formación del derivado cloruro mediante la generación de la especie catiónica, por reacción entre el derivado alquilo (bencilo) y un ácido de lewis, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, en presencia de SiClMe_3 como agente clorante, **Esquema 20**.⁷⁸



Esquema 20. Detección del derivado cloro *ansa*-ciclopentadienildiamido a escala de tubo.

El método de eliminación de amina tampoco proporciona el resultado esperado. La amina liberada como subproducto de reacción se coordina al centro metálico, dando lugar a la especie ciclopentadienil-[silil(*terc*-butil)amido] por apertura de uno de los dos puentes sililamido de la especie ciclopentadienil-di[silil(*terc*-butil)amido] formada inicialmente. Sólo se obtiene el amido derivado cuando se aprovecha la naturaleza básica del complejo bencilo ciclopentadienil-di[silil(*terc*-butil)amido], $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_2\text{Bz}]$, al hacerlo reaccionar frente al complejo *bis*-dimetilamido ciclopentadienil-[silil(*terc*-butil)amido], $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_2\{\text{NMe}_2\}_2]$, **Esquema 21**.



Esquema 21. Reacción ácido-base que conduce al aislamiento del complejo dimetilamido di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio.

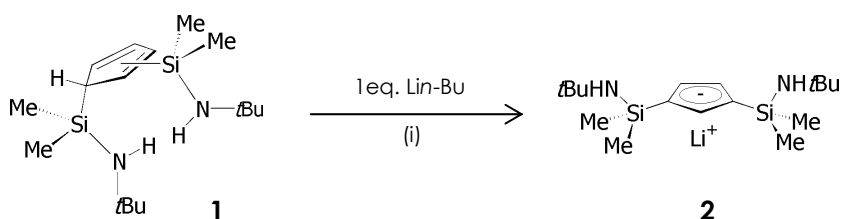
I. 2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS TRICLORO MONOCICLOPENTADIENILO, DICLORO [SILILAMIDO][SILIL]-CICLOPENTADIENILO Y DI[SILILAMIDO]-CICLOPENTADIENILO DE TITANIO Y ZIRCONIO

En este apartado, describiremos los resultados obtenidos cuando se realiza la sucesiva desprotonación de los hidrógenos ácidos, dos de los grupos amino y uno del anillo ciclopentadieno del precursor neutro **1**, mediante tratamiento con una proporción molar variable de base, *Li**n*-Bu ó LiMe. Estas reacciones, conducen al aislamiento de diferentes sales metaladas, que se utilizan como agentes que transfieren el ligando, mediante reacciones de metátesis con los correspondientes haluros metálicos.

METALACIÓN DEL PRECURSOR **1**

○ *Tratamiento del precursor 1 con un equivalente de base. Síntesis de la sal litada* $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) *y su derivado con TMEDA* $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}(\text{TMEDA})]$ (**2a**)

El tratamiento de una disolución, previamente enfriada a -78°C , del derivado **1**, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2$, de color amarillo pálido, en una mezcla 3/1 de hexano/THF, con 1 eq. de base, *Li**n*-Bu, permite aislar la sal monolitada **2**, $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}\{\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})\}_2]$, como un sólido de color blanco con un rendimiento del 98%, **Esquema 22**. El compuesto **2** es una especie sensible al aire, pero se puede almacenar en la caja seca, permaneciendo inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble en THF y éter, e insoluble o poco soluble, en pentano, hexano y tolueno.



Esquema 22. Síntesis de la sal monolitada **2** como isómero (1,3). (i) Hexano/THF, -78°C .

Se trata del primer sistema monociclopentadienilo disustituido por grupos que a su vez son susceptibles de sufrir desprotonación. En los sistemas ciclopentadieno sustituidos por un fragmento con características ácidas, descritos en la bibliografía, se han ensayado únicamente reacciones de metalación total, pero no de desprotonación selectiva.¹¹³ A partir

de ellas se aislan sales que, tras la reacción con el correspondiente tetrahaluro metálico, conducen al aislamiento directo del correspondiente complejo *ansa*-ciclopentadienilamido.

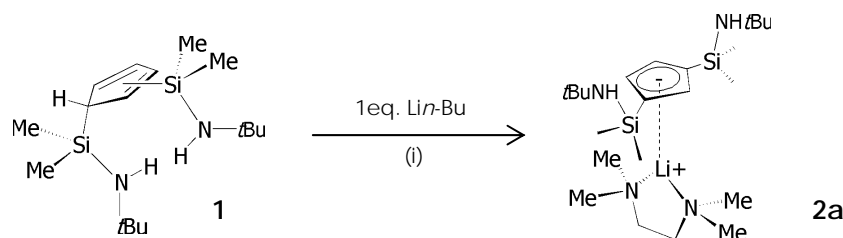
A pesar de que el precursor **1** se encuentra en disolución como una mezcla de isómeros de prototropía y silatropía, lo que se pone de manifiesto en el comportamiento espectroscópico observado para el mismo, la sal monolitiada **2** se aísla, en las condiciones de reacción indicadas, como un producto único que resulta de la desprotonación del hidrógeno ácido del anillo ciclopentadieno y en el que los grupos sililamino, que permanecen inalterados, ocupan las posiciones relativas (1,3). Esta configuración queda avalada por RMN y por el estudio estructural, realizado mediante difracción de rayos X, de los correspondientes complejos sintetizados a partir de dicha sal, como son: los derivados monociclopentadienilo de titanio, simétrico (p. 71, 72) y asimétrico (p. 74, 76), y el complejo metilo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] de zirconio (p. 105).

Se puede concluir, por tanto, que la reacción de **1** con un equivalente de base es específica tanto en la desprotonación preferente del anillo, como en la formación del isómero (1,3). La formación específica del isómero (1,3) frente a la del isómero (1,2) se puede justificar si se considera que en el primero, el impedimento estérico entre los sustituyentes sililamino se minimizan. El aislamiento de un único producto de reacción, correspondiente a la desprotonación específica del hidrógeno ácido del anillo ciclopentadieno, pone de manifiesto la mayor acidez relativa del hidrógeno unido al anillo respecto del hidrógeno del grupo amino, y queda avalado por los valores de pKa conocidos, pKa (anillo ciclopentadieno) \cong 16 y pKa(alquilamina) \cong 35.¹¹⁴ Este comportamiento se justifica si se tiene en cuenta que la estabilización del sistema resulta de la aromatización del anillo ciclopentadieno.

La aplicación de técnicas estructurales de difracción de rayos X, exige conseguir el crecimiento adecuado de monocristales del compuesto deseado. Los compuestos ciclopentadienilo de los metales alcalinos son prácticamente insolubles en disolventes sin capacidad coordinativa, por lo que generalmente, se obtienen como sustancias amorfas. Con el propósito de aumentar su solubilidad se encuentran descritas en la bibliografía distintas metodologías: **a)** La incorporación de sustituyentes sililo en el anillo, lo que permitió obtener las primeras estructuras de especies del tipo $[MC_5H_4SiMe_3]$ (M= Li,¹¹⁵ K¹¹⁶), y **b)** La preparación de diferentes aductos de dichas sales con ligandos que poseen átomos dadores de N u O ($[LiCp(12-crown-4)]$,¹¹⁷ $[NaCp(tmada)]_n$,¹¹⁸ ó $[KCp(Et_2O)]_n$.¹¹⁹ Por otro lado, la aplicación de técnicas de polvo cristalino, en los casos en que no se consiguen cristales de tamaño adecuado, permitió el estudio de la estructura cristalina de MCp (M= Li, Na y K).¹²⁰

Teniendo en cuenta estos antecedentes, y con el propósito de intentar la cristalización de **2**, dada su insolubilidad, se adiciona TMEDA al medio de reacción en el que se prepara **2**. Así, es posible aislar la sal de litio solvatada, $[Li\{C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NH\dot{t}-$

Bu)]₂}}(TMEDA) **2a** como un sólido de color blanco y con un rendimiento cuantitativo (Esquema 23). Sin embargo, a pesar de que esta sustancia presenta un aspecto cristalino, no fue posible obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura por difracción de rayos X.



Esquema 23. Síntesis del aducto **2a**. (i) 1 eq TMEDA, Hexano ó Hexano/THF, -78°C.

o Caracterización estructural de **2** y **2a**

La caracterización analítica y estructural de los derivados **2** y **2a**, ha sido llevada a cabo mediante análisis elemental de C, H y N, y por espectroscopía de RMN-¹H y -¹³C.

El registro de los espectros de RMN-¹H y -¹³C de **2** se realiza preparando una disolución en una mezcla de disolventes C₆D₆ y C₅D₅N (unas gotas) y tomando la señal del benceno deuterado como referencia, mientras que en el caso del compuesto con TMEDA **2a** no es necesario el uso de piridina, ya que la coordinación de TMEDA a Li⁺ aumenta la solubilidad de dicha especie en disolventes apolares.

> [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}] (**2**)

Los desplazamientos químicos de las resonancias observadas mediante espectroscopía de RMN, así como las asignaciones realizadas para la especie **2**, se recogen en la Tabla 7.

Las resonancias observadas tanto en RMN-¹H como en RMN-¹³C comprenden: un singlete (¹H) y una resonancia (¹³C) para los grupos metilo unidos a silicio, un singlete ancho (¹H) para los H de los dos fragmentos amino, un singlete (¹H) y dos resonancias (¹³C) para los dos grupos *t*-Bu, así como el sistema doblete-triplete (¹H) y las tres resonancias (¹³C), observadas para los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente. Este comportamiento espectroscópico, similar al descrito por Fryzuk para la especie monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(CH₂PR₂)]}],⁸¹ es típico de especies que pertenecen a un grupo puntual de simetría C_{2v}, en el que el eje C₂ viene definido por la intersección de dos planos, uno que contiene al anillo ciclopentadienilo y el otro, perpendicular al primero, que lo divide en dos partes iguales.

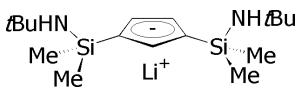
	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆ /py)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆ /py)
-SiCH ₃	0.49 (s, 12H)	4.2
-NH \bar{t} -Bu	0.88 (s ancho, 2H)	-
-NHC(CH ₃) ₃	1.21 (s, 18H)	34.1 C(CH ₃) ₃ 49.4 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta = 15.3$
C ₅ H ₃	6.75 (d, 2H, ⁴ J _{H-H} =2Hz) 6.90 (t, 1H, ⁴ J _{H-H} =2Hz)	115.2, 115.8 <i>Cipso</i> , 120.4

Tabla 7. Datos de RMN-¹H y ¹³C, en ppm, para la sal monolithada **2** en una mezcla de C₆D₆/py.

La única resonancia correspondiente a los grupos metilo unidos a silicio, observada en los espectros de RMN-¹H y ¹³C, se corresponde con el comportamiento espectroscópico que cabe esperar para el fragmento aniónico libre. La piridina, añadida al medio en el que se registran los espectros comentados, se coordina a Li⁺ desplazándolo de su interacción con el anión, justificándose así el comportamiento espectroscópico observado.

Los sistemas ciclopentadienilo de metales alcalinos (M= Li, Na y K) presentan comúnmente, en estado sólido, una estructura oligómera constituida por cadenas. Las estructuras descritas para derivados ciclopentadienilo sustituidos por una función -NMe₂ ponen de manifiesto que, tanto el anillo ciclopentadienilo como la función amino, participan en la formación de cadenas a través de su coordinación a los átomos de litio,¹²¹ **Figura 8**.

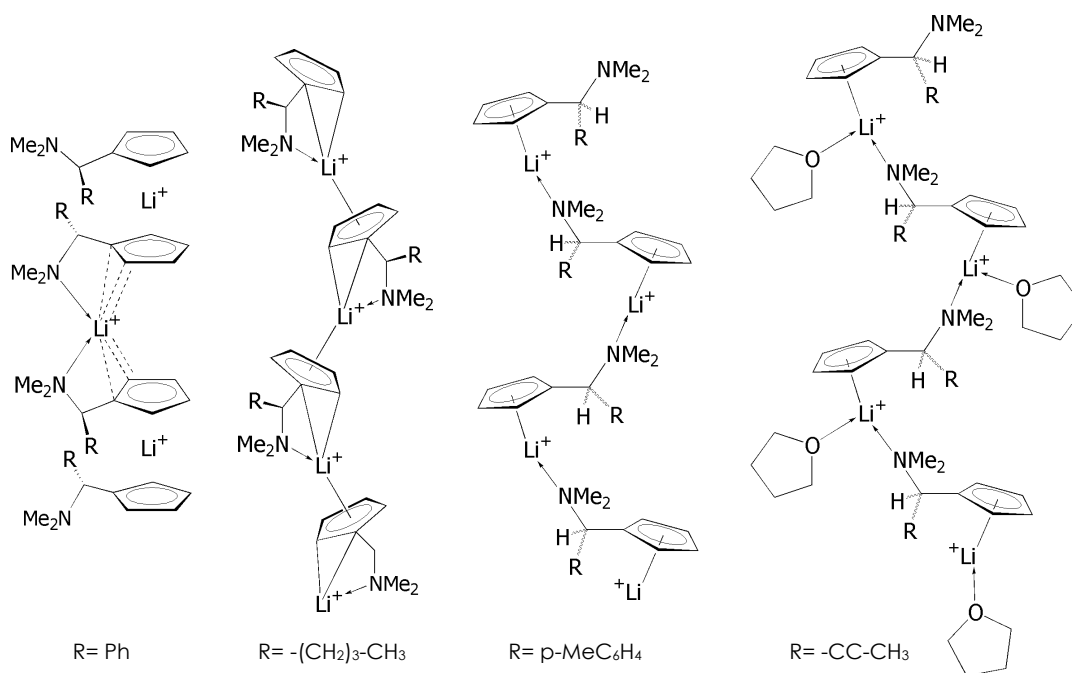


Figura 8. Compuestos ciclopentadienillitio con un sustituyente que contiene un grupo amino dador.

Aunque no disponemos de datos estructurales, cabe esperar que el compuesto **2** presente en estado sólido una estructura oligómera análoga.

La simetría que corresponde al comportamiento espectroscópico observado, no proporciona información acerca de la disposición relativa que ocupan los sustituyentes en el anillo ciclopentadienilo, puesto que tanto el isómero (1,2) como el (1,3) presentarían la misma simetría, **Figura 9**. No obstante, la asignación del isómero $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ al producto de reacción aislado, se encuentra avalada por los valores observados para la constante de acoplamiento aparente de los protones del anillo ciclopentadienilo, $J^4_{\text{H-H}} = 2\text{ Hz}$, que es comparable a los datos recogidos en la bibliografía para sistemas similares, en los que el anillo se encuentra (1,3)-disustituido, cuyo valor oscila entre 1,8 y 2,2 Hz,^{122,123} mientras que para sistemas (1,2)-disustituidos oscila entre 2,4 y 3,0 Hz.¹²⁴

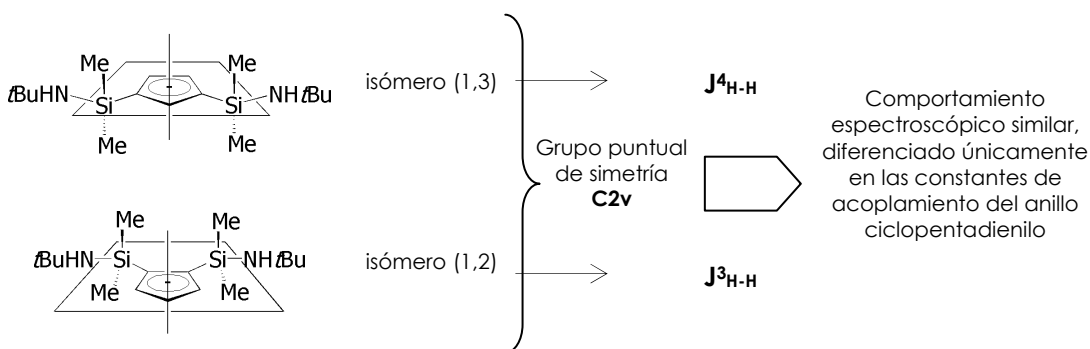


Figura 9. Isómeros (1,2) y (1,3) de la sal monolitiada del precursor ciclopentadieno disustituido **1**.

> $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}(\text{TMEDA})]$ (**2a**)

Los espectros de RMN-¹H y de ¹³C, del aducto $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}(\text{TMEDA})]$ (**2a**), muestran la pérdida de simetría respecto de los registrados para la sal monolitiada **2** aislada en ausencia de TMEDA, lo que se pone de manifiesto por la aparición de dos singletes (¹H) y dos resonancias (¹³C) para los grupos metilo unidos a silicio, **Tabla 8**. Se pasa de un sistema que pertenece a un grupo puntual de simetría C_{2v} a otro perteneciente al grupo puntual de simetría C_s .

El sistema de señales que se observa consta de: un singlete (¹H) y dos resonancias (¹³C) para los dos grupos *t*-Bu, un sistema doblete-triplete (¹H) y tres resonancias (¹³C) para los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, junto con las resonancias comentadas anteriormente para los grupos metilo unidos a silicio. Este comportamiento se corresponde con el de una especie cuya estructura posee un plano de simetría, que coincide con uno de los definidos para la sal monolitiada que no coordina TMEDA, y es consistente con una

estructura en la que dicho ligando solvata al átomo de litio bloqueando la cara opuesta del catión a la que se coordina el anillo ciclopentadienilo.

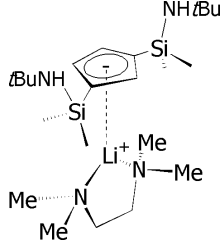
	RMN-¹H (C₆D₆)		RMN-¹³C (C₆D₆)	
-SiCH ₃	0.53 (s, 6H)	0.59 (s, 6H)	4.3	4.5
-NH \bar{t} -BU	0.84 (s ancho, 2H)		-	
-NHC(CH ₃) ₃	1.25 (s, 18H)		34.1 -C(CH ₃) ₃	49.6 -C(CH ₃) ₃
TMEDA coordinada	1.38 (s ancho, 4H)		45.6	
	1.67 (s ancho, 12H)		55.7	
C₅H₅	6.57 (d, 2H)	6.66 (t, 1H)	114.9 <i>Cipso</i> , 119.5, 128.2	

Tabla 8. Datos de desplazamientos químicos, en ppm, y asignación de las resonancias observadas en RMN-¹H y -¹³C para el compuesto **2a**.

Esta estructura es análoga a la observada en sales de metales alcalinos similares, aunque se empleen diferentes ligandos con capacidad coordinativa [Li{ η^5 -C₅H₄(SiMe₃)}(TMEDA)],¹²⁵ [Li{ η^5 -C₅H₂(SiMe₃)₃}(PMDETA)],¹²⁶ [Li{ η^5 -C₅H₅}(12-crown-4)],¹²⁷ [Na{ η^5 -C₅H₅}(3py)],¹²⁸ [K{C₅(CH₂C₆H₅)₅}(3THF)].¹²⁹

El sistema de señales observado, tanto en RMN-¹H como en ¹³C indica que la TMEDA se coordina más débilmente que la py al catión Li⁺, de modo que no tiene lugar una total supresión de la interacción catión-anión. Ésto justifica que se observen las dos resonancias, tanto en RMN-¹H como en RMN-¹³C, que cabe esperar para los grupos metilo unidos a silicio.

Un sistema de señales similar es observado para los correspondientes complejos monociclopentadienilo, que se describirán más adelante, **Figura 10**.

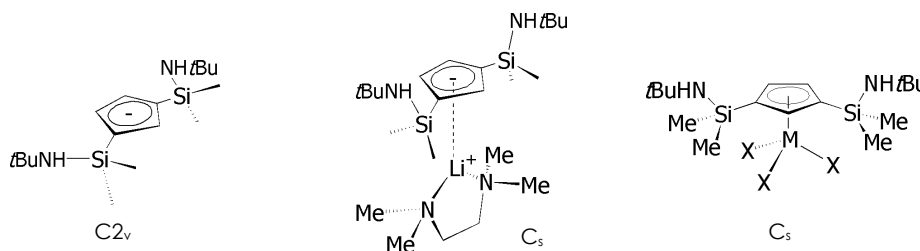


Figura 10. La sal monolitiada coordinada con TMEDA y los complejos monociclopentadienilo, descritos más adelante, son sistemas que presentan un comportamiento espectroscópico análogo.

Para que el ligando TMEDA una vez coordinado a Li^+ mantenga la simetría C_s comentada, es necesario que adopte alguna de las dos posibles disposiciones estáticas que se señalan a continuación, ó que en su coordinación presente un comportamiento dinámico en el que se dan, entre otras, dichas disposiciones, **Figura 11**. Así, una ellas (DISPOSICIÓN 1) "contiene" el esqueleto N-C-C-N de la TMEDA en el plano de simetría de la molécula, mientras que la otra (DISPOSICIÓN 2) lo sitúa en un plano perpendicular al mismo. En ambos casos se observarían tanto en RMN- ^1H como en RMN- ^{13}C , cuatro resonancias para la TMEDA dos de ellas debidas a los grupos metilo unidos a los átomos de N y las otras dos debidas a los protones de los grupos metileno. Sin embargo, la observación experimental de una señal ancha tanto para los grupos metileno como para los grupos metilo indica que el ligando TMEDA no adopta una disposición estática sino que presenta un comportamiento dinámico en disolución que explicaría no sólo el número de señales observado, sino también el ensanchamiento de las mismas.

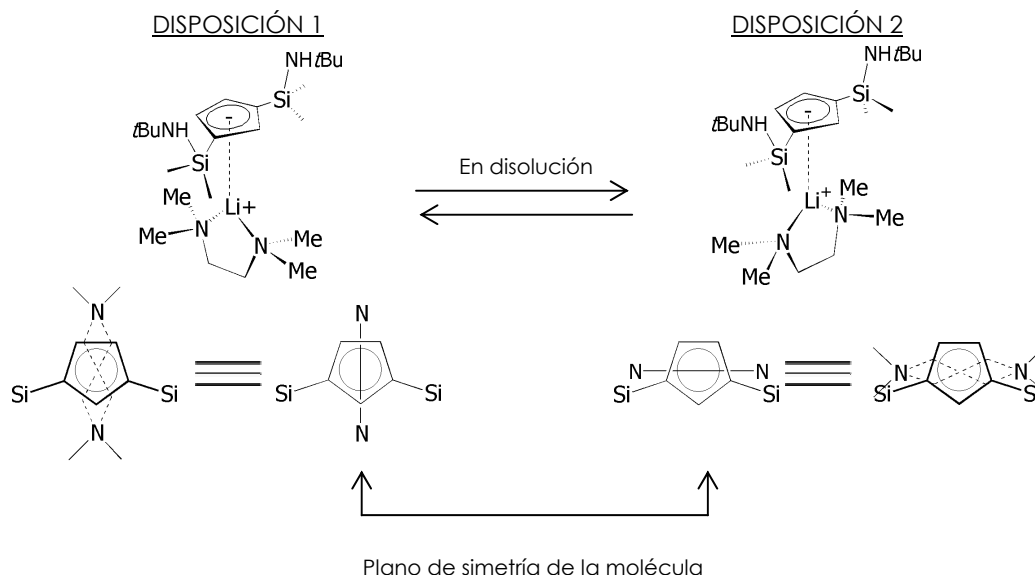
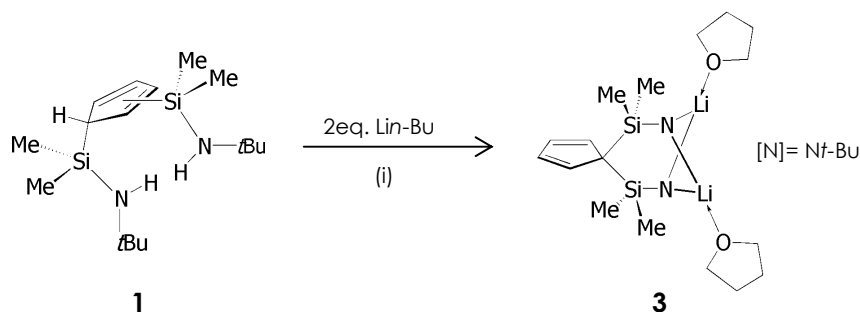


Figura 11. Las posibles disposiciones estáticas que podría adoptar la TMEDA no explican el comportamiento espectroscópico observado por RMN para la especie **2a**.

○ **Tratamiento del precursor 1 con dos equivalentes de base. Síntesis del ligando dianiónico $[\text{Li}_2\{\text{C}_5\text{H}_4-1,1-[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}.2(\text{THF})]$ (**3**)**

El tratamiento del derivado di(sililamino)ciclopentadieno **1** con 2 eq. de $\text{Li}n\text{-Bu}$ a -78°C , en idénticas condiciones de reacción a las ya utilizadas para la obtención de la sal monolitiada **2**, es decir, empleando como disolvente una mezcla de hexano/THF, conduce al producto identificado como la sal dilitiada $[\text{Li}_2\{\text{C}_5\text{H}_4-1,1-[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}.2(\text{THF})]$ (**3** (**Esquema 24**)), que se aísla como un sólido cristalino de color blanco con un rendimiento del 94%. Es una especie sensible al aire y la humedad, haciéndose necesario su almacenamiento en

atmósfera inerte dentro de la caja seca, donde permanece inalterada durante largos períodos de tiempo. Es soluble en todos los disolventes orgánicos de uso común.

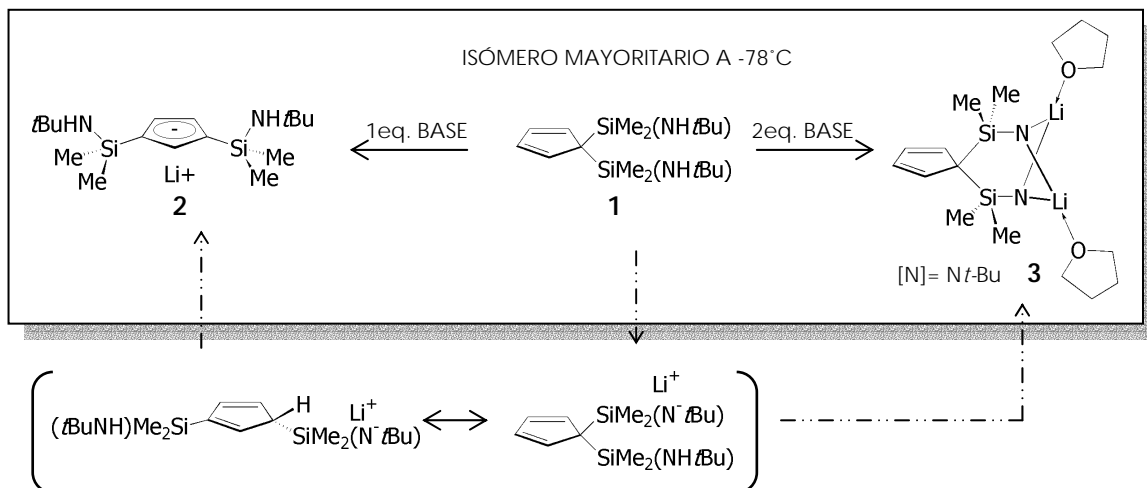


Esquema 24. Síntesis de la sal dilitiada **3** del precursor ciclopentadieno disustituido **1**. (i) Hexano/THF, -78°C .

La especie diamido se aísla de la fracción soluble en hexano, que tras ser enfriada a -40°C , precipita como un sólido cristalino de color blanco.

Los resultados obtenidos del estudio estructural mediante difracción de rayos X, junto con la caracterización por espectroscopía de RMN, avalan que son los dos grupos amino los que han sufrido la desprotonación y que el isómero que se aísla de la sal dilitiada es aquel en el que los sustituyentes sililamido se encuentran ocupando posiciones relativas (1,1). Esta disposición se encuentra favorecida por el tipo de estructura que se forma, en la que los dos grupos amido se coordinan formando un puente entre los dos cationes Li^+ .

Dicha sal diamido **3**, no es el producto que cabría esperar si se considera el resultado experimental obtenido del tratamiento del precursor neutro con 1 eq. de base (p. 37). La justificación de la formación de ambos compuestos **2** y **3**, no puede hacerse en base a parámetros exclusivamente termodinámicos (pK_a), y exige aceptar que el isómero que experimenta los procesos de desprotonación es el 1,1-di(sililamino)-ciclopentadieno, que es el componente mayoritario cuando la disolución que contiene la mezcla de isómeros descrita anteriormente (p. 20), se mantiene a baja temperatura (condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones de desprotonación), **Esquema 25**. Así, la formación de **3** resultaría de la desprotonación simultánea de los dos grupos *tert*-butilamino del isómero (1,1) por conducir al producto de mayor estabilidad termodinámica, correspondiente al sistema cíclico que resulta de la coordinación de los dos grupos amido puente a ambos cationes litio. La formación de **2** implicaría la desprotonación inicial de uno de los grupos *tert*-butilamino que conduciría a la formación del isómero 1-sililamido-1-sililamino-ciclopentadieno y la posterior reacción intramolecular ácido-base que produciría la aromatización del anillo ciclopentadieno. Dicha transformación intramolecular estaría de acuerdo con los valores de pK_a (p. 38, ref. 115).



Esquema 25. El isómero 1,1 del precursor neutro es el que reacciona a baja temperatura frente a los equivalentes de base.

Sin embargo, se descarta que el isómero que experimenta los procesos de desprotonación sea el isómero 1,3-disililamino-ciclopentadieno, puesto que únicamente podría justificar la formación del compuesto **2** por desprotonación directa del anillo ciclopentadienilo, pero no la del compuesto **3**, en cuyo caso sería necesario admitir que tiene lugar la desaromatización del anillo ciclopentadienilo mediante una reacción ácido-base intramolecular.

Las evidencias experimentales adicionales, que avalan que es el isómero 1,1- y no el isómero 1,3-disililamino-ciclopentadieno el que reacciona, a baja temperatura, frente a los diferentes equivalentes de base, se enumeran a continuación:

1- La reacción de la sal monolithiada **2** con un equivalente de base conduce al aislamiento de un sólido de color blanco cuyo comportamiento espectroscópico en disolución no se corresponde con el de la sal dilithiada (1,1)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadieno **3**, si bien tampoco puede asociarse al que cabría esperar para la sal dilithiada ciclopentadienil-1-[silil(*tert*-butil)amido]-3-[silil(*tert*-butil)amino].

2- La reacción de la sal monolithiada **2** con dos equivalentes de base no proporciona el mismo producto que el tratamiento del precursor neutro ciclopentadieno **1** con tres equivalentes de base. Si en las condiciones de reacción que se emplean, reaccionara el isómero 1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadieno se debería obtener en ambos casos el mismo producto de reacción.

3- La obtención del complejo metil ciclopentadienil-(1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido] zirconio como producto único de la reacción de la sal monolithiada con 3,2 eq. de base y adición posterior de ZrCl_4 (Esquema 43, p. 85) indica que la desaromatización del anillo ciclopentadienilo no tiene lugar, y descarta que el mecanismo de desprotonación del precursor ciclopentadieno **1** transcurra mediante desprotonación del isómero 1,3-di[silil(*tert*-

butil)amino)-ciclopentadieno, puesto que en ese caso, deberíamos observar la formación de la misma mezcla de complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] obtenida a partir del tratamiento del precursor neutro **1** con 4,2 eq. de base y tratamiento final con $ZrCl_4$ (Esquema 47, p. 86).

○ Caracterización estructural de la sal dilitiada **3**

La caracterización analítica y estructural del derivado di(sililamido)-ciclopentadieno **3** ha sido llevada a cabo mediante análisis elemental de C, H y N, y por espectroscopía de RMN- 1H y ^{13}C . Fue posible aislar monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X, cuya discusión se describe más adelante.

> Espectroscopía de RMN

La sal diamido **3** es soluble en C_6D_6 debido a la solvatación de los cationes litio por moléculas de THF, por lo que a diferencia de lo que ocurre con **2**, y al igual que en **2a**, no es necesario añadir piridina para registrar los espectros de RMN- 1H y ^{13}C .

Los valores de desplazamiento químico correspondientes a las resonancias encontradas, así como las asignaciones realizadas se recogen en la **Tabla 9**.

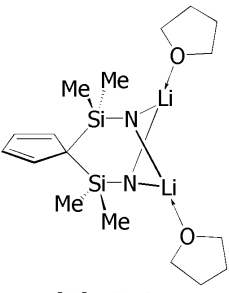
 [N]= <i>Nt</i> -Bu	RMN- 1H (C_6D_6)	RMN- ^{13}C (C_6D_6)
-SiCH ₃	0,30 (s, ancho , 12H)	25,3
-N C(CH ₃) ₃	1,39 (s, 18H)	37,6 -C(CH ₃) ₃ 52,5 -C(CH ₃) ₃ Δδ= 14,9
C ₅ H ₃	6,81 (m, 2H) 6,98 (m, 2H)	68,6 <i>Cipso</i> 127,6 138,8
THF coordinado	1,27(m, 4H) 3,67 (m, 4H))	34,0 37,8

Tabla 9. Datos espectroscópicos de la especie **3** (en ppm) de RMN- 1H y ^{13}C en C_6D_6 .

Los espectros de RMN muestran un singlete ancho (1H) y una resonancia (^{13}C) para todos los grupos metilo unidos a silicio, un singlete (1H) y dos resonancias (^{13}C), para los protones de los dos grupos *t*-Bu, un sistema de dos multipletes (1H) característico de

sistemas AA'BB' y tres resonancias (^{13}C), para los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente. Los dos multipletes observados a 1,23 y 3,67 ppm (^1H), que integran para 4H cada uno de ellos, y las dos resonancias a 34,0 y 37,8 ppm (^{13}C) indican la presencia de dos moléculas de THF coordinadas a litio.

Cabe destacar que no se observa la resonancia ancha correspondiente a los protones de los grupos amino, lo que evidencia la desprotonación de los mismos, y que el sistema de espín observado para los protones del anillo ciclopentadieno AA'BB', característico de sistemas disustituídos en posiciones relativas (1,1), indica que no se ha producido la aromatización del anillo ciclopentadieno.

Este comportamiento espectroscópico pone de manifiesto la existencia de un eje C_2 definido por la intersección de dos planos de simetría perpendiculares entre sí. Uno de ellos (plano 1) que contiene al anillo ciclopentadieno y bisecta los ángulos definidos por los átomos $\text{Si-C}_{\text{sp}^3}\text{-Si}$ y N-Li-N , y el otro (plano 2) que divide en dos partes iguales al anillo ciclopentadieno y que contiene, por tanto, al C_{sp^3} del mismo y a los dos sistemas de enlace $\text{Si-N-C}_{\text{ipso}}$ del grupo *t*-Bu. La estructura que se encuentra de acuerdo con la simetría planteada y que se ajusta a su vez al comportamiento espectroscópico observado se muestra en la Figura 12.

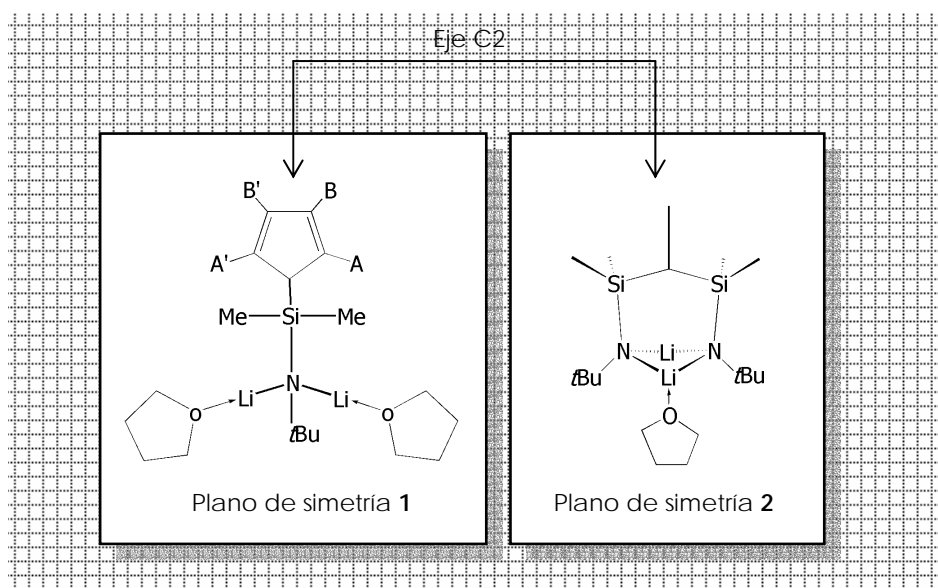


Figura 12. Estructura que se ajusta al comportamiento espectroscópico observado por RMN. En las dos vistas lateral (izda.) y frontal (dcha.) se representan los planos de simetría 1 y 2 contenidos en el plano del papel.

Cada uno de los planos haría espectroscópicamente equivalentes a los núcleos reflejados en ellos, de modo que, el primero justificaría la equivalencia de los dos grupos *t*-Bu entre sí, así como de los cuatro grupos metilo unidos a átomos de silicio diferentes, dos a dos, y el segundo, justificaría la equivalencia de los grupos metilo unidos a un mismo

átomo de silicio, así como el sistema de espín AA'BB' observado para los protones del anillo ciclopentadieno.

Sin embargo, la estructura cristalina que se explica con más detalle en las páginas 49-53, exige asumir que el compuesto **3** en disolución presenta un comportamiento fluxional a temperatura ambiente. Este comportamiento hace que el sistema de señales que se observa sea análogo al que presentaría una especie con un plano de simetría adicional (plano 2) que haría que todos los metilos unidos a silicio se comportaran como núcleos magnéticamente equivalentes tanto en RMN- ^1H como en RMN- ^{13}C , lo que justificaría que la resonancia observada en RMN- ^1H , para dichos grupos aparezca como una señal única y ancha, Figura 13.

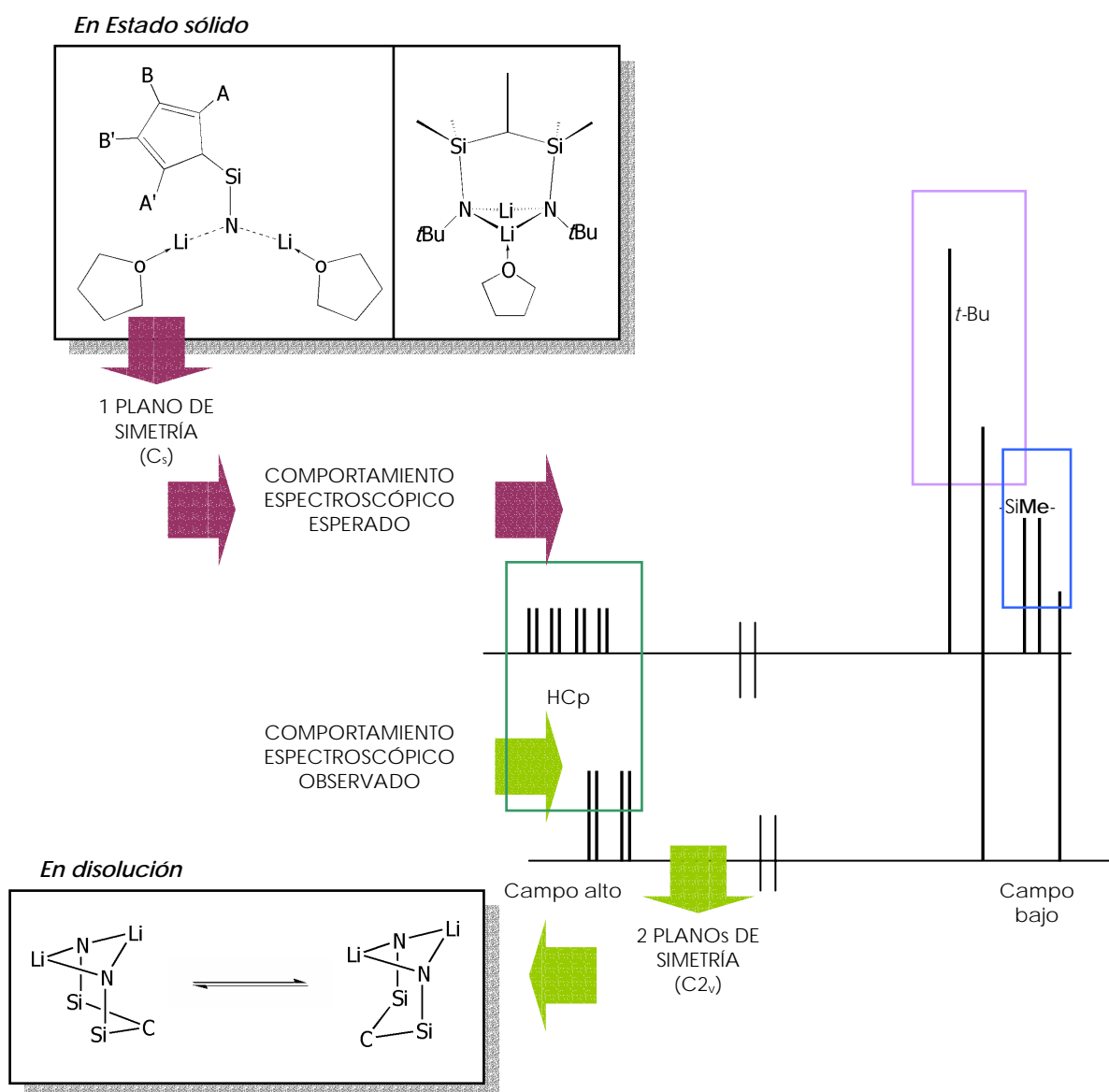


Figura 13. La sal dilitiada **3** presenta en disolución un comportamiento fluxional.

Este tipo de sistema ciclopentadieno disustituido debería presentar un comportamiento fluxional debido a transposiciones sigmatrópicas similar al observado en el derivado 1. Sin embargo, debido a la estructura cíclica que presenta, en la que cada átomo de litio se encuentra puenteado por los dos átomos de nitrógeno y a su vez estabilizados por coordinación de moléculas de THF, como se mostrará en su estudio estructural, los sustituyentes sililamido se encuentran fijados en una posición relativa (1,1), de modo que se dificultan las transposiciones sigmatrópicas, determinándose así el comportamiento espectroscópico observado.

➤ *Estudio estructural por difracción de rayos X de la especie diamido 3*

Como hemos comentado, se pudieron obtener monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de la sal ciclopentadieno-diamido 3, por cristalización mediante enfriamiento a -40°C de una disolución de dicha especie en pentano.

La estructura molecular se muestra en las Figuras 14 y 15, y las distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) más significativos se recogen en la Tabla 10.

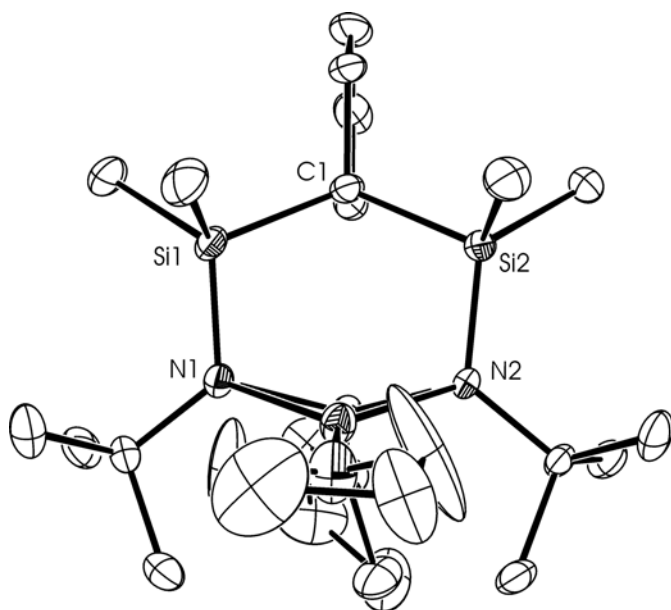
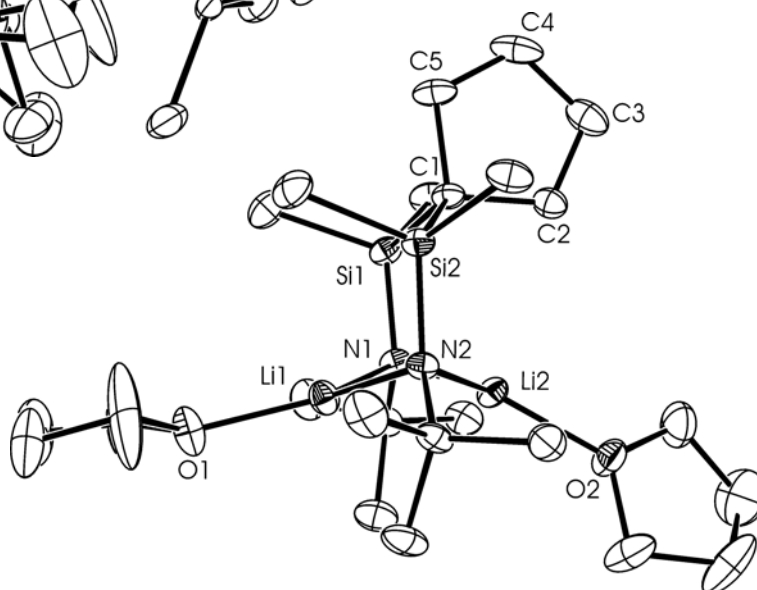
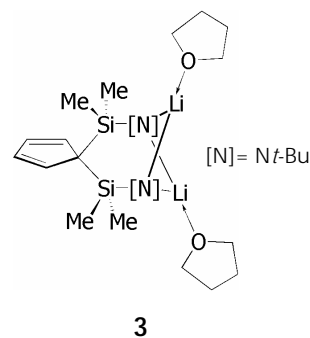


Figura 14. Representación ORTEP frontal de la sal diamido 3.

Figura 15. Representación ORTEP lateral de la sal diamido 3.



DISTANCIAS DE ENLACE (Å)	
C1-C2	1,498(4)
C2-C3	1,367(4)
C3-C4	1,428(4)
C4-C5	1,364(4)
C5-C1	1,507(4)
C1-Si1	1,939(3)
C1-Si2	1,947(2)
Si1-N1	1,703(2)
Si2-N2	1,704(2)
N1-Li1	2,026(4)
N1-Li2	2,004(4)
N2-Li1	2,010(5)
N2-Li2	2,017(4)



ÁNGULOS DE ENLACE (°)			
C1-C2-C3	110,4(2)	C1-Si1-N1	107,49(10)
C2-C3-C4	109,2(3)	C1-Si2-N2	106,64(10)
C3-C4-C5	108,9(3)	Si1-N1-Li1	103,36(15)
C4-C5-C1	110,5(2)	Si1-N1-C10	125,33(17)
C2-C1-C5	101,0(2)	C10-N1-Li1	116,4(2)
C5-C1-Si1	109,28(17)	Si2-N2-C14	123,99(15)
C5-C1-Si2	109,24(18)	Si2-N2-Li2	107,31(14)
C2-C1-Si1	109,94(17)	C14-N2-Li2	117,60(17)
C2-C1-Si2	108,96(17)	N1-Li1-N2	99,0(2)
Si1-C1-Si2	117,19(13)	N1-Li2-N2	99,43(17)

Tabla 10. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de la sal diamido **3**.

Los valores de distancias y ángulos de enlace se encuentran dentro del rango encontrado para sistemas similares.

En la estructura se pone de manifiesto que el anillo ciclopentadieno permanece inalterado, encontrándose que dos de las cinco distancias de enlace C-C (C2-C3 = 1,367(4) Å y C4-C5 = 1,364(4) Å), son comparativamente más cortas que las otras tres y, cuyos

valores son característicos de un enlace doble C=C. Las otras tres distancias C-C presentan valores correspondientes a enlaces sencillos (C3-C4 = 1,428(4) Å, C1-C2 = 1,498(4) Å y C5-C1 = 1,507(4) Å) similares a los observados en sistemas análogos.

Por otra parte, el átomo de C1 presenta un entorno tetraédrico distorsionado con el ángulo de enlace C2-C1-C5 de 101,0(2)°, muy inferior al valor teórico correspondiente a ángulos de enlace de un átomo cuya hibridación es sp^3 (108°). Esta distorsión se debe a que los carbonos C2 y C5 de hibridación sp^2 , a los que se une directamente el C1, forman parte del anillo, lo que determina a su vez, la apertura del ángulo Si1-C1-Si2 hasta un valor de 117,19(13)°, encontrándose dentro del rango esperado para estos sistemas.

El anillo ciclopentadieno se desplaza de la vertical, un ángulo de 46,74° definido por dos planos. Uno de ellos, que contiene los átomos Si1-C1-Si2 y es perpendicular al plano del anillo ciclopentadieno dividiéndolo en dos partes iguales, y el otro, que contiene las aristas Si1-N1 y Si2-N2, **Figura 16**.

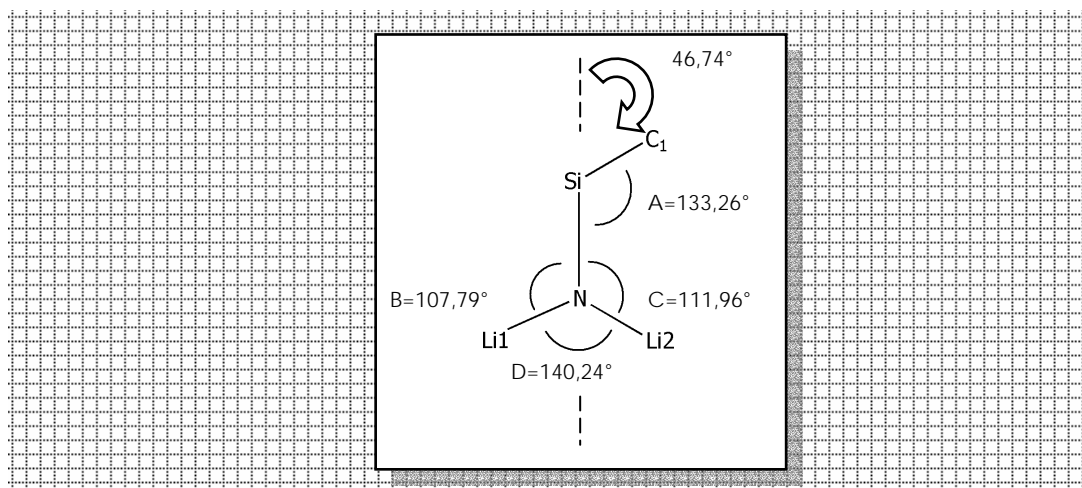


Figura 16. Ángulos formados por los planos Si1C1Si2[^]Si1N1N2Si2 (A), Si1N1N2Si2[^]N1Li1N2 (B), Si1N1N2Si2[^]N1Li2N2 (C) y N1Li1N2[^]N1Li2N2 (D).

El núcleo central de la estructura es un sistema bicíclico en el que se encuentran condensados un ciclo de cuatro y otro de seis eslabones, respectivamente. El ciclo de cuatro eslabones, constituido por los dos átomos de nitrógeno que puentean a los dos átomos de litio, adopta una conformación de mariposa similar a la que se observa en un ciclobutano. El ángulo definido por los planos N1-Li1-N2 y N1-Li2-N2 es igual a 140,24°. Y el ciclo de seis eslabones adopta una conformación silla (C1Si1N1Li1N2Si2) ó bote (C1Si1N1Li2N2Si2), según se considere el ciclo formado por el átomo Li1 o Li2, respectivamente, **Figura 17**.

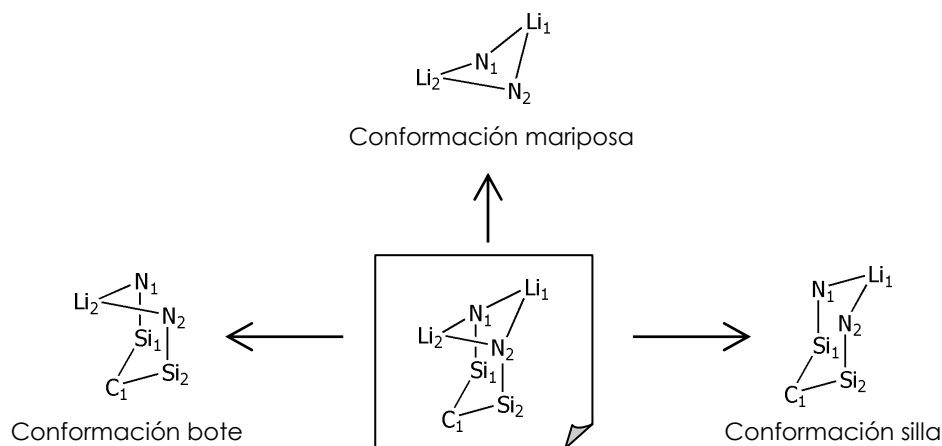


Figura 17. Conformaciones adoptadas por los diferentes ciclos del núcleo de la molécula.

Estructuras similares se observan en sistemas descritos en la bibliografía de tipo Li-N-C-C-C-N-Li ^{130,131,132} ó Li-N-Si-C-Si-N-Li ¹³³ y sólo en el caso de aquellos sistemas en los que los átomos que constituyen la cadena que une a los dos nitrógenos entre sí presentan una hibridación sp^2 , la conformación es rígida plana, **Figura 18**.

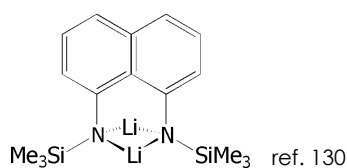


Figura 18. Ejemplo de conformación rígida plana.

Cada átomo de litio presenta un entorno tricoordinado, siendo la suma de los ángulos de su entorno $359,1^\circ$ y $358,36^\circ$ para Li1 y Li2 respectivamente, encontrándose prácticamente equidistantes a los dos átomos de N [$\text{Li1-N1(N2)} = 2,026(4) \text{ \AA}$ ($2,010(5) \text{ \AA}$) y $\text{Li2-N1(N2)} = 2,004(4) \text{ \AA}$ ($2,017(4) \text{ \AA}$)].

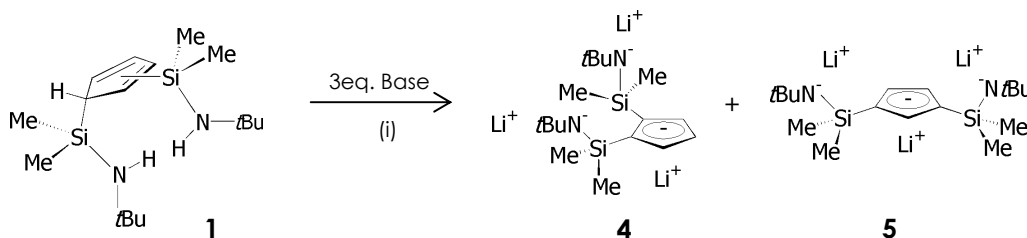
En estado sólido únicamente existe uno de los dos planos de simetría, comentados en la caracterización estructural por RMN, aquel que contiene al anillo ciclopentadieno y los dos átomos de litio (Li1 y Li2), y bisecta los ángulos Si1-C1-Si2, N1-Li1-N2 y N1-Li2-N2. De modo que, como se comentó anteriormente, para poder justificar el comportamiento espectroscópico observado (p. 46) es necesario asumir que **3** en disolución presenta un comportamiento fluxional, similar al que se observa en un sistema ciclohexilo, produciéndose la interconversión entre las conformaciones silla y bote a través de un movimiento de flexión del plano definido por los átomos Si1C1Si2 a lo largo del eje Si1-Si2.

El entorno de los átomos de nitrógeno se encuentra marcadamente piramidalizado. La suma de los ángulos observados en el entorno de cada uno de ellos es inferior a 360° (valor que cabría esperar para un átomo cuya hibridación es sp^2) e igual a $348,99^\circ$ y $347,59^\circ$ para N1 y N2, respectivamente.

○ **Tratamiento del precursor 1 con tres equivalentes de base. Síntesis del ligando trianiónico como mezcla de los isómeros $[Li\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(N^t-Bu)]_2\}]$ (4) y $[Li\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(N^t-Bu)]_2\}]$ (5)**

El tratamiento con 3 equivalentes de base, Li^t-Bu ó $LiMe$, de una disolución de color amarillo claro del di[silil(*tert*-butil)amino]ciclopentadieno **1** en éter etílico, enfriada inicialmente a $-78^\circ C$, y su posterior calentamiento a $50^\circ C$, permite aislar un sólido de color blanco que se identifica como la mezcla de dos isómeros (1,2) **4** y (1,3) **5** de la sal trilitiada, con un rendimiento del 96%, **Esquema 25**.

Es un producto inestable al aire y la humedad, por lo que se debe almacenar en la caja seca, en la que permanece inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble en THF, poco soluble en éter etílico e insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos de uso común, como hexano, pentano y tolueno.



Esquema 26. Aislamiento de la mezcla de isómeros (1,2) y (1,3) de la sal trilitiada. (i) Éter, $-78^\circ C$ a ta, Δ $50^\circ C$ (12 horas).

Los datos recogidos de la caracterización analítica y estructural del sólido aislado, mediante análisis elemental y espectroscopía de RMN- 1H y ^{13}C , están de acuerdo con los esperados para una especie trilitiada, $[Li_3\{C_5H_3-[SiMe_2(N^t-Bu)]_2\}]$, que resultaría de la desprotonación total del precursor neutro **1**. Sin embargo, ni las técnicas analíticas ni estructurales indicadas, proporcionan información acerca de la estructura de la sal trilitiada, puesto que los dos isómeros que a priori podrían formarse, el (1,2) y el (1,3), presentarían una misma composición analítica, así como un comportamiento espectroscópico análogo tanto en RMN- 1H como en RMN- ^{13}C , debido a que ambas moléculas presentan un plano de simetría.

Solamente el estudio de la reactividad de esta sal trilitiada permite concluir que contiene una mezcla de los dos isómeros sililamido (1,2) y (1,3) en proporción 1:1, como se deduce de la mezcla de complejos cloro ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] obtenida en la reacción de metátesis entre dicha sal trilitiada y los tetrahaluros MCl_4 , $M = Zr$ y Ti , correspondientes (**Esquema 37**, p.78).

○ Caracterización estructural de la mezcla de los isómeros (1,2) **4** y (1,3) **5** de la sal trilitiada

La caracterización analítica y estructural de la mezcla **4** y **5** se ha llevado a cabo mediante análisis elemental de C, H y N, y por espectroscopía de RMN- 1H y ^{13}C .

Dada la insolubilidad que presenta en C_6D_6 , es necesario añadir unas gotas de piridina, para solubilizar la mezcla y poder registrar los espectros de RMN- 1H y ^{13}C .

En la **Tabla 11** se recogen los valores de desplazamiento químico encontrados para las resonancias observadas así como las asignaciones realizadas.

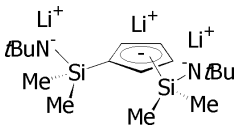
	RMN- 1H (C_6D_6 /Py)	RMN- ^{13}C (C_6D_6 /Py)
-SiCH ₃	-	-
-C(CH ₃) ₃	1,68 (s, 18H)	38,3 -C(CH ₃) ₃
C ₅ H ₃	6,77 (1H) 7,04 (2H)	106,7 <i>Cipso</i> 118,2 128,2

Tabla 11. Datos espectroscópicos de RMN- 1H y ^{13}C (en ppm) de la mezcla de **3** y **4**, en C_6D_6 /py.

El sistema de señales observado está de acuerdo con una estructura en la que existe un plano de simetría, puesto que el espectro presenta una única resonancia para los grupos *t*-Bu y un sistema de dos señales que integran para uno y dos protones, respectivamente, correspondiente a los protones del anillo ciclopentadienilo.

Cabe destacar que las resonancias correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio no se observan, al menos de forma clara, en la región en la que cabría esperarlas, es decir, a valores de desplazamiento químico inferiores a 1 ppm.

La multiplicidad de las resonancias correspondientes para los protones del anillo ciclopentadienilo no se encuentra bien definida, lo que puede ser debido a que, el número,

multiplicidad, y desplazamiento químico de las resonancias que corresponden a las especies que constituyen la mezcla, presentan un comportamiento espectroscópico similar que produce el solapamiento de las señales indicadas.

Como se comentó anteriormente, puede observarse que el estudio de RMN no permite distinguir entre ambos isómeros. Sin embargo, teniendo en cuenta los datos presentados para la sal monolitiada **2**, es posible establecer las siguientes evidencias experimentales:

- a) La presencia de un singlete (^1H) y dos resonancias (^{13}C) para los grupos *t*-Bu indica que dichos grupos están en la molécula aunque no hayan sido claramente identificadas las resonancias correspondientes a los grupos dimetilsililo.
- b) El sistema de dos señales observado para los protones, en RMN- ^1H , y las tres resonancias para los carbonos, en RMN- ^{13}C , del anillo ciclopentadienilo, indican que se ha producido la aromatización del mismo, y que adicionalmente, éste mantiene la disustitución.
- c) El comportamiento espectroscópico observado corresponde al de una especie que presenta al menos un plano de simetría, lo que sólo sería posible en dos casos; en el de la sal monolitiada y en el de una especie resultante de una triple desprotonación. El comportamiento espectroscópico de una especie que hubiera sufrido una doble desprotonación, en el anillo y en uno de los grupos sililamino sería muy diferente, puesto que se correspondería con el de una especie asimétrica.
- d) Los espectros observados de RMN- ^1H y ^{13}C no corresponden con los que se conocen para la sal monolitiada **2**.

Con estos datos espectroscópicos, como se indicó anteriormente, únicamente se puede concluir que el tratamiento del ligando neutro con 3 eq. de base conduce a la formación de una sal trilitiada, en la que permanecen inalterados los sustituyentes sililo y cuyo comportamiento espectroscópico es atípico, puesto que no se observan las resonancias características para los grupos metilo unidos a silicio, tanto en RMN- ^1H como ^{13}C .

Considerando que el tratamiento de **1** con el primer equivalente de agente desprotonante produce la especie monolitiada **2**, en la que la aromatización del anillo fija las posiciones 1,3 de los sustituyentes sililamino, los otros dos equivalentes restantes de base deberían desprotonar los grupos amino sin alterar la posición 1,3 de los sustituyentes. Sin embargo, la formación del isómero (1,2) como mezcla junto con el (1,3) hace pensar que la reacción debe transcurrir por una vía diferente, como se describe a continuación.

Como ya se ha descrito anteriormente, cuando el precursor di[silil(*terc*-butil)amino]ciclopentadieno **1** se trata con 2 eq. de base, se produce la sal di[silil(*terc*-

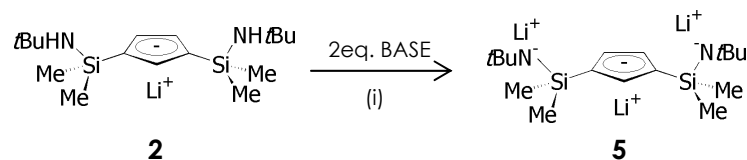
butil)amido]ciclopentadieno **3**, en la que las transposiciones sila- y prototrópicas se ven dificultadas. Así, la transformación sucesiva del isómero (1,1) en los isómeros (1,2) y (1,3), respectivamente, es tan lenta que es posible producir la desprotonación de cada uno de ellos proporcionando las sales 1,2-di[silil(terc-butil)amido]- y 1,3-di[silil(terc-butil)amido]-ciclopentadienilo en proporción molar 1:1 en presencia de un equivalente adicional de base. Por la misma razón, cuando se utiliza un exceso de base se produce la casi cuantitativa desprotonación del primero de los isómeros como se describe más adelante (**Esquema 47**, p. 87).

Si se cumple el comportamiento descrito en la propuesta anterior (p. 45), sería de esperar que el tratamiento de la sal diamido **3**, previamente aislada, con un equivalente adicional de base, debería producir la misma mezcla de isómeros (1,2) y (1,3), mientras que la adición de 2 eq. de base a la sal monolitiada **2** debería producir el isómero (1,3) puro de la sal trilitiada. Los resultados de estas reacciones se describen en los siguientes apartados.

○ **Tratamiento de la sal monolitiada 2 con dos equivalentes de base. Síntesis del ligando trianiónico [$\text{Li}_3\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}^t\text{-Bu})]_2\}$] **5****

La aromatización del anillo ciclopentadienilo de la sal monolitiada **2** impide los procesos de transposición sigmatrópica de modo que mantiene inalterada la posición relativa 1,3 de los sustituyentes sililamino.

Así, el tratamiento de una disolución de la sal monolitiada **2**, a baja temperatura, en éter etílico con dos equivalentes de $\text{Li}^t\text{-Bu}$, conduce al aislamiento del isómero 1,3-di[sililamido] de la sal trilitiada [$\text{Li}_3\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}^t\text{-Bu})]_2\}$] (**5**) como un sólido de color blanco y con un rendimiento del 80%. Es una especie inestable al aire y la humedad, y se caracteriza por ser soluble en THF, parcialmente soluble en éter, y poco soluble en los disolventes hidrocarbonados alifáticos y aromáticos de uso común.



Esquema 27. Síntesis del isómero (1,3) de la sal trilitiada. (i) Éter, -78°C a t_a , $\Delta 50^\circ\text{C}$ (12 horas).

La reacción de metátesis entre esta sal litiada y ZrCl_4 , que se describe en la p. 79 es determinante para poder concluir que dicho sólido se corresponde con la sal trilitiada (1,3) esperada, puesto que el comportamiento espectroscópico de **5** no proporciona la información requerida para identificar dicha especie como la sal trilitiada, **Esquema 27**.

○ **Caracterización estructural de la sal trilitiada 5**

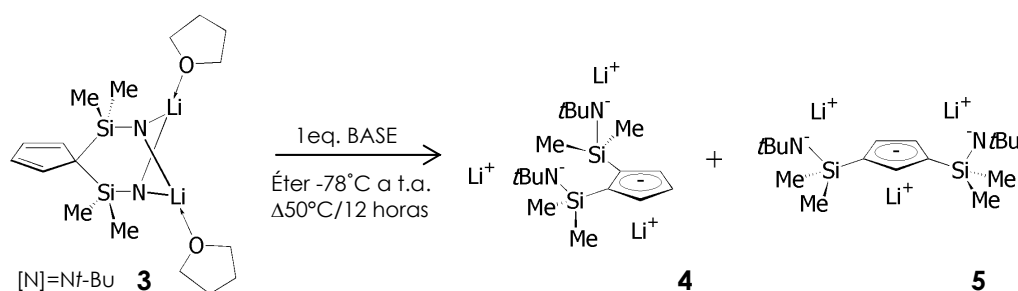
A diferencia del resto de las sales litiadas aisladas, la caracterización del compuesto **5**, sólo se ha podido realizar mediante análisis elemental de C, H y N, datos que se recogen en la parte experimental de la Memoria presentada (p. 261).

El estudio de esta sustancia mediante espectroscopía de RMN no proporciona la información requerida. En el espectro de RMN-¹H se observan señales muy anchas en las regiones en las que en principio deberían aparecer las resonancias esperadas con desplazamientos químicos aproximados: $\delta < 1$, para los grupos metilo unidos a silicio, δ 1,6, para los grupos *t*-Bu, y en el intervalo δ 6,6-6,7, para los protones del anillo ciclopentadienilo.

○ **Tratamiento de la sal diamido 3 con un equivalente adicional de base**

Considerando que el tratamiento de **1** con el primer equivalente de agente desprotonante produce la especie monolitiada **2**, en la que la aromatización del anillo ciclopentadieno fija la posición relativa 1,3 de los sustituyentes sililamino, los otros dos equivalentes de base deberían desprotonar los grupos amino sin alterar la posición 1,3 de dichos sustituyentes. Sin embargo, la formación del isómero (1,2) como mezcla junto el (1,3), hace pensar que el mecanismo de reacción transcurra por una vía diferente. Así, la formación del isómero ciclopentadienil-1,2-disililamido **4** sólo puede proceder de la desprotonación adicional del compuesto (1,1)-disililamido-ciclopentadieno **3**, puesto que, en caso de formarse como intermedio de la reacción del precursor neutro con tres equivalentes de base el compuesto ciclopentadienil-1-sililamido-3-sililamino, únicamente podría justificarse que la reacción *in situ* del mismo con el tercer equivalente de base condujera a la formación del isómero ciclopentadienil-1,3-sililamido **5**, pero no permitiría explicar la formación del isómero ciclopentadienil-1,2-disililamido **4**.

Para confirmar esta afirmación, decidimos estudiar la reacción que se produce cuando se adiciona un equivalente de Li*n*-Bu sobre una disolución en éter de la sal di(sililamido)-ciclopentadieno **3**, enfriada inicialmente a -78°C. Así, después de dejar que se alcance temperatura ambiente y tras el posterior calentamiento a 50°C, la reacción conduce a la formación de una mezcla de isómeros (1,2) **4** y (1,3) **5**, análoga a la obtenida de la reacción de desprotonación total del precursor neutro **1**, **Esquema 28**.



Esquema 28. La sal diamido **3** precursora de la mezcla de isómeros **4** y **5** de la sal trilitiada.

La posterior reacción del producto obtenido con MCl_4 conduce, como es de esperar, a la misma mezcla de complejos organometálicos cloro ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] que se obtiene mediante la reacción de metátesis utilizando la sal trilitiada como mezcla de isómeros **4** y **5**, obtenida a partir del tratamiento de una disolución del precursor neutro con 3 eq. de base, y MCl_4 (pp. 53 y 78).

Teniendo en cuenta este resultado queda demostrado que el compuesto **3** es el intermedio de la reacción, que se produce cuando la especie diamino **1** se trata con tres equivalentes de agente desprotonante, que conduce finalmente a la formación de la sal trilitiada como mezcla de isómeros (1,2) **4** y (1,3) **5**.

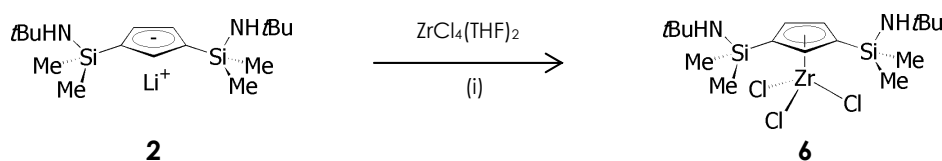
TRANSFERENCIA DEL LIGANDO MONOANIÓNICO **2** A ELEMENTOS DEL GRUPO 4

El método más adecuado para transferir un ligando ciclopentadienilo a un metal del grupo 4 es el que se basa en la metátesis mediante reacción de la sal alcalina del ligando con el tetrahaluro metálico, MCl_4 . Solamente cuando es necesario evitar problemas de reducción del metal, como suele ocurrir con los derivados de titanio, o en la formación preferente de la especie metaloceno en lugar del correspondiente complejo monociclopentadienilo, como es frecuente en los derivados de zirconio, resulta más aconsejable utilizar métodos alternativos, como pueden ser las reacciones de deshalosililación, eliminación de alcano, ó eliminación de amina.

○ Reacción de **2** con $ZrCl_4(THF)_2$: Síntesis del complejo $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}Cl_3]$ (**6**)

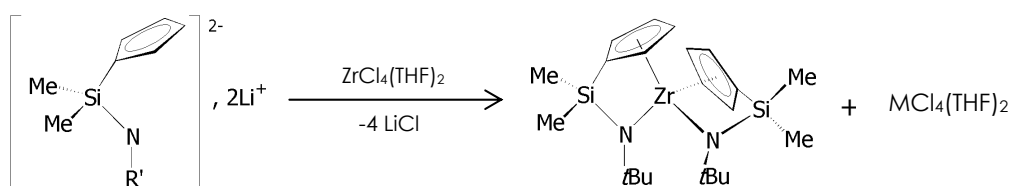
La adición de tolueno a una mezcla sólida de la sal monolitiada **2** y $ZrCl_4(THF)_2$, preparada previamente en la caja seca, permite aislar el complejo monociclopentadienilo de zirconio **6**, como único producto de reacción, en forma de un sólido de color amarillo claro con un rendimiento del 86%. Este compuesto se hidroliza en presencia de humedad, por lo

que debe ser almacenado en la caja seca, donde permanece inalterado. Es soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, **Esquema 29**.



Esquema 29. Síntesis del complejo monociclopentadienilo $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}Cl_3]$ (**6**). (i) tolueno, t.a., 12 horas.

Conviene destacar que la reacción ensayada no conduce a la formación del correspondiente complejo zirconoceno, como cabría esperar de la conocida tendencia del zirconio a saturar su esfera de coordinación puesta de manifiesto en la formación del espirocomplejo zirconoceno $[Zr\{\eta^5-C_5H_4-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]\}]$ descrito por Thiele¹³⁴ mediante la reacción de la sal dilitiada del ligando [sililamido]-ciclopentadienilo $[Li_2\{C_5H_4-[SiMe_2(Nt-Bu)]_2\}]$ con $ZrCl_4(THF)_2$, **Esquema 30**.



Esquema 30. Ejemplo de sustitución total de los átomos de cloro del $ZrCl_4$.

○ **Reacción de 2 con $TiCl_4$: Síntesis del complejo $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}Cl_3]$ (**7**)**

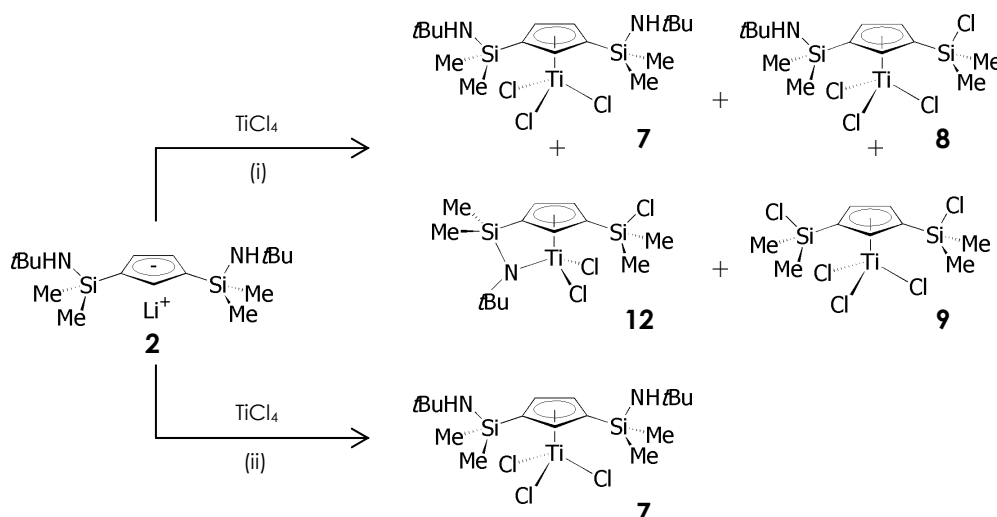
Experimentalmente se observa que en la transferencia del ligando aniónico al titanio, el disolvente, la proporción molar de los productos de partida, así como las condiciones de temperatura utilizadas, son determinantes para controlar la naturaleza del producto de reacción.

Cuando se transfiere a titanio el mismo ligando ciclopentadienil-di(sililamino), en forma de su sal metalada **2**, empleando unas condiciones de reacción similares a las utilizadas para la transferencia del ligando a zirconio, es decir, añadiendo $TiCl_4$ sobre una suspensión en tolueno de la sal monolitiada **2** enfriada a $-78^\circ C$, se aísla como producto de reacción un aceite de color marrón oscuro.

El espectro de $RMN-^1H$, de dicho aceite, muestra que contiene una mezcla de productos que serán identificados en ensayos posteriores, en los que modificando las condiciones de reacción es posible aislar cada uno de ellos como especies únicas.

La mezcla de productos obtenida (**Esquema 31**) pone de manifiesto que, en las condiciones de reacción indicadas, además de la transferencia del ligando, tienen lugar transformaciones intramoleculares e intermoleculares que consisten en el cierre de puente sililamido y procesos de desaminación, en los que enlaces Si-N se transforman en enlaces Si-Cl.

Sin embargo, es posible evitar dichas transformaciones y aislar el correspondiente complejo monociclopentadienilo de titanio **7**, cuando sobre una suspensión en hexano de la sal monolitiada **2**, enfriada a -78°C , se añade un equivalente de TiCl_4 . El compuesto **7** se obtiene como un sólido cristalino en forma de agujas de color naranja con un rendimiento del 70%, **Esquema 31**. Se almacena en la caja seca para evitar su transformación frente a la humedad y al oxígeno atmosférico, condiciones en las que permanece inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble en todos los disolventes alifáticos y aromáticos de uso común en el laboratorio.



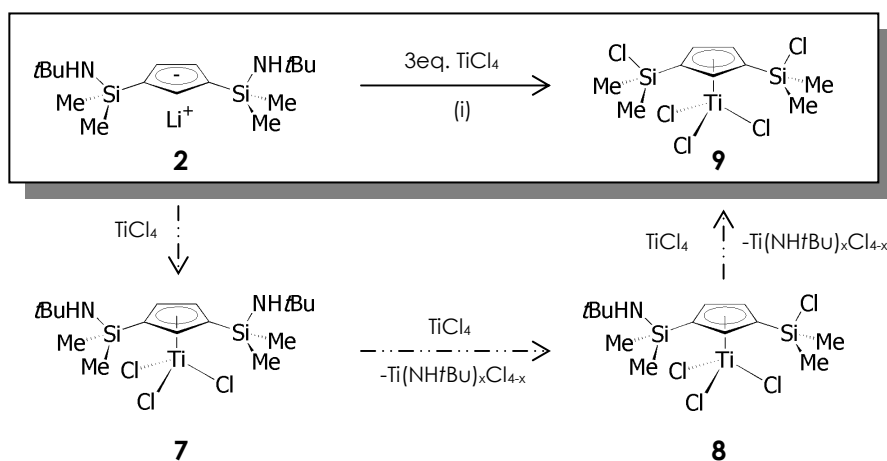
Esquema 31. Síntesis del complejo monociclopentadienilo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$. (i) tolueno, -78°C a t.a. 12 horas, (ii) hexano, -78°C a t.a. 12 horas.

Las modificaciones que permiten aislar y, por tanto, identificar las especies monociclopentadienilo, $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_3]$ (**8**) y $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**9**), y del derivado [silil- η -amido]-ciclopentadienilo $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_2]$ (**12**), que constituyen la mezcla de reacción, se describen a continuación.

○ **Uso de $TiCl_4$ como agente de desaminación. Síntesis de los complejos $[M\{C_5H_3-1,3-[SiMe_2Cl]_2\}Cl_3]$ $M= Ti(9), Zr(10)$. Identificación de los intermedios $[Ti\{C_5H_3-1-[SiMe_2(NHt-Bu)]-3-[SiMe_2Cl]\}Cl_3]$ (8) y $[\{TiCl_3\}\{\mu-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8-2,2',4,4'-[SiMe_2(NHt-Bu)]_4\}]$ (8a)**

La adición de tres equivalentes de $TiCl_4$ sobre una suspensión en tolueno de la sal monolitiada **2**, a $-78^\circ C$, dejando inicialmente que la temperatura evolucione hasta temperatura ambiente y finalmente calentando la mezcla de la reacción a $140^\circ C$ durante toda la noche, permite aislar un sólido de color amarillo, como único producto de reacción con un rendimiento del 60%, siendo identificado como la especie que resulta de la doble desaminación de los sustituyentes sililamino $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2Cl]_2\}Cl_3]$ (**9**).

Se puede proponer que la formación de dicho complejo transcurre a través de la formación inicial del complejo monociclopentadienilo **7** cuya reacción posterior con $TiCl_4$ en exceso, produce la desaminación de los dos fragmentos sililamino del anillo ciclopentadienilo transformando los enlaces Si-N en Si-Cl, **Esquema 32**.

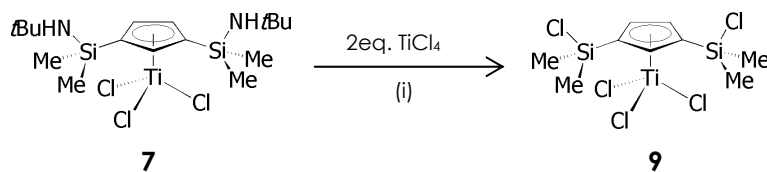


Esquema 32. Mecanismo propuesto para la formación del complejo monociclopentadienilo resultado de una doble desaminación. (i) tolueno, $140^\circ C$, 12 horas.

La participación de $TiCl_4$ en reacciones de desaminación ha sido observada en nuestro grupo de investigación, de modo que el tratamiento del complejo ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4[SiMe(\eta^1-Nt-Bu)H]\}Cl_2]$ con $TiCl_4$ en condiciones de reacción drásticas (a reflujo de disolvente), proporciona el derivado que resulta de la ruptura de los enlaces Si-N y Ti-N y sustitución de los mismos por Cl.¹⁰⁶

La propuesta de formación del complejo monociclopentadienilo **7**, previa a las transformaciones de desaminación de los sustituyentes sililamino, queda avalada si se tiene en cuenta que fue posible aislar el mismo derivado **9**, mediante la reacción entre el complejo monociclopentadienilo **7**, aislado previamente, con 2 equivalentes de $TiCl_4$, en forma de un

sólido amarillo y con un rendimiento del 65%, similar al obtenido de forma directa en la reacción de metátesis entre la sal monolitiada **2** y TiCl_4 , en las condiciones de reacción indicadas anteriormente, **Esquema 33**.



Esquema 33. Síntesis alternativa del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ **9** empleando como producto de partida el complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ **7**. (i) tolueno, 140°C.

La desaminación de los sustituyentes sililamino parece tener lugar por etapas. Aunque el correspondiente intermedio de desaminación parcial $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_3]$ (**8**), no se llega a aislar, su formación se detecta por RMN- ^1H , siendo una de las especies presentes en el aceite obtenido cuando se hace reaccionar la sal monolitiada **2** con un equivalente de TiCl_4 en tolueno, **Esquema 31** (p. 60). Como se describe más adelante por RMN- ^1H (p. 70), la estructura propuesta para **8** se ajusta al comportamiento espectroscópico observado, que es típico de una molécula asimétrica, en la que el anillo ciclopentadienilo se encuentra disustituido por grupos clorodimetilsililo y *tert*-butilaminodimetilsililo. La presencia de un solo grupo *t*-Bu queda avalada por la única resonancia, que integra para nueve protones y que aparece en la región del espectro característica para dichos grupos.

Adicionalmente, la formación del complejo **8**, parcialmente desaminado, también se pudo demostrar mediante difracción de rayos X, del sólido cristalino de color rojo que precipita junto con el sólido amorfo de color amarillo del derivado **9**, tras extraer con pentano el bruto de reacción y enfriar el filtrado a -40°C .

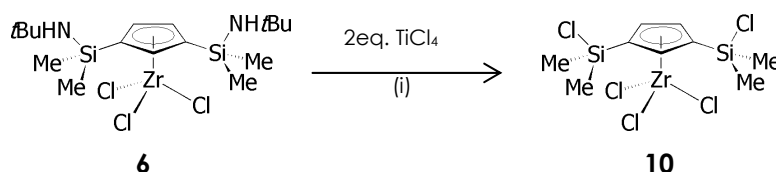
El estudio por difracción de rayos X de dicho sólido muestra que está formado por la cocrystalización de dos unidades, **8** y $[\{\text{TiCl}_3\}\{\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{-2,2',4,4'}\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_4\}]$ (**8a**), que se encuentran en una proporción equimolecular. El segundo componente es una especie fulvaleno dimetálica, cuyas características estructurales se discuten más adelante (p. 74-78).

El escaso rendimiento de cristales aislados impidió completar la caracterización estructural de **8** y **8a** mediante espectroscopía de RMN y análisis elemental. La especie fulvaleno posiblemente procede del acoplamiento C-C reductor del anillo disustituido de la especie monociclopentadienilo **7**.

La formación de las especies $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_3]$ (**8**) y $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**9**) respectivamente, exige la formación, como producto secundario, de una especie imido de titanio " $\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{N}t\text{-Bu}$ " de estequiometría desconocida

que no llegó a detectarse. Especies de naturaleza similar han sido descritas en la bibliografía como sólidos de color rojizo.¹³⁵ En nuestro caso, durante la reacción se observa la precipitación de un sólido de color verde,^{136,137,138} insoluble en tolueno, que en principio se asocia con la especie fulvaleno de Ti(IV) mencionada, aunque dada su insolubilidad en los disolventes deuterados de uso común, CDCl₃ y C₆D₆, resulta ser imposible de caracterizar por espectroscopía de RMN.

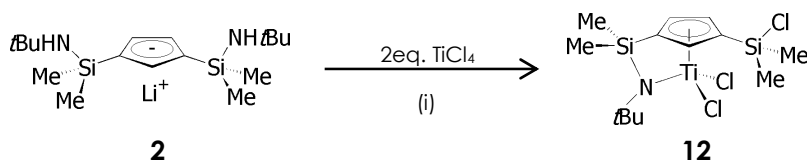
La participación del TiCl₄ como agente desaminante es independiente del centro metálico al que se encuentra coordinado el ligando ciclopentadienilo disustituido. Así, es posible el aislamiento del complejo monociclopentadienilo de zirconio, [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂Cl]₂}Cl₃] (**10**) en el que los dos sustituyentes sililamino se transforman en clorosililo, por tratamiento de una disolución en tolueno del complejo [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}Cl₃] (**6**) con dos equivalentes de TiCl₄. El compuesto **10** se aísla en forma de un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 69% (Esquema 34) y se almacena en la caja seca, donde permanece inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, alifáticos y aromáticos.



Esquema 34. TiCl₄ como agente desaminante. Síntesis del complejo [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂Cl]₂}Cl₃] **10**. (i) tolueno, -78°C, Δ 110°C, 12 horas.

○ Síntesis del complejo [silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil titanio, [Ti{η⁵-C₅H₃-1-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]-3-[SiMe₂Cl]}Cl₂] (**12**)

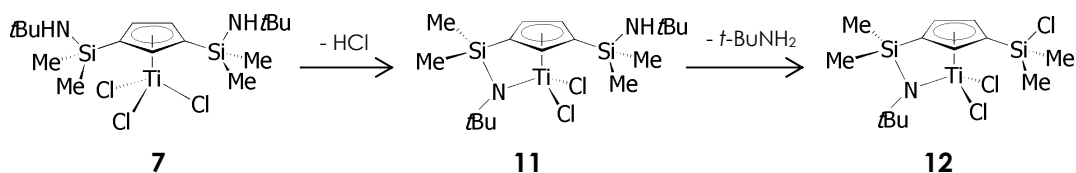
Cuando sobre una suspensión de la sal monolitiada **2** en tolueno, enfriada a -78°C, se añaden dos equivalentes de TiCl₄, en presencia de tres equivalentes de NEt₃, dejando que se alcance temperatura ambiente y calentando finalmente la mezcla de reacción a 110°C, es posible aislar como producto de reacción un sólido de color amarillo, con un rendimiento del 75%, que se identifica como el complejo ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] **12**, Esquema 35.



Esquema 35. Síntesis del complejo ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] [Ti{η⁵-C₅H₃-1-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]-3-[SiMe₂Cl]}Cl₂]. (i) tolueno, 3 eq. NEt₃, -78 a t.a., Δ 110°C 12 horas.

La secuencia de reacciones que se proponen para justificar la formación de **12**, son las que se enumeran a continuación y se ilustran en el **Esquema 36**.

1. Formación inicial del complejo tricloro monociclopentadienilo de titanio **7**.
2. Transformación intramolecular, con eliminación de HCl, en la que tiene lugar el cierre de uno de los puentes sililamido que conduce a la formación del complejo ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] **11**, manteniendo inalterado el otro sustituyente sililamino.
3. Desaminación del enlace Si-N con formación del enlace Si-Cl, en la que pueden participar tanto el HCl generado (libre o en forma de clorhidrato de trietilamina), como el TiCl_4 presente en el medio de reacción, que conduce al complejo final [silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **12**.



Esquema 36. Transformaciones que justifican la formación de **12**.

Con el propósito de obtener evidencia experimental que permitiese avalar la secuencia de reacciones que se propone, se realizaron los estudios que se describen a continuación:

1- El complejo tricloro monociclopentadienilo de titanio **7**, en C_6D_6 , evoluciona a temperatura ambiente para dar los complejos ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] **11** y **12**. De este modo queda demostrado que **7** es el precursor del complejo **11** por cierre de uno de los puentes sililamido, y que a su vez, este último, es el precursor del complejo **12**. El sustituyente sililamino de **11**, que no participa en la formación de puente amido, sufre una desaminación producida por el cloruro de hidrógeno generado en el cierre del puente sililamido que conduce a la formación de **12**. Dicha transformación es lenta y se ve favorecida por tratamiento térmico.

2- La reacción entre el complejo tricloro monociclopentadienilo de titanio **7** con un exceso de NEt_3 en tolueno y calentando la mezcla de reacción a 110°C , conduce a una mezcla equimolar de los complejos **11** y **12**.

Se vuelve a poner de manifiesto que el complejo **7** es el precursor de los derivados ciclopentadienil-[silil- η -amido] **11** y **12**, y que el HCl generado en el cierre de puente sililamido, ya sea libre o, en este caso, en forma de clorhidrato de trietilamina, participa en

la desaminación del sustituyente sililamino que no participa en la formación de puente sililamido. La trietilamina aun encontrándose en exceso, no previene la transformación del enlace Si-N en otro Si-Cl del sustituyente sililamino restante.

3- La modificación de la estequiometría de la reacción de metátesis entre la sal monolitiada **2** y TiCl_4 , empleando en todos los casos las mismas condiciones de reacción, es decir, tolueno, en presencia de tres equivalentes de NEt_3 y calentando la mezcla de reacción a 110°C , ejerce influencia en la proporción de **11** y **12** en la mezcla obtenida como producto de reacción. Así, cuando ésta es **1:1** (**2**: TiCl_4), se obtiene una mezcla de los complejos ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] **11** y **12** en proporción relativa 1:3 respectivamente, de la que es posible la separación del complejo **12** por diferencia de solubilidad respecto de **11**, tras redisolución de la mezcla en pentano y enfriamiento a una temperatura de -40°C . Cuando la proporción molar es **1:2** (**2**: TiCl_4), se obtiene como único producto de reacción el complejo ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] **12**.

Estos dos resultados avalan que el complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\}_2\text{Cl}_2]$ **11** es el precursor del derivado **12**. Nuevamente, se pone de manifiesto que el TiCl_4 actúa como agente desaminante y que el exceso de dicho haluro metálico favorece la transformación del enlace Si-N en Si-Cl.

○ **Caracterización estructural de los derivados 6-12**

La identificación de los complejos monociclopentadienilo (**6**, **7**, **8**, **9**, **10**) y ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] (**11** y **12**) se realizó mediante análisis elemental de C, H y N, y su caracterización estructural se basó en la aplicación de técnicas estructurales de espectroscopía de RMN- ^1H y $^{13}\text{-C}$. Los complejos monociclopentadienilo **7**, **8** cocrystalizado con una especie fulvaleno de Ti (IV) (**8a**) y **9**, se aislaron como monocristales adecuados para la resolución de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X.

› **Espectroscopía de RMN**

En las Tablas 12, 13 y 16 se recogen los datos de los desplazamientos químicos de las resonancias observadas, así como las asignaciones realizadas, para los complejos monociclopentadienilo con dos sustituyentes iguales *tert*-butilaminosililo **6** y **7**, clorosililo **9** y **10**, la especie monociclopentadienilo con sustituyentes clorosililo y *tert*-butilaminosililo diferentes **8**, y los derivados ciclopentadienil-[silil- η -amido] **11** y **12**.

Complejos monociclopentadienilo 6, 7, 9 y 10

Los complejos monociclopentadienilo con un anillo ciclopentadienilo disustituido por dos grupos iguales clorosililo o aminosililo, pertenecen al grupo de simetría C_s y exhiben un plano de simetría que divide al anillo en dos partes iguales.

La existencia de dicho plano, hace equivalentes a los grupos que se ven reflejados a través del mismo. Así, los espectros de RMN- 1H y ^{13}C , de todos los complejos monociclopentadienilo con dos sustituyentes iguales, clorosililo o (*tert*-butil)aminosililo, presentan a campo alto dos singletes (1H) y dos resonancias (^{13}C) correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio, y a campo bajo, un sistema de señales doblete-triplete (1H) y tres resonancias (^{13}C), correspondientes a los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente. Adicionalmente, en el espectro correspondiente a los complejos monociclopentadienilo disustituidos por grupos (*tert*-butil)aminosililo se observan a campo alto: un singlete (1H) y dos resonancias (^{13}C) debidas a los sustituyentes *t*-Bu, y un singlete ancho (1H) correspondiente a los dos grupos -NH-.

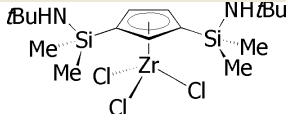
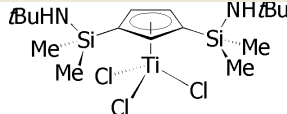
C_5D_6				
	6		7	
ppm	RMN- 1H	RMN- ^{13}C	RMN- 1H	RMN- ^{13}C
-SiCH ₃	0,35 (s, 6H) 0,39 (s,6H)	1,99 3,43	0,39 (s, 6H) 0,48 (s, 6H)	1,25 1,41
-NHC(CH ₃) ₃	1,02 (sa, 2H)	-	0,84 (sa, 2H)	-
-NHC(CH ₃) ₃	1,08 (s, 18H)	33,6 C(CH ₃) ₃ 49,6 C(CH ₃) ₃ Δδ= 16	0,94 (s, 18H)	33,7 C(CH ₃) ₃ 49,8 C(CH ₃) ₃ Δδ= 16,1
C_5H_3	6,52 (d, 2H, $^4J_{H-H}=1,6Hz$) 7,16 (t, 1H, $^4J_{H-H}=1,6Hz$)	120,5 129,3 <i>Cipso</i> 145,1	6,89 (d, 2H, $^4J_{H-H}= 2Hz$) 7,57 (t, 1H, $^4J_{H-H}= 2Hz$)	132,2 136,6 149,2 <i>Cipso</i>

Tabla 12. Datos de desplazamiento químico (en ppm) de las resonancias encontradas para los complejos monociclopentadienilo [$M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}Cl_2$] $M=Zr$ (**6**) y Ti (**7**).

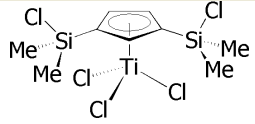
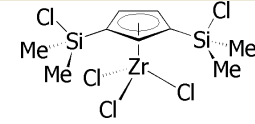
C_6D_6				
	9		10	
ppm	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiCH ₃	0,76 (s, 6H)	2,36	0,70 (s, 6H)	2,65
	0,82 (s, 6H)	2,81	0,75 (s, 6H)	3,83
C_5H_3	7,33 (d, 2H, ⁴ J _{H-H} =1,8Hz)	131,2	6,76 (d, 2H, ⁴ J _{H-H} =1,8Hz)	121,4
	7,56 (t, 1H, ⁴ J _{H-H} =1,8Hz)	135,0 139,3 <i>Cipso</i>	7,19 (t, 1H, ⁴ J _{H-H} =1,8Hz)	126,6 <i>Cipso</i> 141,8

Tabla 13. Datos de desplazamiento químico (en ppm) de las resonancias encontradas para los complejos monociclopentadienilo, $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2Cl]_2\}Cl_3]$, M=Ti (**9**) y Zr (**10**).

Si se realiza un estudio comparativo entre las especies con sustituyentes $-SiMe_2Cl$, y aquellas en las que los sustituyentes son $-SiMe_2(NHt-Bu)$, para un mismo metal, titanio ó zirconio, se observa que los desplazamientos químicos de las resonancias correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio, tanto en RMN-¹H como en RMN-¹³C, aparecen a campo más alto, en el caso de los complejos con sustituyentes sililamino respecto de aquellos en los que los sustituyentes son clorosililo (Tabla 14), lo que se justifica si se tiene en cuenta la electronegatividad relativa cloro/nitrógeno.

M	Ti		Zr		
	7	9	6	10	
ppm	-SiMe ₂ (NH <i>t</i> -Bu)	-SiMe ₂ Cl	-SiMe ₂ (NH <i>t</i> -Bu)	-SiMe ₂ Cl	
-SiMe-	RMN- ¹ H	0,39	0,76	0,35	0,70
	RMN- ¹³ C	1,25	2,36	1,99	2,65
		1,41	2,81	3,43	3,83

Tabla 14. Desplazamientos químicos correspondientes a las resonancias de grupo metilo unido a silicio comparativo de las especies **6** y **10** (Zr), **7** y **9** (Ti).

Estos últimos son comparables a los observados para complejos monociclopentadienilo en los que el anillo se encuentra monosustituido por un grupo $-SiMe_2Cl$, $[M\{\eta^5-C_5H_4-[SiMe_2Cl]\}Cl_3]$,¹⁰⁵ M=Ti ¹H($\delta(SiMe)$) : 0,80 ¹³C($\delta(Si(CH_3))$) : 2,4; M=Zr ¹H($\delta(SiMe)$) : 0,79, ¹³C($\delta(Si(CH_3))$) : 2,6.

De igual forma si se tiene en cuenta únicamente la electronegatividad relativa de los sustituyentes Cl y N cabría esperar que las resonancias observadas para los protones del anillo ciclopentadienilo en el espectro de RMN-¹H, de los correspondientes complejos monociclopentadienilo con sustituyentes clorosililo, aparecieran a campo más bajo que en el de los complejos monociclopentadienilo con sustituyentes *tert*-butilaminosililo, y que fuera más acusado para la resonancia triplete, puesto que sería resultado del efecto neto que ejercen los dos sustituyentes sililo respecto de los que ocupa posiciones contiguas, **Figura 19**, mientras que en el caso de la resonancia doblete el desplazamiento químico vendría determinado fundamentalmente, por el efecto que ejerce un solo sustituyente sililo.

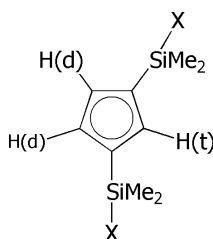


Figura 19. El protón que en RMN-¹H se observa como triplete ocupa una posición contigua respecto de los dos sustituyentes sililo, mientras que los que se observan como un doblete ocupan una posición contigua respecto de un sustituyente sililo.

Sin embargo, experimentalmente se observa que el desplazamiento químico correspondiente a la señal triplete, es similar para la especie con sustituyentes *tert*-butilaminosililo o clorosililo, mientras que se observa un desplazamiento a campo bajo del doblete correspondiente a los otros dos protones del anillo para el complejo monociclopentadienilo con sustituyentes clorosililo respecto del complejo monociclopentadienilo con sustituyentes *tert*-butilaminosililo, **Tabla 15**.

M	Ti		Zr	
	7	9	6	10
ppm	-SiMe ₂ (NH <i>t</i> -Bu)	-SiMe ₂ Cl	-SiMe ₂ (NH <i>t</i> -Bu)	-SiMe ₂ Cl
δ(HCp(t))	7,57	7,56	7,16	7,19
δ(HCp(d))	6,89	7,33	6,52	6,76

Tabla 15. Desplazamientos químicos, en ppm, correspondientes a las resonancias de los protones del anillo en las especies $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ y $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$.

Con el propósito de justificar lo observado, es necesario tener en cuenta dos factores que ejercen efectos contrarios; por un lado, el efecto pantalla de la densidad electrónica del sustituyente unido a silicio, ya sea cloro o nitrógeno del fragmento

(*tert*-butil)amino, y por el otro, el efecto desapantallante debido a la electronegatividad del sustituyente Cl ó N.

El desplazamiento químico de la señal triplete análogo para las especies con sustituyentes $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ó $-\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})$ indica que el efecto pantalla de la nube electrónica así como la electronegatividad relativa de los sustituyentes Cl y N ejercen efectos contrarios y de igual magnitud, que se compensan. De modo que, la diferencia de electronegatividad entre Cl y N es análoga a la diferencia del efecto pantalla que ejerce la densidad electrónica de dichos átomos que no participa en la formación de enlace.

La influencia del efecto pantalla ejercido por la densidad electrónica no enlazante se hace importante en el caso de la resonancia triplete por tratarse del efecto neto ejercido por dos sustituyentes que se encuentran próximos entre sí en el espacio y respecto del núcleo sobre el que ejercen su influencia, **Figura 20**.

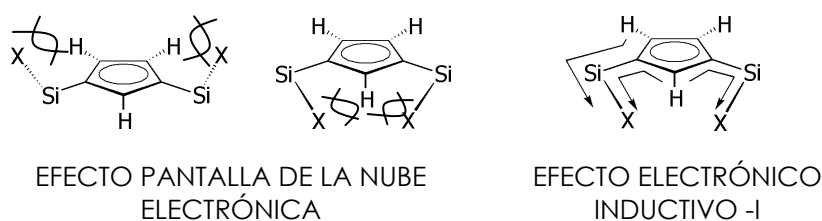


Figura 20. Efectos electrónicos y de pantalla de la nube electrónica de los sustituyentes sililo que afectan al desplazamiento químico de las resonancias de los protones del anillo.

En RMN- ^{13}C se observa un desplazamiento a campo alto de la resonancia correspondiente al átomo de carbono *ipso* del anillo ciclopentadienilo cuando los sustituyentes del mismo son $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$, respecto del observado cuando son $-\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})$.

Complejos monociclopentadienilo **8 y ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] **11** y **12****

Los datos disponibles para las especies monociclopentadienilo **8** y ciclopentadienil-[silil- η -amido] **11**, son los correspondientes al comportamiento espectroscópico de RMN- ^1H por tratarse de complejos que han podido ser identificados pero no aislados como especies puras. Sin embargo, el complejo **11** se encuentra totalmente caracterizado en un trabajo de investigación⁷⁸ anterior al que se recoge en esta Memoria, por las técnicas de análisis elemental y espectroscopía de RMN- ^1H y ^{13}C .

Un comportamiento diferente al descrito para los complejos monociclopentadienilo **6**, **7**, **9** y **10** cabe esperar para los derivados monociclopentadienilo disustituidos por grupos diferentes clorosililo y *tert*-butilaminosililo, y los derivados ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido].

	8	11	12	
ppm	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H (CDCl ₃)	RMN- ¹³ C (CDCl ₃)
-SiMe-	0,31 (s,3H) 0,39 (s,3H) 0,54 (s,3H) 0,58 (s,3H)	0,24 (s, 3H) 0,26 (s, 3H) 0,45 (s, 3H) 0,56 (s, 3H)	0,60 (s, 3H) 0,62 (s, 3H) 0,70 (s, 3H) 0,79 (s, 3H)	0,13 0,64 1,65 2,65
-NHt-Bu	-	-	-	-
-NHC(CH ₃) ₃	0,92 (s,9H)	1,05 (s, 9H)	-	-
-NC(CH ₃) ₃		1,38 (s, 9H)	1,43 (s, 9H)	32,1 C(CH ₃) ₃ 64,6 C(CH ₃) ₃ Δδ=32,5
C ₅ H ₃	6,70 (m,1H) 6,84 (m,1H) 7,47 (m,1H)	6,35 (m, 1H) 6,57 (m, 1H) 7,17 (m, 1H)	6,53 (m, 1H) 6,63 (m, 1H) 7,25 (m, 1H)	113,1 <i>Cipso</i> 129,4 130,6 132,1 135,5

Tabla 16. Desplazamientos químicos, en ppm, de las resonancias observadas para los complejos monociclopentadienilo [Ti{η⁵-C₅H₃-1-[SiMe₂(NHt-Bu)]-3-[SiMe₂Cl]}Cl₃] **8**, ciclopentadienil-[silil-η-amido] [Ti{η⁵-C₅H₃-1-[SiMe₂(η¹-Nt-Bu)]-3-[SiMe₂(NHt-Bu)]}Cl₂] **11** y [Ti{η⁵-C₅H₃-1-[SiMe₂(η¹-Nt-Bu)]-3-[SiMe₂Cl]}Cl₂] **12**.

Estas especies son moléculas asimétricas, como se pone de manifiesto por el aumento del número de resonancias observado tanto en el espectro de RMN-¹H como en RMN-¹³C, que se corresponde con la no equivalencia de los sustituyentes del anillo.

El comportamiento espectroscópico de los complejos 1-[(*tert*-butil)aminosilil]-3-[clorosilil]-ciclopentadienilo (**8**) y 3-[clorosilil]-1-[(*tert*-butil)amidosisilil]-ciclopentadienilo (**12**) es similar, presentando ambos el mismo sistema de señales, es decir, cuatro singletes (¹H) y cuatro resonancias (¹³C) debidas a los grupos metilo unidos a silicio, un singlete (¹H) y dos resonancias (¹³C) para el grupo *t*-Bu (sustituyente del grupo amido) y un sistema de tres multipletes (¹H) y cinco resonancias (¹³C) para los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente.

A su vez, la especie 3-[(*tert*-butil)aminosilil]-1-[(*tert*-butil)amidosisilil]-ciclopentadienilo (**11**), presenta un comportamiento espectroscópico análogo en el que, adicionalmente, junto a las resonancias indicadas anteriormente para los compuestos **8** y **12**,

se observan las resonancias debidas al grupo *t*-Bu del sustituyente $-\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})$, es decir, un singlete (^1H) y dos resonancias (^{13}C).

➤ **Estudio estructural de difracción de rayos X de los derivados 7, 8(8a), 9**

Complejos monociclopentadienilo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Y}]\text{Cl}_3\}]$ Y= NH*t*-Bu (7), Cl (9)

Fue posible aislar monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina mediante la cristalización por enfriamiento de una disolución de color naranja, de 7, y amarilla, de 9, en pentano y a una temperatura de -40°C y -20°C , en forma de agujas de color naranja y cubos de color amarillo, respectivamente.

Las estructuras moleculares de los complejos $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{Cl}_3\}]$ y $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\text{Cl}_3\}]$, se muestran en las Figuras 21 y 22, y los datos más relevantes de distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) se recogen en la Tabla 17.

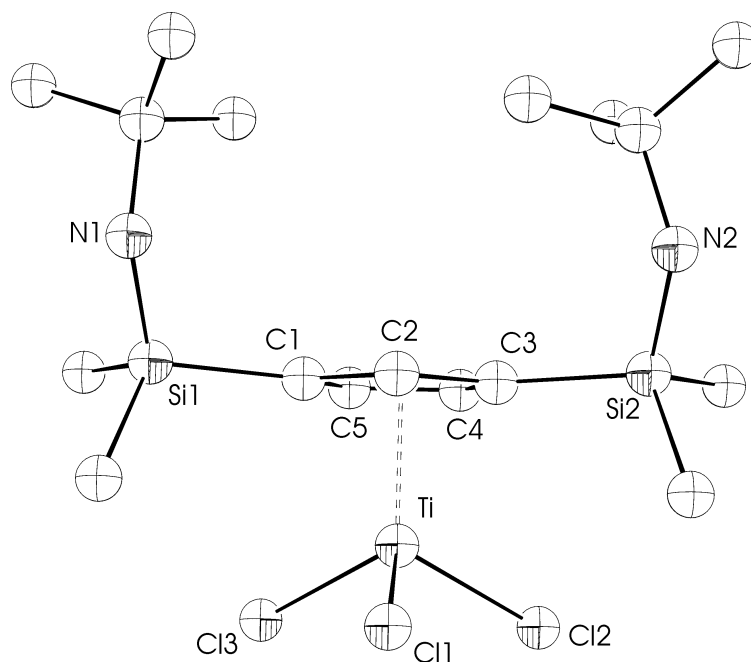


Figura 21. Estructura molecular de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{Cl}_3\}]$ (7).

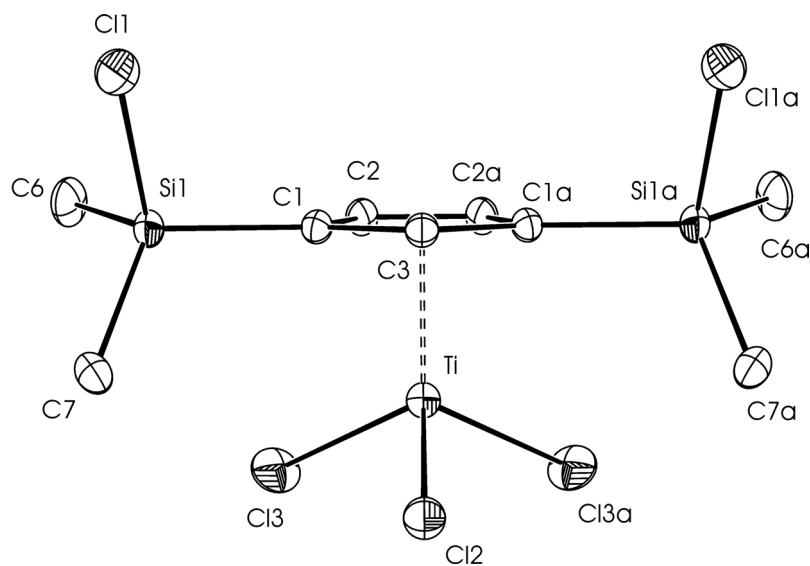


Figura 22. Estructura molecular de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**9**).

El centro metálico muestra en ambos casos un entorno típico pseudotetraédrico definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo y los otros tres átomos de cloro unidos al metal, encontrándose las distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) dentro del rango esperado y observado en sistemas similares de metales del grupo 4; $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}\}\text{Cl}_3]$ (R= H,¹³⁹ Me,¹⁴⁰ CHPh₂,¹⁴¹ CMe₂Ph,¹⁴¹ SiMe₂Ph,¹⁴¹ PPh₂¹⁴²), $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}\}\text{Cl}_3]$ (R= Me,¹⁴³ H,¹⁴⁴ Et,¹⁴⁵ *t*-Bu,¹⁴⁶ CH₂CH₂Ph,¹⁴⁷ SiMeClH,¹⁰⁶ SiMe₃¹⁰⁶), $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-R}_2\}\text{Cl}_3]$ (R= SiMe₃,⁸⁰ *t*-Bu⁸⁶), $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,2,3-R}_3\}\text{Cl}_3]$ (R= Me,Ph,Me,¹⁴⁸ R= Me¹⁴⁹).

En ambos casos el anillo se encuentra en un plano perpendicular a la línea definida por el centroide del mismo y el centro metálico, lo que se pone de manifiesto en los valores homogéneos encontrados para las distancias Ti-C como corresponde a una coordinación pentahapto (η^5) del ligando al centro metálico.

De igual forma, en principio, cabría esperar que las distancias C-C del anillo fueran homogéneas, sin embargo, como sucede con otros complejos monociclopentadienilo que presentan sustituyentes en el anillo, los enlaces en los que participan los átomos de C que soportan el sustituyente son los más elongados. Así, para ambos complejos, las distancias C-C del anillo varían entre 1,420 y 1,430 Å, mientras que la más corta es la que corresponde al enlace C4-C5 (1,403Å) del complejo **7** y al enlace C2-C2a (1,397Å) en el complejo **9**.

En estas estructuras se confirma que la posición relativa ocupada por los sustituyentes cloro- ó *tert*-butilaminosililo, y que se dedujo anteriormente a partir de los valores de las constantes de acoplamiento aparente correspondientes a las resonancias debidas a los protones del anillo ciclopentadienilo por espectroscopía de RMN-¹H, es (**1,3**),

similar a la que se observa en estructuras cristalinas descritas de otros complejos disililados $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-SiMe}_3\}\text{Cl}_3]^{80}$ y $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{P}(\textit{i}\text{-Pr}_2))]\text{Me}_2\}\text{Cl}_3]^{60,81,83}$.

DISTANCIAS de enlace (Å)			
7		9	
C1-C2	1,420(2)	C3-C1	1,428(5)
C2-C3	1,420(2)	C1a-C3	1,428(5)
C3-C4	1,427(2)	C2a-C1a	1,423(5)
C4-C5	1,403(2)	C2-C2a	1,397(6)
C1-C5	1,430(2)	C1-C2	1,423(5)
Ti-Cl1	2,2366(5)	Ti-Cl2	2,225(2)
Ti-Cl2	2,2416(6)	Ti-Cl3a	2,2368(17)
Ti-Cl3	2,2396(2)	Ti-Cl3	2,2368(17)
Si1-N1	1,7015(17)	Si-Cl1	2,0736(19)
Si2-N2	1,7073(18)	-	-
Ti-C1	2,3437(18)	Ti-C1	2,351(5)
Ti-C2	2,3383(17)	Ti-C3	2,344(6)
Ti-C3	2,3436(17)	Ti-C1a	2,351(5)
Ti-C4	2,3383(18)	Ti-C2a	2,350(5)
Ti-C5	2,3382(18)	Ti-C2	2,350(5)

ÁNGULOS de enlace (°)			
7		9	
Cl1-Ti-Cl2	102,69(2)	Cl2-Ti-Cl3a	102,60(6)
Cl2-Ti-Cl3	102,45(2)	Cl3-Ti-Cl3a	103,15(7)
Cl1-Ti-Cl3	103,64(2)	Cl2-Ti-Cl3	102,60(6)
N1-Si-C1	108,72(7)	-	-
N2-Si-C3	110,15(8)	-	-
Si1-N1-C10	131,96(15)	-	-
Si2-N2-C20	133,15(14)	-	-

Tabla 17. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de las especies 7 y 9.

Adicionalmente, cabe destacar que los sustituyentes sililo adoptan una orientación opuesta a la del resto del fragmento metálico respecto del plano del anillo ciclopentadienilo. Se minimizan así posibles repulsiones estéricas entre los grupos *tert*-butilamino o cloro, del sustituyente sililo, respecto de los ligandos cloro unidos al metal y se previenen, por un lado, la posible participación de los fragmentos amino, **Figura 23**, de los sustituyentes sililamino como ligandos dadores σ , lo que produciría distorsiones estructurales relacionadas con la elongación de los enlaces Ti-Cl, el aumento del ángulo Cl_a-Ti-Cl_b, y la disminución de los ángulos de enlace Cl_{a(b)}-Ti-Cl_c^{26,150,151,152}, y por otro, la formación de puentes de hidrógeno entre los fragmentos amino, -NH-, y los átomos de cloro presentes en la esfera de coordinación del centro metálico.

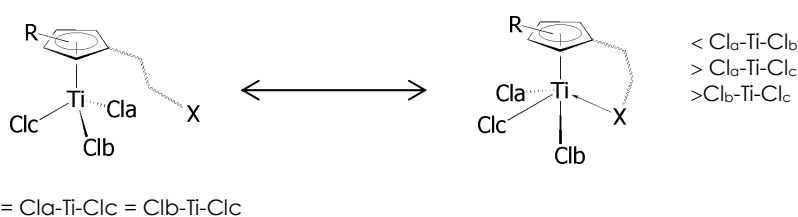


Figura 23. Diagrama general de un complejo monociclopentadienilo en el que uno de los sustituyentes del anillo presenta una funcionalidad con capacidad coordinativa, amino, alcoxo o fosfina.

Cocrystalización $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_3]$ (**8**) / $[\{\text{TiCl}_3\}_2\{\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{-2,2',4,4'}\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\}_4\}]$ (**8a**)

En la **Figura 24** se muestra la estructura cristalina de las dos especies **8** y **8a** cocrystalizadas y en la **Tabla 18** se recogen los datos de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativos.

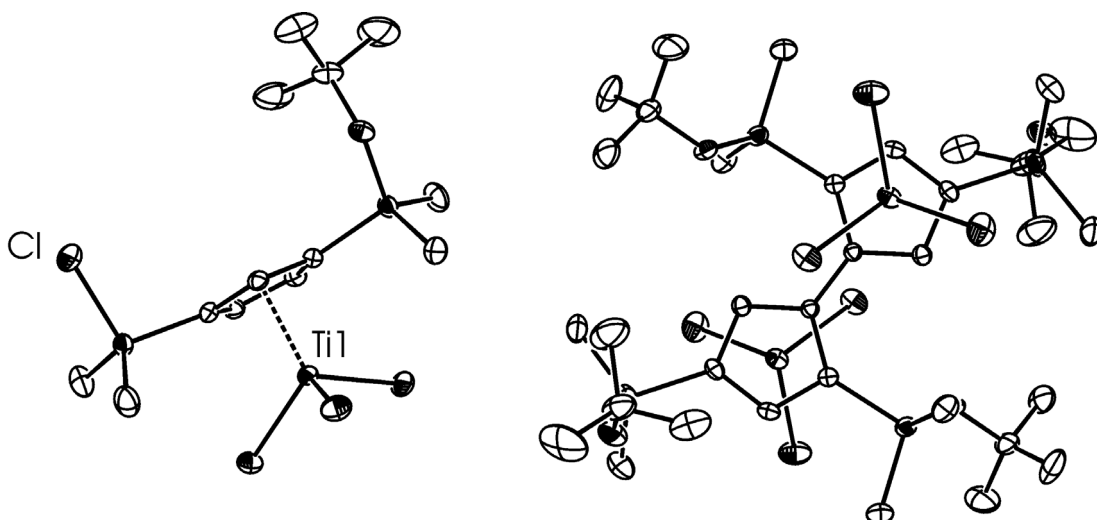
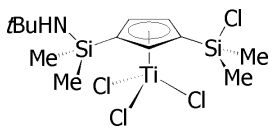
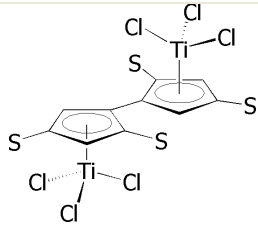


Figura 24. Diagrama ORTEP de las estructuras presentes en la cocrystalización de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_3]$ **8** y $[\{\text{TiCl}_3\}_2\{\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{-2,2',4,4'}\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\}_4\}]$ **8a**.

DISTANCIAS de enlace (Å)			
			
8		8a	
C24-C20	1,419(5)	C1-C2	1,423(6)
C20-C21	1,432(6)	C2-C3	1,420(5)
C21-C22	1,420(5)	C3-C4	1,459(5)
C22-C23	1,419(6)	C4-C5	1,426(6)
C23-C24	1,433(6)	C5-C1	1,425(6)
Ti1-Cl4	2,2263(15)	Ti2-Cl1	2,2224(18)
Ti1-Cl5	2,2502(15)	Ti2-Cl2	2,2315(17)
Ti1-Cl6	2,2396(14)	Ti2-Cl3	2,2556(15)
Si3-Cl7	2,0768(19)	Si1-N1	1,694(6)
Si4-N4	1,711(4)	Si2-N2	1,727(4)
Ti1-C24	2,355(4)	Ti2-C1	2,361(4)
Ti1-C20	2,343(4)	Ti2-C2	2,327(4)
Ti1-C21	2,370(4)	Ti2-C3	2,377(4)
Ti1-C22	2,348(4)	Ti2-C4	2,393(4)
Ti1-C23	2,352(4)	Ti2-C5	2,364(4)
		C4a-C4b	1,473(5)

ÁNGULOS de enlace (°)			
8		8a	
Cl4-Ti1-Cl5	101,73(5)	Cl1-Ti2-Cl2	102,81(6)
Cl5-Ti1-Cl6	103,11(6)	Cl2-Ti2-Cl3	102,36(6)
Cl6-Ti1-Cl4	102,71(6)	Cl3-Ti2-Cl1	102,10(6)
N4-Si4-C21	109,79(19)	N1-Si1-C1	108,5(3)
Cl7-Si3-C24	103,65(14)	N2-Si2-C3	107,79(18)
Si4-N4-C29	132,4(3)	Si1-N1-C14	130,6(4)
		Si2-N2-C10	128,6(3)

Tabla 18. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **8** y **8a**.

Todos los átomos de titanio presentan un entorno típico pseudotetraédrico definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo y por los otros tres ligandos cloro presentes en la

esfera de coordinación del metal. Las distancias y ángulos de enlace observados se encuentran dentro del rango de valores esperado.

La estructura cristalina correspondiente al complejo **8**, corrobora la asimetría, observada en el espectro de RMN-¹H, dada la disustitución desigual del anillo (por grupos -SiMe₂Cl y -SiMe₂(NH*t*-Bu)), **Figura 25**.

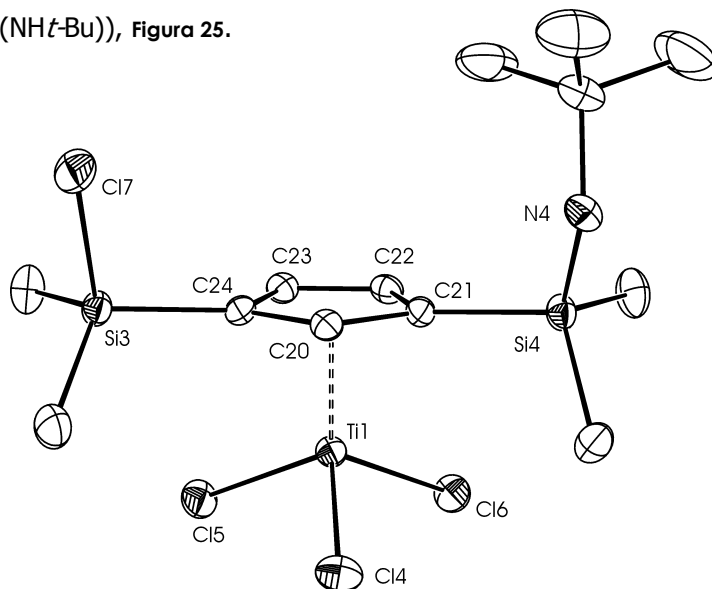


Figura 25. Diagrama ORTEP del complejo monociclopentadienilo **8**.

En la estructura del derivado fulvaleno **8a** se pone de manifiesto la presencia de un centro de simetría (C_i) situado en el punto medio del enlace C-C a través del que se unen los dos anillos ciclopentadienilo, **Figura 26**.

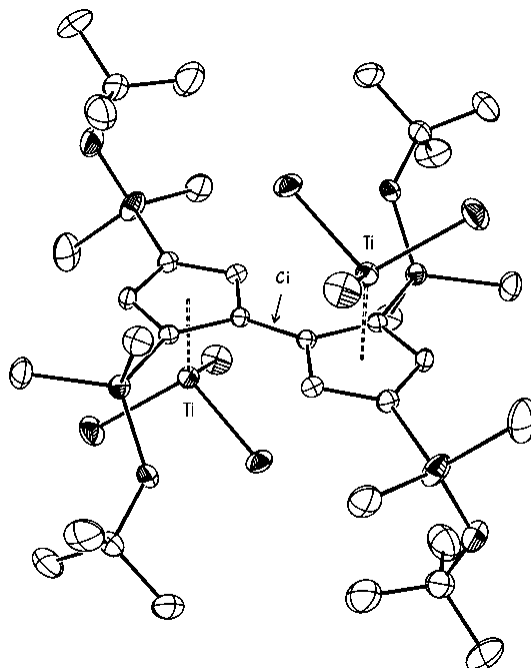


Figura 26. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de **8a**.

Considerando que un anillo ciclopentadienilo respecto del otro constituye un sustituyente adicional, cada uno de ellos puede considerarse como un anillo trisustituido en posiciones relativas **1**, **2** y **4**, como es de esperar, puesto que de las dos posibilidades de trisustitución (**1,2,3**) ó (**1,2,4**), es la más estable por presentar un menor impedimento estérico, **Figura 27**.

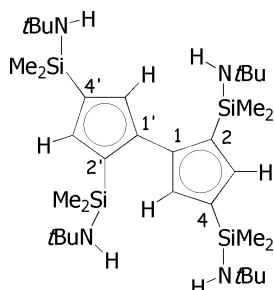
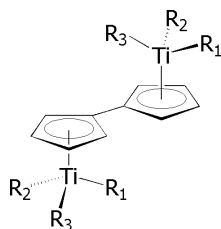


Figura 27. Cada anillo ciclopentadienilo del ligando fulvaleno puede considerarse de forma independiente como un ligando trisustituido en posiciones 1, 2 y 4.

Los fragmentos metálicos TiCl_3 se disponen en posición *trans* respecto del plano definido por el ligando fulvaleno. Lo que se observa también en sistemas análogos, $[\{\text{Ti}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$ $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Bz}$,¹³⁷ $\text{R}_1 = \text{Cp}$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$,¹³⁶ Ph ,¹⁵³ en los que al no existir interacción alguna entre los metales ya sea, vía interacción directa M-M o a través de un ligando puente ($\mu\text{-X}$,^{154,155} -H ,¹⁵⁶ -PR_2 ,^{157,158} -O^{138} (-S^{159}), -OH^{160} (-SR^{159})) la disposición más estable de los fragmentos metálicos es la *trans*, puesto que en ese caso se alivian las posibles repulsiones estéricas y electrónicas que se presentarían entre los fragmentos metálicos si éstos se dispusieran en *cis*, **Figura 28**.

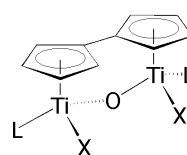
Complejos fulvaleno Ti (IV)

Disposición *trans*



$\text{R}_1 = \text{Bz}$, $\text{R}_2 = \text{Bz}$, $\text{R}_3 = \text{Bz}$
 $\text{R}_1 = \text{Cp}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = \text{Ph}$

Disposición *cis*



$\text{L} = \text{Cp}$ $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$
 $\text{L} = \text{Cl}$ $\text{X} = \text{Cl}$

Figura 28. Disposición *cis* y *trans* del fragmento metálico en sistemas ya descritos.

La estructura cristalina de **8a**, es hasta ahora la única descrita de Ti(IV) en la que el ligando fulvaleno se encuentra sustituido. Sólo ha sido descrita una estructura de Ti(III),¹⁶¹ en la que los dos anillos ciclopentadienilo que constituyen el ligando fulvaleno se encuentran trisustituidos por grupos metilo, **Figura 29**.

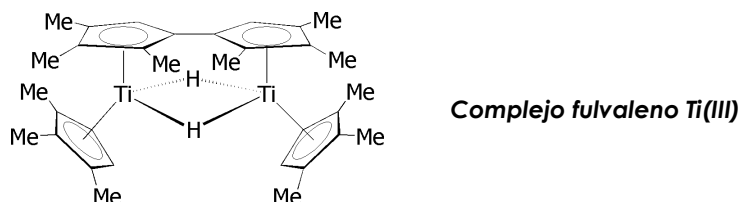
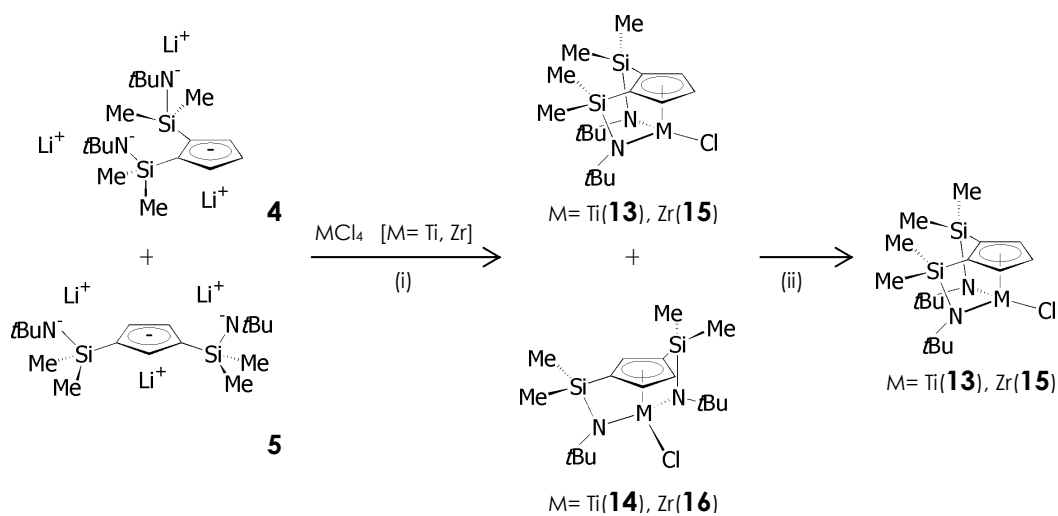


Figura 29. Única estructura cristalina descrita hasta ahora para un sistema fulvaleno sustituido de Ti(III).

TRANSFERENCIA DE LIGANDO TRIANIÓNICO A METALES DEL GRUPO 4

o **Reacción de metátesis de la mezcla de isómeros (1,2) 4 y (1,3) 5 de la sal trilitiada con MCl_4 : Aislamiento de los complejos $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nf-Bu)]_2\}_2Cl]$ $M=Ti$ (**13**) Y $M=Zr$ (**15**)**

La reacción de metátesis entre la mezcla de isómeros (1,2) **4** y (1,3) **5** y un equivalente de MCl_4 ($M=Ti, Zr$) en hexano, y a baja temperatura ($-78^\circ C$) en el caso de la reacción frente a $TiCl_4$, o a temperatura ambiente en el caso de la reacción frente a $ZrCl_4$, conduce a la formación de una mezcla de complejos ciclopentadienil-[silil(*tert*-butil)amido] en los que el ligando se coordina al metal como isómero (1,2) y (1,3), respectivamente, **Esquema 37**.



Esquema 37. Síntesis de la mezcla de complejos cloro di-[silil- η -amido]-ciclopentadienilo. (i) Hexano/ $-78^\circ C$ ($M=Ti$), Hexano/ $-78^\circ C$ ($M=Zr$). (ii) Separación por diferencia de solubilidad a baja temperatura ($-40^\circ C$).

En ambos casos se aísla un producto de reacción sólido, de color rojizo (Ti) o amarillo claro (Zr) en el que los isómeros (1,2) y (1,3) se encuentran en proporción molar 1:1.

Es posible la separación y aislamiento de los complejos (1,2), $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$, M=Ti (**13**) y Zr (**15**), como especie única, tras redissolver la mezcla de isómeros en pentano y enfriar la disolución preparada a -40°C .

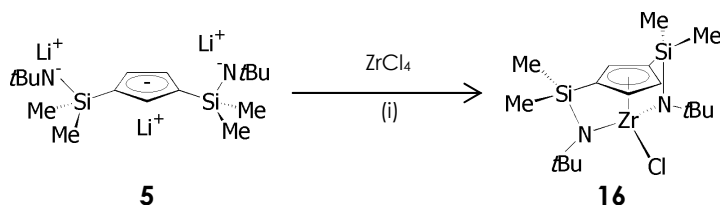
Sin embargo, no fue posible separar los complejos ciclopentadienil-(1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido], $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$, M=Ti (**14**) y Zr (**16**) como especies únicas, ya que resultan siempre impurificadas por el correspondiente isómero (1,2).

Aunque el rendimiento obtenido para el complejo de zirconio **15** es del 40%, la purificación del complejo de titanio **13** por recristalización es más difícil y no permite obtener rendimientos superiores al 10%. Por esta razón, todos los estudios de reactividad en reacciones de alquilación, de inserción sencilla y múltiple, y de generación de especies catiónicas, se han limitado al complejo ciclopentadienil-(1,2)-di-[silil(*tert*-butil)amido] de zirconio **15**.

Los complejos (1,2) (**15**) y (1,3) (**16**), son solubles en todos los disolventes de uso común y se pueden almacenar en la caja seca en la que se mantienen inalterados durante largos períodos de tiempo en ausencia de humedad y O_2 .

○ **Reacción de metátesis entre el isómero (1,3) 5 de la sal trilitada con MCl_4 :
Aislamiento del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ M=Zr (**16**)**

El complejo cloro (1,3)-di-[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **16**, que no se pudo aislar como especie pura mediante separación de la mezcla de complejos (1,2) **15** y (1,3) **16**, se aísla en forma de un sólido de color blanco como producto de la reacción de metátesis que tiene lugar entre la sal metalada **5**, aislada como producto único a partir de la sal monolitada **2**, y un equivalente de ZrCl_4 , en tolueno y a baja temperatura, **Esquema 38**.



Esquema 38. Síntesis del derivado cloro (1,3) di-[silil- η -amido]-ciclopentadienilo **16**. (i) tolueno, -78°C .

El producto sólido obtenido inicialmente se purifica por redisolución en pentano y enfriamiento a -40°C , con el propósito de eliminar las impurezas de naturaleza no identificada que se observan en el espectro de RMN- ^1H . El rendimiento final es de un 50%.

Es un producto soluble en todos los disolventes de uso común, que se almacena en atmósfera inerte dentro de la caja seca, en la que se mantiene inalterado durante largos períodos de tiempo, previniendo así el contacto con la humedad y oxígeno atmosféricos.

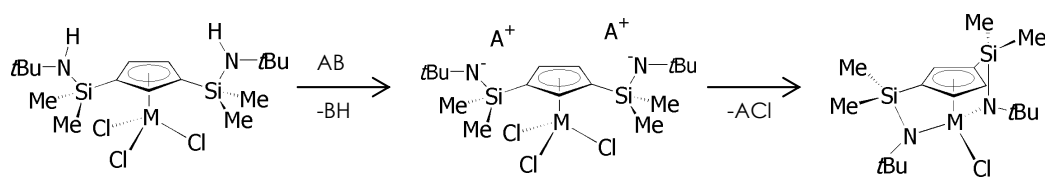
Por otra parte, la reacción de metátesis de **5** con un equivalente de TiCl_4 , en hexano y a baja temperatura, no permite obtener el producto esperado. En este caso, los métodos alternativos desarrollados para el aislamiento del complejo **14** emplean como productos de partida a los complejos monometilo (1,3)-di[asilil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **17** y monociclopentadienilo de titanio **7**. Así, a partir del complejo metil-ciclopentadienil-diamido **17** se ha realizado una reacción de desmetilación que se describe más adelante (p. 89), mientras que a partir del complejo monociclopentadienilo **7**, se han realizado las reacciones ácido-base y de alquilación selectiva que se describen a continuación.

○ **Intentos realizados para aislar el complejo cloro di-[asilil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio **14** empleando métodos alternativos.**

La reactividad ensayada sobre los complejos monociclopentadienilo, frente a bases y reactivos nucleófilos, se centran en el derivado de titanio **7**, dada la escasa reactividad mostrada por el correspondiente complejo de zirconio **6**.

Reacciones ácido-base

La reactividad del complejo de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\text{Cl}_3\}]$ **7** queda esencialmente determinada por la presencia de los hidrógenos ácidos de los grupos sililamino, N-H, y de los enlaces M-Cl en los que el metal es un centro ácido de Lewis susceptible de sufrir una reacción de sustitución nucleofílica. La desprotonación de los dos grupos sililamino unidos al anillo ciclopentadienilo coordinado al metal, generaría dos extremos amido que pueden participar en reacciones intramoleculares de sustitución nucleofílica, dando lugar a la formación de puentes sililamido, **Esquema 39**.



Esquema 39. Posible método de síntesis de complejos ciclopentadienil-di[asilil- η -amido] mediante una reacción ácido-base.

Se han ensayado reacciones ácido-base frente a NEt_3 , HNa y $t\text{-BuOK}$, aunque ninguna de ellas proporciona el resultado que en principio habíamos propuesto.

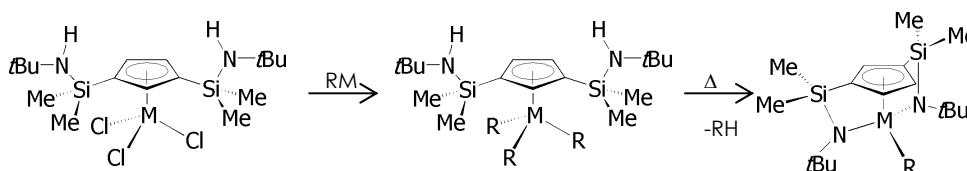
La adición de NEt_3 , aun en exceso, conduce a la mezcla de complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **11** y **12**, de modo que aunque parece favorecer el cierre del primer puente, no evita que el cloruro de hidrógeno eliminado actúe como agente desaminante frente al otro sustituyente sililamino (p. 65)

Por otro lado, la falta de solubilidad del NaH en todos los disolventes, es responsable de que no se observe reacción alguna cuando se enfrenta al correspondiente complejo monociclopentadienilo **7**.

Así mismo, el $t\text{-BuOK}$ presenta el inconveniente de que puede actuar como base frente a los fragmentos amino N-H y como nucleófilo frente a los enlaces Ti-Cl. Ésto junto con la elevada oxofilia que exhibe el titanio, determina la formación de especies, de naturaleza posiblemente *tert*-butoxo titanio que no se llegaron a identificar.

Reacciones de alquilación

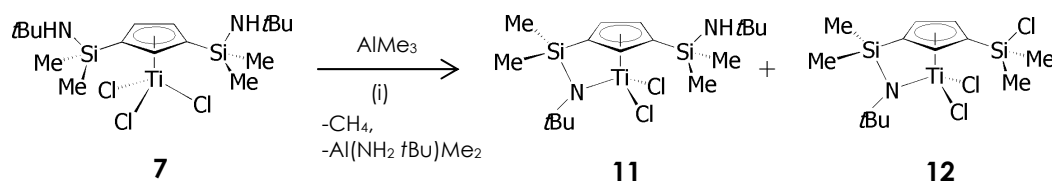
Las reacciones de alquilación parcial son procesos de sustitución nucleofílica que pueden conducir a la eliminación intramolecular de alcano mediante la desprotonación de los grupos sililamino produciendo así la formación de puentes sililamido, **Esquema 40**.



Esquema 40. Secuencia de transformaciones que podrían conducir a complejos di-[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo. Reacción de alquilación selectiva seguida de eliminación de alcano.

Las reacciones que se ensayan frente a diferentes derivados magnesiano para producir monoalquilaciones o dialquilaciones, no proporcionan el resultado esperado, puesto que no resulta fácil conseguir la alquilación selectiva de enlaces Ti-Cl, ya que exhiben el mismo entorno y por tanto una reactividad química similar.

El empleo de AlMe_3 , con el propósito de llevar a cabo transformaciones secuenciales de monoalquilación y cierre de puente sililamido por eliminación de alcano, conduce tras el tratamiento de **7** con un equivalente, a la formación de una mezcla en la que, aunque el producto mayoritario es **11**, éste se encuentra impurificado con **12**, **Esquema 41**.



Esquema 41. Alquilación selectiva con AlMe_3 . (i) Tolueno, -78°C a t.a., 12 horas.

Según este resultado parece evidente que se forma una especie monometilo intermedia, no detectada, que evoluciona con formación de un puente sililamido por eliminación intramolecular de un equivalente de metano. Sin embargo, el subproducto generado, AlClMe_2 , actúa como agente desaminante frente al complejo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **11**. Se justifica así la formación, aunque en pequeña proporción, del derivado **12**. La adición de un exceso de AlClMe_2 sobre la mezcla de complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **11** y **12**, avala la propuesta de participación como agente desaminante del mismo, puesto que en ese caso se observa un aumento de la proporción de **12** en la mezcla.

El empleo de AlMe_3 como reactivo alquilante selectivo parece conducir preferentemente a la especie ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **11**. Sin embargo, la reacción de alquilación selectiva de un segundo ligando cloro, que tendría como propósito conseguir el cierre del segundo puente sililamido, no se ensayó al no ser posible su purificación. El inconveniente adicional que hace descartar este método como adecuado para la preparación del derivado $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2\}\text{Cl}]$ **14**, es el problema de quimiosselectividad que se presenta, puesto que la alquilación en **11** de uno u otro cloro determina la posibilidad o no de cierre del segundo puente sililamido.

I.3. AISLAMIENTO DE DERIVADOS ALQUIL DI-[SILIL(*tert*-BUTIL)AMIDO] CICLOPENTADIENIL TITANIO Y ZIRCONIO

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS ALQUILO $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{R}]$ M=Ti (R= Me(**17**), Bz(**18**) y CH_2SiMe_3 (**19**)) y M=Zr (R= Me(**20**), Bz(**21**), Et(**22**), *n*-Pr(**23**))

○ MÉTODO 1: Alquilación total de especies monociclopentadienilo

Con el propósito de aislar los complejos monoalquilo en los que el ligando di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo se coordina al metal como ligando quelato tridentado, trianiónico, se pueden emplear como productos de partida los correspondientes complejos monociclopentadienilo de zirconio **6** y titanio **7**. La metodología desarrollada se basa en la alquilación total de las especies **6** y **7** mencionadas, seguida de una eliminación intramolecular de alcano que produce el cierre de los dos puentes sililamido.

Este método salva los problemas de regioselectividad que presenta el de alquilación parcial descrito anteriormente y conduce a una especie alquilo (1,3)-di-[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo, siendo posible aislar los complejos metilo, bencilo y trimetilsililmetilo de titanio, así como los complejos metilo y bencilo de zirconio con rendimientos altos en todos los casos.

El esquema y las condiciones generales de reacción son los que se detallan a continuación, **Esquema 42**.



Esquema 42. Cierre del doble puente sililamido que conduce a la formación de los complejos alquilo (1,3)-di-[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo. M=Ti, tolueno, -78°C a t.a., 140°C. M=Zr, tolueno, -78°C a t.a., 12 horas, 110°C.

De este modo, es posible aislar los complejos $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{R}]$ M= Ti (**17-19**), Zr (**20, 21**) cuando sobre una disolución en tolueno de los derivados monociclopentadienilo **6** y **7** se añade a baja temperatura un ligero exceso de agente alquilante y tras dejar que alcance la temperatura ambiente, se calienta la mezcla de reacción a 140°C (M=Ti) ó 110°C (M=Zr), respectivamente. Los derivados de titanio se obtienen como sólidos de color amarillo a excepción de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-$

Bu)]₂}Bz] (**18**) que se aísla como un sólido cristalino de color rojo, mientras que las especies de zirconio **20** y **21** se aíslan como un sólido de color amarillo claro y un aceite marrón, respectivamente.

En todas las especies aisladas la posición relativa que ocupan los sustituyentes sililamido es (1,3), lo que se pondrá de manifiesto en la caracterización estructural realizada mediante espectroscopía de RMN (p. 93), así como en el estudio estructural del complejo **20** cuya estructura cristalina confirma que contiene el ligando ciclopentadienilo (1,3)-disustituido (p. 102). Este comportamiento es el que cabe esperar de la aromatización del anillo ciclopentadienilo, que es un proceso irreversible e impide cualquier proceso de isomerización sila- y/o prototrópica, por lo que se mantiene la posición relativa que ocupan los sustituyentes, **Figura 30**.

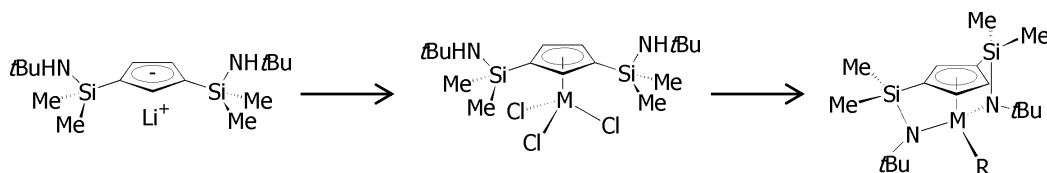
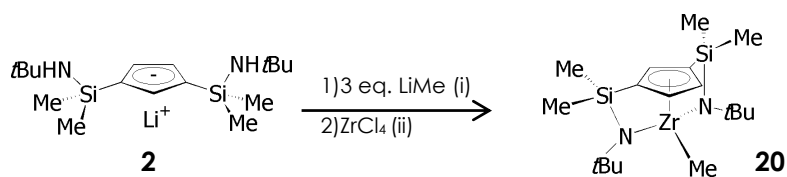


Figura 30. La posición relativa de los sustituyentes sililamino (1,3) una vez aromatizado el anillo ciclopentadieno es irreversible.

Las rutas sintéticas alternativas que se desarrollan para el aislamiento de la especie metilo (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **20** se comentan a continuación.

○ MÉTODO 2: Uso de LiMe como agente alquilante y básico para generar "in situ" la sal trilitiada

Se basa en el empleo de la sal monolitiada **2** como producto de partida. Así, la adición de un equivalente adicional de MeLi respecto de los dos requeridos para transformar la sal monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}] en la correspondiente sal trilitiada [Li₃{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(N*t*-Bu)]₂}], sobre una suspensión en tolueno de **2**, y la posterior adición de una suspensión de ZrCl₄ también en tolueno, permite obtener el complejo **20** sin aislar las especies intermedias. Después de su purificación, **20** se aísla como un sólido de color amarillo claro con un rendimiento del 78%, **Esquema 43**.

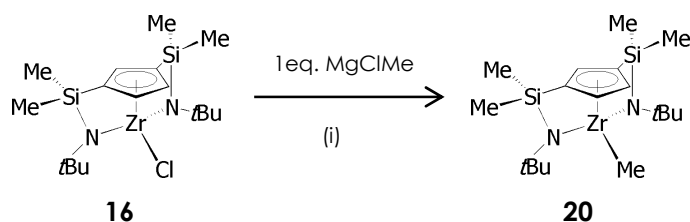


Esquema 43. Síntesis de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-Nt-Bu})]_2\}\text{Me}] \mathbf{20}$.

La limitación que presenta el empleo de LiMe como agente básico y alquilante, es la obtención del derivado metilo como producto de reacción directa, no siendo posible el acceso a otros derivados alquilo.

○ MÉTODO 3: Alquilación directa del derivado cloruro

Consiste en la reacción de alquilación directa del complejo cloro (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **16** con un equivalente de MgClMe, Esquema 44. Los rendimientos que se obtienen son cuantitativos.



Esquema 44. Síntesis alternativa del derivado metilo $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-Nt-Bu})]_2\}\text{Me}]$ por alquilación directa de **16**. (i) Hexano, t.a., 12horas.

Esta metodología permite acceder a cualquier derivado monoalquilo, $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-Nt-Bu})]_2\}\text{R}]$, por reacción con el correspondiente agente alquilante en condiciones de reacción suaves. Así, fue posible aislar los derivados bencilo (**21**), etilo (**22**) y propilo (**23**), con rendimientos cuantitativos, siendo el derivado etilo un sólido de color amarillo, mientras que los derivados bencilo y propilo se aíslan como aceites de color marrón y amarillo, respectivamente.

Todos los derivados alquilo aislados, se caracterizan por ser solubles en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, e inestables frente al O_2 y la humedad atmosférica se almacenan en la caja seca, donde permanecen inalterados durante largos períodos de tiempo.

Los derivados etilo **22** y propilo **23**, son especies que a pesar de que presentan H en posición β , no experimentan descomposición vía eliminación β , sino que se observa que son especies aislables y estables en ausencia de luz, en estado sólido (**22**) o en forma de aceite

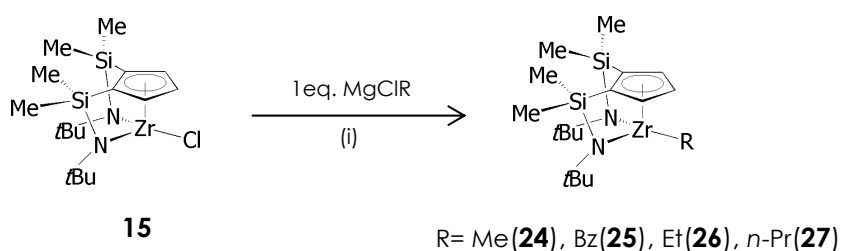
(**23**) almacenadas en la caja seca, así como en disolución, tanto a temperatura ambiente como cuando se someten a temperaturas de hasta 80°C.

Según estos resultados experimentales se puede concluir que el método de alquilación directa resulta ser un método alternativo para el aislamiento de las especies metilo **20** y bencilo **21** y adecuado para la síntesis de los derivados alquilo con hidrógenos en posición β etilo **22** y propilo **23**.

SÍNTESIS DE COMPLEJOS ALQUILO $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]_2\}R]$ M= Zr (R = Me(**24**), Bz(**25**), Et(**26**), *n*-Pr(**27**))

El método que permite acceder a los derivados alquilo (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de diferente naturaleza, ya sea alifática o aromática, con o sin hidrógenos en posición β , se basa en la alquilación directa del derivado monoclora **15** con los correspondientes agentes alquilantes.

De este modo, es posible aislar en las condiciones de reacción suaves, que se detallan en el Esquema 45, y con rendimientos cuantitativos (>90%), los derivados metilo (**24**) y bencilo (**25**), en forma de sólidos de color amarillo, y los derivados etilo (**26**) y propilo (**27**), como aceites de color amarillo y anaranjado, respectivamente.



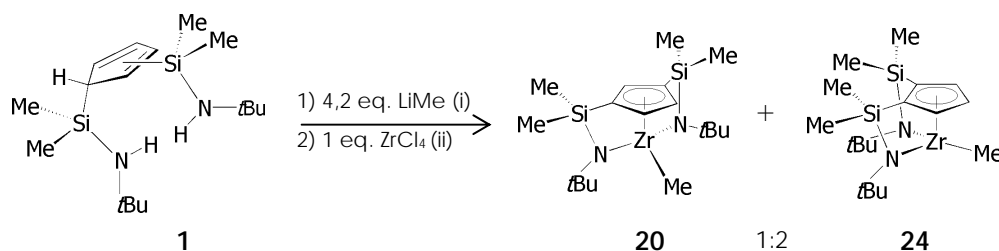
Esquema 45. Síntesis de derivados alquilo (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio. (i) Hexano, t.a., 12 horas.

Al igual que los derivados (1,3) **22** y **23**, las especies etilo **26** y *n*-propilo **27** (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo, a pesar de tener H en posición β , son aislables y estables en ausencia de luz, en estado sólido (**26**) o en forma de aceite (**27**) almacenadas en la caja seca, así como en disolución de C_6D_6 , ya sea a temperatura ambiente o aun cuando se calientan hasta temperaturas de al menos 80°C.

Un método alternativo para la síntesis de la especie monometilo **24** consiste en el empleo del precursor ciclopentadieno **1** como producto de partida sobre el que se añade un equivalente adicional de agente desprotonante con respecto a los que serían necesarios para formar en el medio de reacción la sal trilitada. De este modo, sin aislamiento previo de la misma, en presencia del equivalente adicional de base, que a su vez puede comportarse

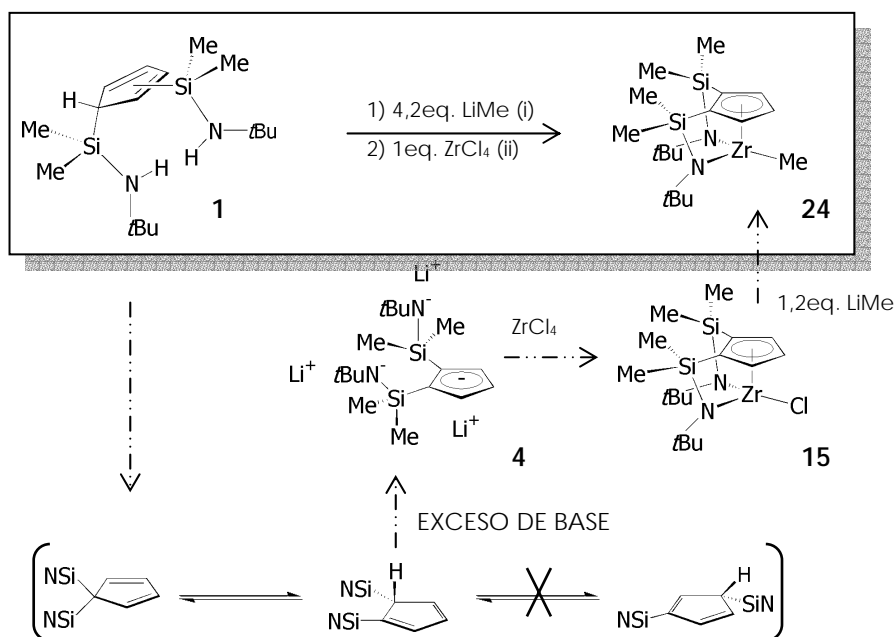
como agente alquilante, y tras la adición de $ZrCl_4$, se asume la formación de la especie **15** y finalmente, la alquilación de la misma en una reacción de metátesis.

Teniendo en cuenta que la reacción de formación de la sal trilitada formada a partir del derivado neutro **1** conduce a la mezcla de isómeros (1,2) **4** y (1,3) **5**, el producto obtenido de la reacción de **1** con cuatro equivalentes de $LiMe$, y tras la adición de $ZrCl_4$, se corresponde con lo que cabe esperar, y conduce a una mezcla de complejos que contienen el ligando coordinado al metal como isómero (1,2) **24** e isómero (1,3) **20**, Esquema 46.



Esquema 46. El empleo del precursor neutro **1** como producto de partida conduce a la mezcla de complejos **20** y **24**, siendo muy mayoritaria la especie (1,2) respecto de (1,3). (i) tolueno, $-78^\circ C$ a t.a., 12 horas. (ii) $-78^\circ C$ a t.a., 12 horas, $\Delta 50^\circ C$, 4 horas.

La modificación de las condiciones de reacción permite aumentar la selectividad en la formación del complejo monometilo (1,2) **24**. Así, cuando éstas son las que se indican en el Esquema 47 se consigue aislar una muestra prácticamente pura de la especie metilo (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo que, tras purificarla mediante redisolución en pentano y precipitación por enfriamiento, se aísla como un sólido de color marrón claro con un rendimiento del 70%.



Esquema 47. La formación del isómero (1,2) de la sal trilitada a partir del precursor **1** es selectiva cuando se emplea un exceso de base respecto de los 3 eq. que se necesitan para producir la desprotonación total. (i) tolueno, $-78^\circ C$ a t.a., $\Delta 50^\circ C$, 12 horas. (ii) $-78^\circ C$ a t.a., 12 horas.

La obtención de **24** como producto único de reacción, indica que previamente ha tenido lugar la formación específica del isómero (1,2) de la sal trilitiada. Por tanto, la formación de la sal trilitiada **4** como producto único de reacción, se ve favorecida con el aumento de la concentración de base en el medio de reacción.

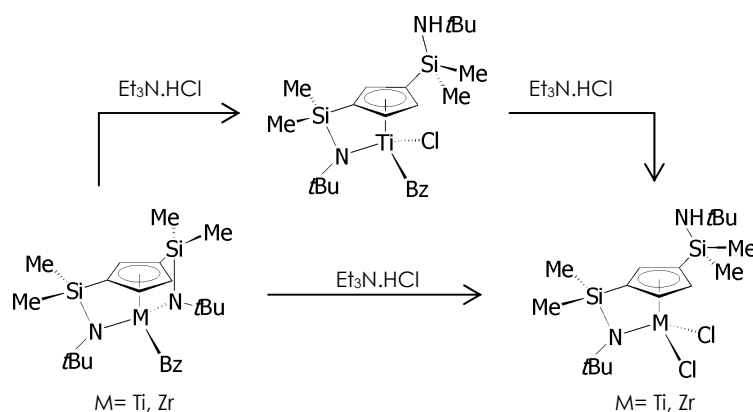
El exceso de LiMe, favorece la transformación completa del isómero (1,2) del ligando neutro en la sal trilitiada (1,2) **4**. Se previene así la transformación parcial del isómero (1,2) del precursor neutro en el isómero (1,3), y la posterior formación de la sal trilitiada (1,3).

I.4. TRANSFORMACIÓN DEL ENLACE M-Me EN M-Cl. MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA FORMACIÓN DE LOS DERIVADOS $[M\{\eta^5-C_5H_3-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]_2\}Cl]$ M= Ti (14), Zr(15) y Zr(16)

La transformación de un enlace M-R en otro M-Cl se plantea, como método alternativo a la reacción de metátesis entre la sal trilitiada y $ZrCl_4$, para el aislamiento de complejos (1,2) y (1,3) cloro di-[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio. Sin embargo, constituiría un método adecuado para aislar el complejo cloro (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio que no pudo obtenerse a partir de la reacción de metátesis entre la sal trilitiada **5** y $TiCl_4$.

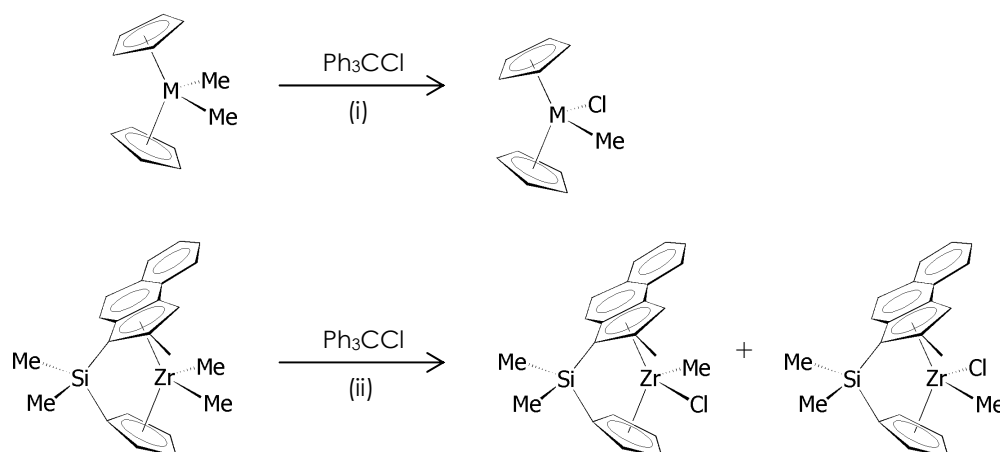
Esta metodología supone el aislamiento previo de un derivado alquilo y su posterior reacción con un agente halogenante en unas condiciones que permitan aislar los correspondientes complejos cloro sin que se vean afectados los puentes sililamido.

Los ensayos previos realizados sobre los derivados bencilo, $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]_2\}Bz]$ M= Ti, Zr, en los que se hacen reaccionar frente al $NEt_3.HCl$, no conducen al complejo di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo esperado, en el que los dos puentes sililamido permanecen inalterados, sino que se produce la protonólisis de uno de los puentes sililamido, siendo específica frente a la transformación del enlace M-Bz en M-Cl cuando el centro metálico es titanio¹¹² (**Esquema 48**).



Esquema 48. Ensayo de transformación de un enlace M-Bz en otro M-Cl. $Et_3N.HCl$ como agente halogenante.

Como alternativa al empleo del clorhidrato, se ensaya el uso del cloruro de tritilo, Ph_3CCl , reactivo halogenante suave empleado en la halodesmetilación específica de complejos metalloceno dimetilo¹⁶² y, en nuestro grupo de investigación,¹⁶³ del derivado indenil-*ansa*-ciclopentadienilo de zirconio, **Esquema 49**, en reacciones de transformación del único enlace M-Me presente en la estructura de los complejos di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **17**, **20** y **24**.



Esquema 49. (i) Halodesmetilación de grupo metilo en condiciones de activación térmica, (ii).

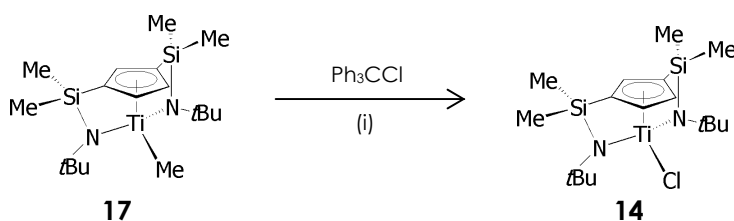
Inicialmente, esta reacción se lleva a cabo a escala de tubo de RMN con el propósito de establecer las condiciones de reacción más adecuadas, que permitan obtener el complejo cloro di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo. Ambos productos, tanto el complejo de partida **17**, **20** ó **24**, como el Ph_3CCl , son sólidos, lo que facilita su manipulación dentro de la caja seca y permite un ajuste adecuado de la estequiometría de la reacción.

El registro del espectro de RMN- ^1H indica que tiene lugar una transformación cuantitativa de todos los complejos metilo di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo en el correspondiente complejo cloro. Las condiciones de reacción son suaves para la especie **24**. Así, la transformación del derivado **24** en el complejo **15** tiene lugar en C_6D_6 y a temperatura ambiente, transcurridas 24 horas desde la adición del disolvente sobre la mezcla de sólidos. Sin embargo, es necesario alargar el tiempo de reacción a 48 horas, en el caso del derivado **20**, y para la transformación de la especie **17**, tras 24 horas a temperatura ambiente desde la adición de disolvente sobre la mezcla de sólidos, no se observa una transformación apreciable en la especie **14**, haciéndose necesario calentar la disolución en C_6D_6 durante otras 24 horas a 50°C .

Una vez establecidas las condiciones de reacción a escala de tubo de RMN, se ensayó su aplicación a escala preparativa. En todos los casos, se obtuvieron conversiones pequeñas del complejo metilo en el correspondiente complejo cloro, quedando la mayor parte del producto de partida sin reaccionar. La modificación de las condiciones de reacción, por empleo de un exceso de cloruro de tritilo (manteniendo disolvente, tiempo y temperatura), ó por calentamiento (empleando un equivalente de Ph_3CCl y manteniendo disolvente y tiempo), conducen no sólo a la transformación del enlace M-R en el correspondiente M-Cl, sino que además se producen, de acuerdo con lo observado en los espectros de RMN- ^1H , transformaciones adicionales que podrían ser resultado de la apertura de puentes sililamido.

Sólo se consiguió una transformación cuantitativa del complejo **17** en el correspondiente derivado cloro **14** cuando, siendo la estequiometría de reacción 1:1 ($[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2\}\text{Cl}]:\text{Ph}_3\text{CCl}$), y escalando la dilución respecto de la que se tiene a escala de tubo de RMN, se mantiene la agitación de la mezcla de reacción en tolueno durante cuatro días a temperatura ambiente. Finalmente, se hace necesaria la separación del subproducto generado, metiltrifenilmetano (Ph_3CMe), por precipitación del complejo **14** de una disolución muy concentrada en tolueno, **Esquema 50**.

En el caso de los derivados **20** y **24** no fue posible encontrar las condiciones de reacción que condujeran, a escala preparativa, a una transformación completa en los correspondientes derivados cloruro sin que se vieran afectados los puentes sililamido.



Esquema 50. Reacción de halodesmetilación del derivado **17** con Ph_3CCl . (i) tolueno, t.a., 4 días.

I. 5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS DERIVADOS $[M\{\eta^5-C_5H_3-[SiMe_2(\eta^1-Nf-Bu)]_2\}X]$ 13-27

La identificación de los complejos di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **13-27** se realizó mediante análisis elemental de C, H y N, y su caracterización estructural se realizó mediante la aplicación de técnicas estructurales de espectroscopía de RMN- 1H y ^{13}C . Adicionalmente, las especies **14**, **15**, **20**, **24** y **26** se aislaron como monocristales adecuados para la resolución de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X.

El análisis elemental de las especies $[M]X$ (1,2) y (1,3), $X=Cl$ ó R , no permite discernir entre ambos isómeros, siendo las técnicas de determinación estructural por difracción de rayos X, junto con la de espectroscopía de RMN, las determinantes a la hora de identificar y diferenciar entre los complejos en los que el ligando coordinado al metal lo hace como isómero (1,2) o como isómero (1,3).

○ Espectroscopía de RMN

En las **Tablas 19**, **20**, **21** y **22**, se recogen los datos de los desplazamientos químicos de las resonancias observadas, así como las asignaciones realizadas, para los complejos cloro o alquilo di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio y zirconio **13-27**.

El comportamiento espectroscópico general observado para las especies ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] con dos puentes sililamido iguales, se corresponde con el que cabe esperar para las estructuras propuestas, estando de acuerdo con la presencia de un plano de simetría. Dichas especies pertenecen, por tanto, al grupo puntual de simetría C_s .

Dicho plano de simetría divide al anillo ciclopentadienilo en dos partes iguales, independientemente de que la posición relativa ocupada por los sustituyentes sea (1,2) ó (1,3). Así, las señales comunes a todos los complejos di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo, que se observan son: a campo alto dos singletes (1H) y dos resonancias (^{13}C) correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio, y un singlete (1H) y dos resonancias (^{13}C) debidas a los grupos *t*-Bu, y a campo bajo un sistema de tres señales doblete-triplete (1H) y tres resonancias (^{13}C) correspondientes a los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente. El comportamiento espectroscópico observado para los complejos alquilo muestra adicionalmente las señales (1H) y resonancias (^{13}C) correspondientes al ligando alquilo unido al centro metálico.

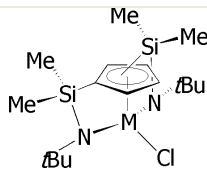
				
ppm	[Ti](1,2)Cl (CDCl ₃)		[Ti](1,3)Cl (C ₆ D ₆)	
	13		14	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiCH ₃ -	0,38 (s,6H) 0,47 (s,6H)	2,6 4,7	0,39 (s,6H) 0,42 (s,6H)	1,9 2,0
-NC(CH ₃) ₃	1,39 (s,18H)	34,0 C(CH ₃) ₃ 59,5 C(CH ₃) ₃ Δδ= 25,5	1,42 (s,18H)	34,8 C(CH ₃) ₃ 60,3 C(CH ₃) ₃ Δδ= 25,5
C ₅ H ₃	6,97 (d,2H, ³ J _{H-H} =2,9Hz) 7,25 (t,1H, ³ J _{H-H} =2,9Hz)	120,5 (C _{ipso}) 133,6 134,6	6,67 (t,2H, ⁴ J _{H-H} =2Hz) 6,71 (d,1H, ⁴ J _{H-H} =2Hz)	120,3 (C _{ipso}) 124,3 128,9
ppm	[Zr](1,2)Cl (C ₆ D ₆)		[Zr](1,3)Cl (C ₆ D ₆)	
	15		16	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiCH ₃ -	0,46 (s,12H)	3,1 5,3	0,42 (s,6H) 0,44(s,6H)	2,4 2,6
-NC(CH ₃) ₃	1,30 (s,18H)	34,9 C(CH ₃) ₃ 55,2 C(CH ₃) ₃ Δδ= 20,3	1,30 (s,18H)	35,3 C(CH ₃) ₃ 55,9 C(CH ₃) ₃ Δδ= 20,6
C ₅ H ₃	6,79 (d,2H, ³ J _{H-H} = 2,9Hz) 7,06 (t,1H, ³ J _{H-H} = 2,9Hz)	117,5 (C _{ipso}) 128,6 130,6	6,62 (d,2H, ⁴ J _{H-H} =2Hz) 6,67 (t,1H, ⁴ J _{H-H} =2Hz)	118,9 (C _{ipso}) 124,2 134,5

Tabla 19. Desplazamientos químicos (en ppm) y asignaciones de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C para las especies cloro di-[silil-η-amido]-ciclopentadienilo de titanio **13**, **14**, y zirconio **15** y **16**.

R	Me		Bz		-CH ₂ SiMe ₃	
	17		18		19	
C ₆ D ₆	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiMe-	0,41 (s,6H) 0,42 (s,6H)	2,0 2,5	0,40 (s,6H) 0,41 (s,6H)	2,1 2,2	0,44 (s,6H) 0,48 (s,6H)	2,5 2,9
-NC(CH ₃) ₃	1,40 (s,18H)	35,4 C(CH ₃) ₃ 58,4 C(CH ₃) ₃ Δδ= 23	1,43 (s,18H)	35,6 C(CH ₃) ₃ 59,3 C(CH ₃) ₃ Δδ= 23,7	1,40 (s,18H)	35,5 C(CH ₃) ₃ 58,7C(CH ₃) ₃ Δδ=23,2
C ₅ H ₃	6,46 (t,1H) 6,61 (d,2H)	116,5 <i>Cipso</i> 127,8 131,3	6,15 (d,2H) 6,41 (t,1H)	117,7 <i>Cipso</i> 128,5 132,6	6,89 (d,2H) 6,56 (t,1H)	116,3 <i>Cipso</i> 125,3 133,6
M-R	0,59 (s,3H)	41,5	2,41 -CH ₂ Ph 6,8-7,2 m,5H,CH ₂ Ph	69,6 121,5 126,3 130,3 152,4	0,21 (s,9H,CH ₂ SiMe ₃) 0,96 (s,2H,CH ₂ SiMe ₃)	3,2 63,0

Tabla 20. Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C para las especies alquilo (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio **17-19**.

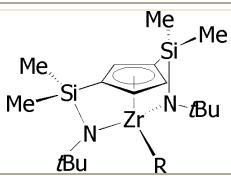
				
R	Me		Bz	
	20		21	
ppm	RMN- ¹ H(C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C(C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H(C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C(C ₆ D ₆)
-SiMe-	0,45 (s,6H) 0,46 (s,6H)	2,6 3,0	0,40 (s,6H) 0,42 (s,6H)	2,4 2,4
-NC(CH ₃) ₃	1,28 (s,18H)	35,3 C(CH ₃) ₃ 55,3 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=20$	1,28 (s,18H)	35,8 C(CH ₃) ₃ 55,8 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=20$
C ₅ H ₃	6,58 (sa,3H)	115,5 <i>Cipso</i> 123,8 131,6	6,14 (d,2H) 6,52 (t,1H)	116,5 120,7
M-R	0,13 (s,3H)	26,4	2,13 (s,2H,CH ₂ Ph) 7,23 (m,5H,CH ₂ Ph)	57,1
R	Et		<i>n</i> -Pr	
	22		23	
ppm	RMN- ¹ H(C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C(C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H(C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C(C ₆ D ₆)
-SiMe-	0,46 (sa,12H)	2,5 2,8	0,46 (sa,12H)	2,5 2,9
-NC(CH ₃) ₃	1,26 (s,18H)	35,8 C(CH ₃) ₃ 55,3 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=19,5$	1,27 (s,18H)	35,7 C(CH ₃) ₃ 55,2 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=19,5$
C ₅ H ₃	6,59 (m,3H)	115,2 <i>Cipso</i> 124,1 131,8	6,57 (d,2H, ³ J _{H-H} =1,8Hz) 6,60 (t,1H, ³ J _{H-H} =1,8Hz)	115,3 <i>Cipso</i> 124,0 131,7
M-R	0,68 (c,2H,-CH ₂ -) 1,53(t,3H,-CH ₃)	45,4 (-CH ₂ -) 16,4 (-CH ₃)	0,74 (m,M-CH ₂ -) 1,10 (t,-CH ₃) 1,81 (m,-CH ₂ -)	58,1 (-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃) 16,2 (-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃) 24,5 (-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃)

Tabla 21. Desplazamientos químicos, en ppm, de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C para las especies alquilo (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **20-23**.

R	Me		Bz	
	24		25	
ppm	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
-SiMe-	0,50 (s aparente, 12H)	3,4 5,5	0,45(s,6H) 0,47(s,6H)	3,4 5,3
-NC(CH ₃) ₃	1,31 (s,18H)	35,3 C(CH ₃) ₃ 54,9 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta = 19,6$	1,28(s,18H)	35,2 55,4 $\Delta\delta = 20,2$
C ₅ H ₃	6,75 (d,2H, ³ J _{H-H} =2,9Hz) 7,17 (t,1H, ³ J _{H-H} =2,9Hz)	115,7 <i>Cipso</i> 126,4 130,4	6,72 (d,2H, 2,9Hz) 6,79 (t,1H, 2,9Hz)	116,0 <i>Cipso</i> 121,0 130,8
M-R	-0,01 (s,3H)	31,2	1,92 (s,-CH ₂ Ph) 6,94 7,19 C ₆ H ₅	60,4 -CH ₂ Ph 125,9 128,7 131,1 151,0 <i>Cipso</i>
R	Et		<i>n</i> -Pr	
	26		27	
ppm	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
-SiMe-	0,50 (s,6H) 0,51 (s,6H)	3,5 5,5	0,50(s,6H) 0,51(s,6H)	3,5 5,4
-NC(CH ₃) ₃	1,30 (s,18H)	35,3 C(CH ₃) ₃ 54,9 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta = 19,6$	1,30(s,18H)	35,2 C(CH ₃) ₃ 54,8 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta = 19,6$
C ₅ H ₃	6,80 (d,2H, ³ J _{H-H} =2,7Hz) 7,13 (t,1H, ³ J _{H-H} =2,7Hz)	115,8 <i>Cipso</i> 126,5 130,7	6,79 (d,2H) 7,16 (t,1H)	115,8 <i>Cipso</i> 126,4 130,6
M-R	0,42 (c,2H,-CH ₂ -) 1,36 (t,3H,-CH ₃)	47,7 (-CH ₂ -) 13,3 (-CH ₃)	0,75 (m, M-CH ₂) 1,09 (t,-CH ₃) 1,80(m,-CH ₂ -)	59,1 (-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃) 15,9 (-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃) 27,6 (-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃)

Tabla 22. Desplazamientos químicos, en ppm, de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C para las especies alquilo (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **24-27**.

Se da un fenómeno de isocronía casual en los espectros de RMN- ^1H , en C_6D_6 , en la resonancia correspondiente a los grupos metilo unidos a silicio de las especies $[\text{Zr}]\text{X}(1,2)$ X= Cl (**15**) y Me (**24**); $[\text{Zr}]\text{R}(1,3)$ R= Me (**20**), Et (**22**) y *n*-Pr (**23**), y en la correspondiente para los protones del anillo en el caso de los complejos $[\text{Zr}]\text{R}(1,3)$ R= Me (**20**) y Et (**22**).

La formación del puente sililamido supone la participación del fragmento amido, a través de una interacción σ y π en la coordinación del anillo ciclopentadienilo disustituido como quelato al metal. Si consideramos las dos situaciones extremas, la correspondiente a los complejos monociclopentadienilo, en la que los dos sustituyentes se encuentran como fragmentos sililamino, y la correspondiente a los complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido], en la que los sustituyentes se encuentran como ligandos sililamido, se pasa de una situación en la que la densidad electrónica situada en el orbital p del átomo de nitrógeno únicamente compensa la deficiencia electrónica del átomo de silicio, a otra en la que dicha densidad electrónica es compartida tanto por el átomo de silicio como el centro metálico, **Figura 31**.

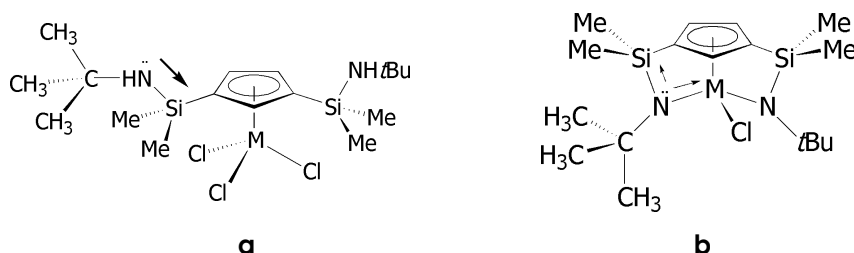


Figura 31. Situación **a**) El grupo amino cede densidad electrónica al átomo de silicio compensando así su deficiencia electrónica. Situación **b**) Esa misma densidad electrónica la reparte entre dos núcleos, el átomo de silicio y el centro metálico.

Lo comentado se encuentra de acuerdo con la variación observada en el desplazamiento químico para la resonancia correspondiente a los protones de grupo *t*-Bu, así como de las resonancias correspondientes a los átomos de *Cipso* tanto de grupo *t*-Bu, como de anillo ciclopentadienilo en el espectro de RMN- ^{13}C . En los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se observa un desplazamiento a campo bajo de las resonancias correspondientes a los sustituyentes *t*-Bu y a campo alto de la resonancia correspondiente a los átomos de *Cipso* que soportan las funciones sililo del anillo ciclopentadienilo **Tabla 23**.

El desplazamiento químico al que aparece, en RMN- ^1H , la resonancia correspondiente al grupo *t*-Bu de la función amido es independiente del ligando alquilo o cloro, así como del isómero (1,2) ó (1,3) del ligando coordinado al metal, pero depende del metal al que se coordina. Así, cuando el centro metálico es titanio, la resonancia del grupo *t*-Bu aparece a un valor de δ 1,40, mientras que cuando es zirconio, aparece a un valor de δ 1,30.

M	$[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$		$[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$	
Ti	7	RMN- ¹ H: δ C(CH ₃) ₃ : 0,94	14	RMN- ¹ H: δ C(CH ₃) ₃ : 1,42
		RMN- ¹³ C: δ C(CH ₃) ₃ : 49,8		RMN- ¹³ C: δ C(CH ₃) ₃ : 60,3
		RMN- ¹³ C: δ C ₅ H ₃ / <i>ipso</i> : 149,2		RMN- ¹³ C: δ C ₅ H ₃ / <i>ipso</i> : 120,3
Zr	6	RMN- ¹ H: δ C(CH ₃) ₃ : 1,08	16	RMN- ¹ H: δ C(CH ₃) ₃ : 1,30
		RMN- ¹³ C: δ C(CH ₃) ₃ : 49,6		RMN- ¹³ C: δ C(CH ₃) ₃ : 55,9
		RMN- ¹³ C: δ C ₅ H ₃ / <i>ipso</i> : 129,3		RMN- ¹³ C: δ C ₅ H ₃ / <i>ipso</i> : 118,9

Tabla 23. La formación del puente sililamido se pone de manifiesto en espectroscopía de RMN-¹H y ¹³C, en el desplazamiento observado de las resonancias correspondientes al grupo *t*-Bu.

Del mismo modo, el desplazamiento a campo bajo observado para el átomo de *Cipso* de grupo *t*-Bu cuando se forma el puente sililamido, es más acusado cuando el centro metálico es titanio ($\Delta\delta\cong 10,5$), que cuando es zirconio ($\Delta\delta\cong 6,3$). Esta observación experimental pone de manifiesto que la coordinación o cesión de densidad electrónica desde el átomo de nitrógeno a titanio tiene lugar de forma más efectiva que a zirconio, y se encuentra de acuerdo con una interacción ácido-base más efectiva entre un ácido duro y una base dura. Así, los orbitales menos difusos del titanio, que es un ácido más duro que el zirconio, dan lugar a un solapamiento más efectivo con los orbitales del átomo de nitrógeno, que es una base también dura.

La posición relativa (1,2) o (1,3) ocupada por los sustituyentes sililamido cuando el ligando ciclopentadienilo se coordina al metal, determina una coordinación diferente del anillo en uno u otro sistema, de modo que en el caso de los complejos (1,3) el anillo se coordina en un plano perpendicular y por tanto próximo a una coordinación η^5 , mientras que en el caso de los complejos (1,2) se propone una coordinación diferente a η^5 , pudiendo ser $\eta^2\eta^3$, **Figura 32**, lo que se manifiesta en las siguientes evidencias experimentales:

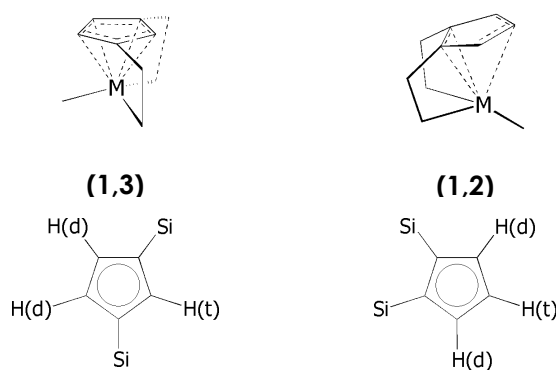


Figura 32. El ligando se coordina de forma diferente al metal en función de que lo haga como isómero (1,2) o como isómero (1,3).

- En los complejos en los que el ligando se coordina al centro metálico como isómero (1,2) la diferencia de desplazamiento químico entre las resonancias triplete y doblete es mayor que la correspondiente para complejos en los que el ligando se coordina como isómero (1,3). De este modo, en los sistemas en los que el ligando se coordina como isómero (1,3), todos los protones del anillo se encuentran igualmente apantallados o desapantallados, mientras que cuando lo hace como isómero (1,2), el desplazamiento químico de la resonancia triplete indica que el núcleo que la origina se encuentra menos apantallado que los núcleos correspondientes a la resonancia doblete.
- Por otra parte, el sistema de señales doblete-triplete correspondiente a los complejos en los que el ligando se coordina como isómero (1,2), aparece a campo más bajo que el correspondiente para sistemas en los que el ligando se coordina como isómero (1,3). Dicho desplazamiento es más acusado en la resonancia triplete del complejo (1,2), cuyo núcleo es el que pasa de ocupar una posición contigua a los puentes sililo en el complejo (1,3) a ocupar la posición más alejada respecto de dichos puentes en el complejo (1,2). Si se tiene en cuenta que la formación del puente sililamido determina un desplazamiento de la densidad electrónica π hacia los carbonos del anillo que soportan la función sililo, queda justificado que el núcleo correspondiente a la resonancia triplete, en el complejo (1,2), se vea fuertemente desapantallado, **Tabla 24**.

	[Ti](1,2)Cl	[Ti](1,3)Cl	$\Delta\delta(1)$	[Zr](1,2)Cl	[Zr](1,3)Cl	$\Delta\delta(1)$
	13	14		15	16	
$\delta(Ht)$	7,25	6,67	0,58	7,06	6,67	0,39
$\delta(Hd)$	6,97	6,71	0,26	6,79	6,62	0,17
$\Delta\delta(2)$	0,28	0,04	 	0,27	0,05	
	[Zr](1,2)Me	[Zr](1,3)Me	$\Delta\delta(1)$	[Zr](1,2)Et	[Zr](1,3)Et	$\Delta\delta(1)$
	24	20		26	22	
$\delta(Ht)$	7,17	6,58	0,59	7,13	6,59	0,54
$\delta(Hd)$	6,75	6,58	0,17	6,80	6,59	0,21
$\Delta\delta(2)$	0,42	0	 	0,33	0	
	[Zr](1,2)Pr	[Zr](1,3)Pr	$\Delta\delta(1)$			
	27	23				
$\delta(Ht)$	7,16	6,60	0,56			
$\delta(Hd)$	6,79	6,57	0,22			
$\Delta\delta(2)$	0,37	0,03	 			

Tabla 24. $\Delta\delta(1)=\Delta[\delta(Ht(1,2))-\delta(Ht(1,3))]$ ó $\Delta[\delta(Hd(1,2))-\delta(Hd(1,3))]$. $\Delta\delta(2)=\Delta[\delta(Ht(1,2))-\delta(Hd(1,2))]$ ó $\Delta[\delta(Ht(1,3))-\delta(Hd(1,3))]$. Los valores de desplazamiento químico se dan en ppm.

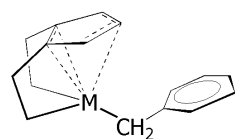
Los dos parámetros que permiten discernir entre los complejos en los que el ligando se coordina como isómero (1,2) respecto a cuando lo hace como isómero (1,3) son, por un lado, la constante de acoplamiento aparente observada en el sistema doblete-triplete correspondiente a los protones del anillo ciclopentadienilo (${}^4J_{\text{H-H}} \cong 2\text{Hz}$ en complejos (1,3) y ${}^3J_{\text{H-H}} \cong 2,9\text{Hz}$ en complejos (1,2)), y por otro, la diferencia de desplazamiento químico calculada para las resonancias doblete y triplete, que como regla general es marcadamente mayor en el caso de los complejos (1,2). La única excepción la presenta el complejo bencilo, para el que se observa que la mayor diferencia de desplazamiento químico corresponde al complejo (1,3).

En la **Tabla 25** se recogen los datos de desplazamiento químico correspondiente al sistema doblete-triplete para cada una de las especies $[\text{Zr}](1,2)\text{R}$ y $(1,3)$ $\text{R} = \text{Me, Bz, Et}$ y *n*-Pr, así como el valor calculado para la diferencia de desplazamientos químicos de las señales doblete y triplete en cada especie. En el caso del complejo $[\text{Zr}](1,2)\text{Bz}$ el desplazamiento químico correspondiente al triplete aparece a campo alto, respecto de aquellos complejos en los que el grupo alquilo es alifático, lo que se debe a la anisotropía que ejerce sobre él el anillo aromático del grupo bencilo.

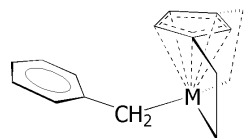
$[\text{Zr}](1,2)\text{R}$ R=	Me	Et	<i>n</i> -Pr	Bz
	24	26	27	25
C_5H_3 (t)	7,17	7,13	7,16	6,79
C_5H_3 (d)	6,75	6,80	6,79	6,72
$\Delta\delta$	0,42	0,33	0,37	0,07
$[\text{Zr}](1,3)\text{R}$ R=	Me	Et	<i>n</i> -Pr	Bz
	20	22	23	21
C_5H_3 (t)	6,58	6,59	6,60	6,53
C_5H_3 (d)	6,58	6,59	6,57	6,14
$\Delta\delta$	0,00	0,00	0,03	0,39

Tabla 25. Tabla comparativa de desplazamientos químicos correspondiente al sistema de señales doblete-triplete de las especies $[\text{Zr}]\text{R}$ (1,2) y (1,3) aisladas.

Lo mismo se observa para el complejo $[\text{Zr}](1,3)\text{Bz}$, sólo que es la resonancia doblete la que presenta un valor de desplazamiento químico anormalmente bajo respecto del observado en complejos en los que el grupo alquilo unido al metal es de naturaleza alifática, como consecuencia también del efecto anisotrópico que ejerce sobre él el anillo aromático del ligando bencilo, **Figura 33**.



El anillo del ligando bencilo apantalla al protón que aparece como triplete



El anillo del ligando bencilo apantalla a los protones que aparecen como doblete

Figura 33. Efecto anisotrópico que ejerce el anillo del ligando bencilo sobre los hidrógenos de Cp.

Este comportamiento indica que en ambos casos, el anillo aromático del ligando bencilo adopta una disposición plana y orientada hacia el anillo ciclopentadienilo, de modo que se minimizan las posibles repulsiones estéricas que pueden establecerse entre el anillo del grupo bencilo y los grupos *t*-Bu de los puentes sililamido o la densidad electrónica alojada en los orbitales p_z que participa en la interacción π entre los átomos de nitrógeno y el centro metálico. El hecho de que se vea afectado uno u otro núcleo se debe a la diferente posición relativa ocupada por los sustituyentes sililamido.

Esta observación experimental, en base a los datos de RMN- ^1H , se encuentra avalada por la estructura cristalina del complejo bencilo (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio, $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}\text{Bz}]$,¹¹¹ en la que se pone de manifiesto que la orientación que presenta el ligando bencilo es la misma que la propuesta para los complejos análogos de zirconio, $[\text{Zr}]\text{Bz}$ (1,3) y (1,2), en disolución.

○ **Estudio estructural de difracción de rayos X de los complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] 13, 14, 15, 20, 24 y 26**

Fue posible disponer de monocristales adecuados para la resolución de las estructuras cristalinas de los complejos ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **13**, **15**, **20**, **24** y **26**, a partir de la redisolución de una muestra de cada uno de ellos en pentano y posterior enfriamiento a -40°C . En el caso del derivado **14** se obtienen a partir de una disolución muy concentrada en tolueno a temperatura ambiente.

Las estructuras cristalinas se muestran en las Figuras 34-37, y los datos cristalográficos de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más significativos se recogen en las Tablas 26 y 27.

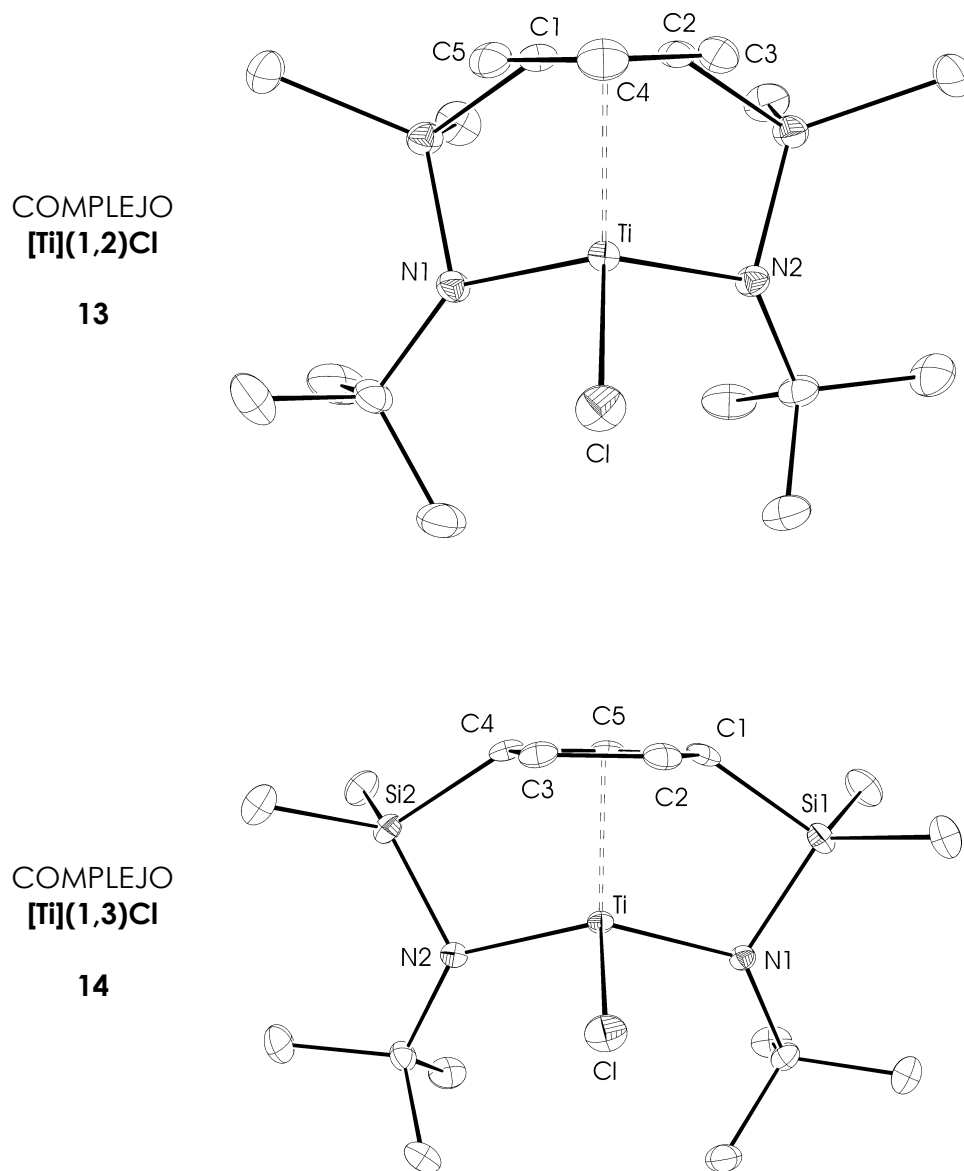
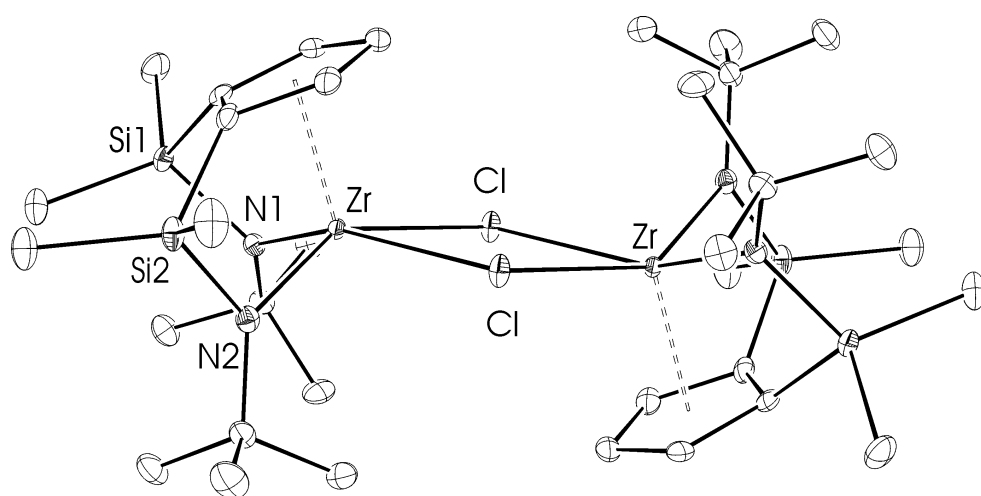
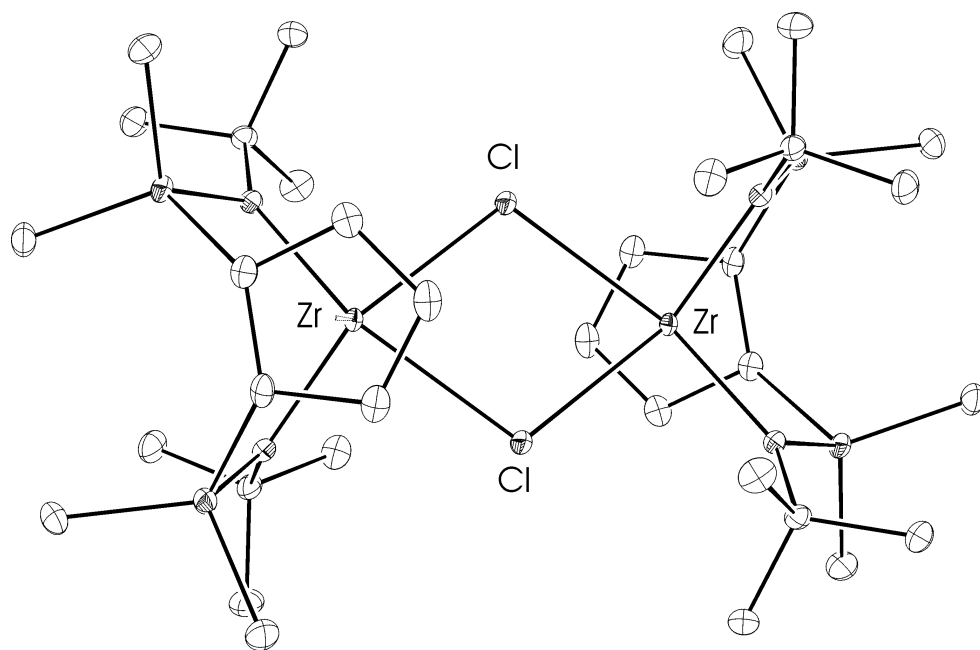


Figura 34. Diagrama ORTEP. Vista frontal de los complejos cloro di[*silil(terc-butil)amido*]-ciclopentadienilo de titanio **13** y **14**.



VISTA LATERAL



VISTA SUPERIOR

Figura 35. Diagrama ORTEP. Vistas lateral y superior del complejo cloro 1,2-di[silil(terc-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **15**.

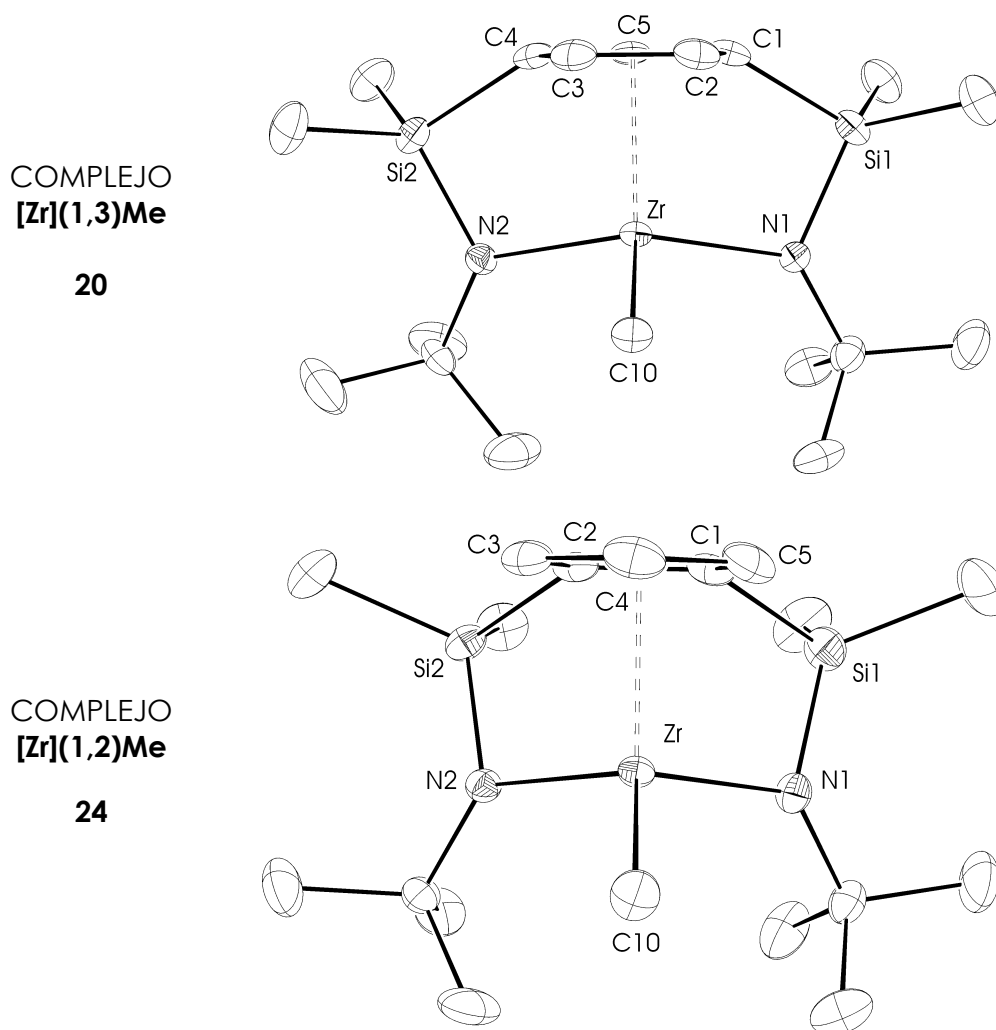


Figura 36. Diagrama ORTEP. Vista frontal de los complejos metilo di[*si*il(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **20** y **24**.

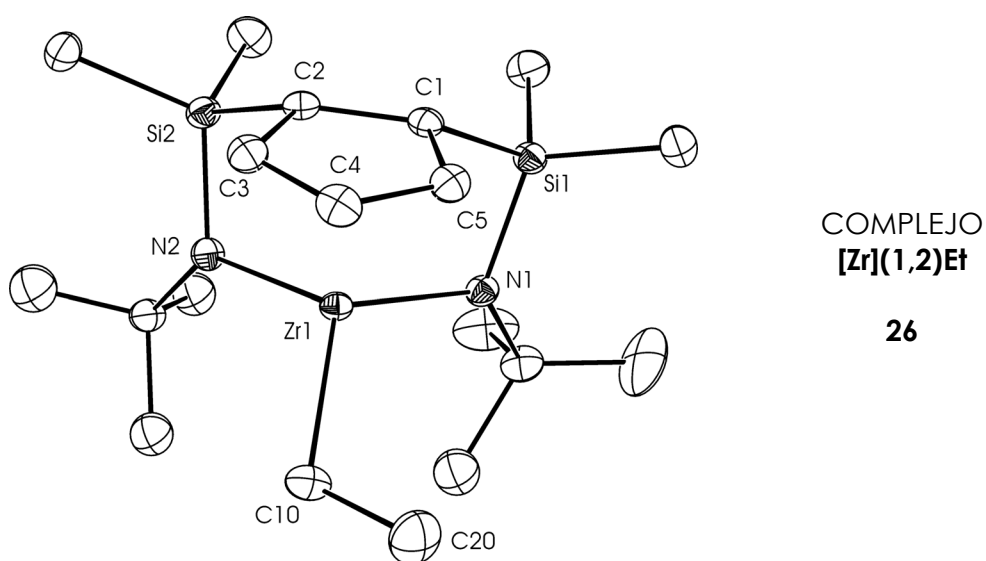
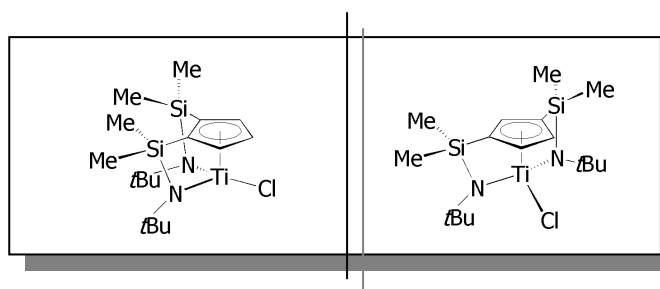
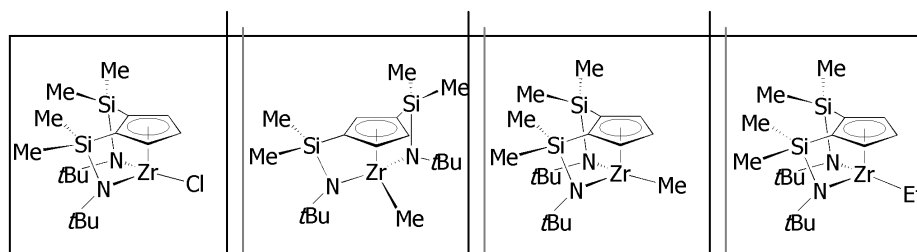


Figura 37. Diagrama ORTEP. Complejo etilo di[*si*il(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio **26**.



DISTANCIAS de enlace (Å)		
	13	14
C1-C2	1,450(4)	1,433(4)
C2-C3	1,430(4)	1,416(5)
C3-C4	1,387(4)	1,439(4)
C4-C5	1,387(4)	1,441(4)
C5-C1	1,435(4)	1,437(4)
Cg-Ti	2,0542	2,0238
Ti-C1	2,235(2)	2,360(3)
Ti-C2	2,283(2)	2,389(3)
Ti-C3	2,454(2)	2,384(3)
Ti-C4	2,531(3)	2,363(3)
Ti-C5	2,395(3)	2,315(3)
Ti-Cl1	2,2820(8)	2,3244(9)
Ti-N1	1,9421(18)	1,984(2)
Ti-N2	1,9585(18)	1,991(2)
ÁNGULOS de enlace (°)		
	13	14
Cg-Ti-N1	107,56(6)	105,21(8)
Cg-Ti-N2	105,64(6)	105,65(8)
Cg-Ti-Cl1	114,40(4)	114,08(4)
C1-Si1-N1	92,57(9)	92,77(11)
C2-Si2-N2	91,98(9)	93,20(12)
Si1-N1-C11	123,78(15)	122,1(2)
Si1-N1-Ti	101,06(8)	104,35(11)
Ti-N1-C11	135,01(15)	133,5(2)
Si2-N2-C21	122,91(15)	122,22(18)
Si2-N2-Ti	103,54(9)	104,42(12)
Ti-N2-C21	131,58(14)	133,36(18)
N1-Ti-N2	110,12(7)	126,27(10)

Tabla 26. Selección de distancias y ángulos de enlace más significativos de las especies **13** y **14**.



DISTANCIAS de enlace (Å)				
	15	20	24	26
C1-C2	1.463(4)	1.423(4)	1.447(3)	1.458(7)
C2-C3	1.419(4)	1.402(5)	1.427(4)	1.443(8)
C3-C4	1.389(4)	1.423(4)	1.401(4)	1400(9)
C4-C5	1.395(4)	1.428(4)	1.398(4)	1.405(9)
C5-C1	1.435(4)	1.429(4)	1.427(4)	1.443(8)
Cg-Zr	2.1898	2.1457	2.1942	2.209
Zr-C1	2.365(3)	2.451(3)	2.389(2)	2.427(5)
Zr-C2	2.431(3)	2.494(3)	2.391(2)	2.406(5)
Zr-C3	2.577(3)	2.502(3)	2.552(2)	2.554(7)
Zr-C4	2.628(3)	2.457(3)	2.639(3)	2.653(7)
Zr-C5	2.495(3)	2.407(3)	2.543(3)	2.564(6)
Zr-N1	2.118(2)	2.123(2)	2.104(2)	2.118(5)
Zr-N2	2.103(2)	2.112(2)	2.0993(19)	2.116(5)
Zr-X	2.6111(7)	2.318(3)	2.275(3)	2.294(6)
C10-C20				1.539(10)

ÁNGULOS de enlace (°)				
	15	20	24	26
Cg-Zr-N1	-	101,23(8)	101,33(6)	100,81(15)
Cg-Zr-N2	-	100,52(8)	100,68(6)	101,43(16)
Cg-Zr-X	-	110,90(8)	111,62(8)	111,67(18)
C1-Si1-N1	91,19(12)	95,51(12)	94,68(11)	94,7(2)
C2-Si2-N2	93,29(12)	94,82(14)	94,34(10)	95,1(2)
Si1-N1-C11	122,21(16)	124,49(19)	125,51(17)	126,4(4)
Si1-N1-Zr	101,25(12)	104,27(12)	103,46(11)	103,9(3)
Zr-N1-C11	136,50(17)	131,24(18)	130,20(16)	129,1(4)
Si2-N2-C21	126,76(17)	126,0(2)	128,45(16)	126,6(4)
Si2-N2-Zr	106,55(12)	104,91(12)	103,73(9)	102,6(2)
Zr-N2-C21	126,61(18)	129,0(2)	127,60(15)	130,6(4)
N1-Zr-N2	99,74(8)	131,31(10)	108,41(8)	108,12(18)

Tabla 27. Selección de distancias y ángulos de enlace más significativos de las especies **15**, **20**, **24** y **26**.

Las estructuras cristalinas de los complejos di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo que se describen a continuación, ponen de manifiesto la coordinación al centro metálico de un ligando ciclopentadienilo disustituido, en unos casos, como isómero (1,2), y en otros, como isómero (1,3). La única estructura cristalina descrita anteriormente de un complejo neutro, con el anillo ciclopentadienilo procedente de **1**, coordinado como quelato tridentado trianiónico a un mismo centro metálico, es la correspondiente al complejo de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2\text{Bz}]\}_2]^{111}$ en la que se pone de manifiesto la coordinación del ligando como isómero (1,3). Dicha disposición se observa generalmente en complejos con ligandos ciclopentadienilo disustituídos, y son escasos los ejemplos en los que el isómero del ligando coordinado al metal es el (1,2).

Todos los aspectos estructurales de este tipo de complejos quedan determinados por el isómero del ligando, (1,2) ó (1,3), coordinado al metal.

Los complejos **13**, **14**, **20**, **24** y **26**, son especies monómeras en las que el entorno del centro metálico es un pseudotetraedro, similar al observado para el derivado de titanio, $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2\text{Bz}]\}_2]^{111}$ mencionado anteriormente, y que se encuentra definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo, los dos átomos de nitrógeno de los puentes sililamido, y el ligando cloro (**13** y **14**) ó alquilo (**20**, **24** y **26**).

A diferencia de las especies cloro (1,2)- y (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio, **13** y **14**, en las que el enlace M-Cl se encuentra contenido en el plano de simetría de la molécula, el complejo cloro (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **15** es una especie dímera, cuyo centro metálico presenta un entorno de pirámide de base cuadrada, en la que los vértices del poliedro de coordinación se encuentran definidos por el centroide del anillo ciclopentadienilo, los dos átomos de nitrógeno de los puentes sililamido, y los átomos de cloro puente y terminal, encontrándose este último desplazado un ángulo de 36,5° respecto de la posición central.

En la **Tabla 28** se recogen los valores correspondientes a las distancias de enlace $C_{\text{anillo}}\text{-M}$ y $C_{\text{anillo}}\text{-}C_{\text{anillo}}$ más larga y más corta, así como su diferencia, para todos los complejos cloro y alquilo di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo. En los complejos **14** y **20** en los que el ligando se coordina como isómero (1,3) se observa homogeneidad en las distancias C-C del anillo, así como en las distancias $C_{\text{anillo}}\text{-M}$, lo que está de acuerdo con una coordinación del anillo próxima a η^5 , en la que éste se sitúa en un plano prácticamente perpendicular a la línea que une el centroide con el metal.

Por el contrario, en los derivados **13**, **15**, **24** y **26**, en los que el ligando ciclopentadienilo se coordina como isómero (1,2), tanto los valores encontrados para las distancias de enlace C-C del anillo, como las distancias $C_{\text{anillo}}\text{-M}$, indican que el anillo ciclopentadienilo coordinado como ligando pentahapto se encuentra marcadamente

distorsionado. Además, las distancias de enlace C-C más cortas del anillo, **15** [C3-C4: 1,389 Å y C4-C5: 1,395 Å]; **13** [C3-C4: 1,387 Å, C4-C5: 1,387 Å]; **24** [C3-C4: 1,401 Å, C4-C5: 1,398 Å]; **26** [C3-C4: 1,400 Å, C4-C5: 1,405 Å], se corresponden con las de aquellos enlaces en los que participa el átomo de C que se sitúa opuesto al enlace C-C en el que, a su vez, ambos átomos soportan el sustituyente que da lugar a los puentes sililamido, e indican un importante carácter de enlace doble. Ésta observación podría sugerir que la coordinación del anillo al metal tiene un cierto carácter $\eta^2\eta^3$.

Complejo		(C-M) _{larga} /(C-M) _{corta}	Δ (C-M)	(C-C) _{larga} -(C-C) _{corta}	Δ (C-C)
[Ti](1,3)Bz		2,388/2,291	0,097	1,424/1,407	0,017
[Ti](1,3)Cl	14	2,389/2,315	0,074	1,441/1,416	0,025
[Zr](1,3)Me	20	2,502/2,407	0,095	1,423/1,402	0,021
[Zr](1,2)Me	24	2,639/2,389	0,250	1,447/1,398	0,049
[Zr](1,2)Et	26	2,653/2,406	0,247	1,458/1,400	0,058
[Zr](1,2)Cl	15	2,628/2,365	0,263	1,463/1,389	0,074
[Ti](1,2)Cl	13	2,531/2,283	0,248	1,450/1,387	0,063

Tabla 28. Distancias más larga y más corta de enlaces C-M y C-C y diferencias calculadas.

La distancia Cg-M es ligeramente inferior en el caso de aquellos complejos en los que el isómero del ligando coordinado al metal es el (1,3), lo que determina que las distancias M-N y M-X (X=cloro o alquilo), sean a su vez más largas que las observadas para los complejos en los que el isómero coordinado al metal es el (1,2). La interacción M-N es, por tanto, más efectiva o lo que es lo mismo, la contribución de enlace π es mayor, cuando el isómero del ligando coordinado es el (1,2).

Si se establece una comparación de las distancias M-N observadas en los complejos di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo respecto de las descritas para complejos *ansa*-ciclopentadienilamido, se observa que son más largas en estos últimos, ya que, como cabe esperar, la contribución de enlace $p\pi-d\pi$ es más importante en el caso de los complejos en los que se establece un solo puente amido, ya que en ese caso sólo hay un átomo de nitrógeno coordinado al metal.

La esfera de coordinación del centro metálico es más cerrada cuando el ligando ciclopentadienilo se coordina al metal como isómero (1,3) siendo los ángulos de enlace N1-M-N2 más cerrados que cuando lo hace como isómero (1,2) **14** [N1-Ti-N2 : 126,27°]; **13** [N1-Ti-N2 : 110,12°]; **15** [N1-Zr-N2 : 99,74°]; **24** [N1-Zr-N2 : 108,41°]; **20** [N1-Zr-N2 : 131,31°]; **26** [N1-Zr-N2 : 108,12°], constituyendo un factor estructural a tener en cuenta

para la justificación de la diferente reactividad observada en las reacciones de inserción que se describen más adelante.

El entorno de los átomos de N del puente sililamido, es, en todos los casos, trigonal plano, siendo la suma de los ángulos de enlace de su entorno cercana a 360° **14** [N1(359,95°), N2(360°)]; **13** [N1(359,85°), N2(358,03°)]; **15** [N1(359,96°), N2(359,92°)]; **24** [N1(359,17°), N2(359,78°)]; **20** [N1(360°), N2(359,91°)]; **26** [N1(359,4°), N2(359,8°)]. Resulta, por tanto, evidente, que dichos átomos adoptan una hibridación sp^2 y que su coordinación al metal tiene una marcada contribución de enlace $p\pi-d\pi$.

I. 6. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073.
- 2 Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163-176.
- 3 Long, W. P.; Breslow, D. S. *Liebigs. Ann. Chem.* **1975**, 463-469.
- 4 Andersen, A. A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630-642.
- 5 Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- 6 Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Wodt, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390-392.
- 7 Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011-1012.
- 8 Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- 9 Schutenhaus, H.; Brintzinger, H. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 777-778.
- 10 Smith, J. A.; Vonseyerl, J.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *173*, 175-185.
- 11 Smith, J. A.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 159-167.
- 12 Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- 13 Wild, F.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63-67.
- 14 Wochner, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 69-77.
- 15 Burger, P.; Hortmann, K.; Diebold, J.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 9-27.
- 16 Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- 17 Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566-1577.
- 18 Bunel, E.; Burger, B. J.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 976-978.
- 19 Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, G. F.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S. Y. *Eur. Pat. Appl. 0 416 815 A2, Dow*, **1991** (Chem. Abstr. **1991**, 115, 93163).
- 20 Canich, J. A. M. *Eur. Pat. Appl. 0 420 463 A1, Exxon*, **1991** (Chem. Abstr. 1991, 115, 184145).
- 21 Kleinschmidt, R.; Griebenow, Y.; Fink, G. *J. Mol. Cat. A: Chem* **2000**, *157*, 83.

- 22 Razavi, A.; Bellia, V.; Brauwer, Y. D.; Hortmann, K.; Lambrecht, M.; Miserque, O.; Peters, L.; Belle, S. V. *In Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization*. Kaminsky, W. Ed.; Springer: Berlín, **1999**.
- 23 Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 267,
- 24 Razavi, A. (Fina) Eur. Pat. Appl. 1 083 188, **2001**.
- 25 Razavi, A. (Fina) Int. Pat. Appl. WO 98/02469, **1998**.
- 26 Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A.; Priermeier, T.; Mashima, K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 291-295.
- 27 Yataoka, Y.; Nakagawa, Y.; Shibahara, A.; Yamagata, T.; Mashima, K.; Tani, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 2095.
- 28 van der Herde, J. R.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 79.
- 29 Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4905-4911.
- 30 Flores, J. C.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1994**, *13*, 4140-4142.
- 31 Carpenetti, D. W.; Kloppenburg, L.; Kupec, J. T.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- 32 Spence, R. E.; Piers, W. E. *Organometallics* **1995**, *14*, 4617-4624.
- 33 Weiss, T.; Becke, S.; Sachse, H.; Rheinbald, G.; Lang, H. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 159-162.
- 34 Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169-181.
- 35 Alt, H. G.; Föttinger, K.; Milius, W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30.
- 36 Royo, B.; Royo, P.; Cadenas, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 293.
- 37 Larkin, S. A.; Golden, J. T.; Shapiro, P. J.; Yap, G. P. A.; Foo, D. M. J.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2393.
- 38 Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 5577-5585.
- 39 Leung, W.-P.; Song, F.-Q.; Zhou, Z.-Y.; Xue, F.; Mak, T. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 232-241.
- 40 Dahlmann, M.; Schottek, J.; Fröhlich, R.; Kunz, D., Nissinen, M.; Erker, G.; Fink, G.; Kleinschmidt, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1881.
- 41 McKnight, A. L.; Masood, M. A.; Waymouth, R. M.; Straus, D. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 2879.
- 42 Tardiff, O.; Hou, Z.; Nishiura, M.; Koizumi, T.-a.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4565-4573.
- 43 Witte, P. T.; Meetsma, A.; Hessen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10561-10562.
- 44 Hughes, A. K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945.

- 45 Antonelli, D. M.; Green, M. L. H.; Mountford, P. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, C4.
- 46 van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4084-4089.
- 47 Kunz, M.; Erker, G.; Döring, S.; Bredeau, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 1031-1041.
- 48 Könemann, M.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Würthwein E.-U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11155-11164.
- 49 Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181-6182.
- 50 Ishiyama, T.; Mizuta, T.; Miyoshi, K.; Nazakawa, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1096-1105.
- 51 Gómez-Ruiz, S.; Hocher, T.; Prashar, S.; Hey-Hawkins, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 2061.
- 52 Hocher, T.; Blaurock, S.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1174.
- 53 Trouvé, G.; Laske, D. A.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 255.
- 54 Christie, S. D. R.; Man, K. W.; Whitby, R. J.; Slawin, A. M. Z. *Organometallics* **1999**, *18*, 348-359.
- 55 Gielens, E. E. C. G.; Tiesnitsch, J. Y.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 1652-1654.
- 56 Zhang, Y.; Mu, Y.; Lü, C.; Li, G.; Xu, J.; Zhang, Y.; Zhu, D.; Feng, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 540-546.
- 57 Rieger, B. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C17.
- 58 Fedushkin, I. L. *Organometallics* **2000**, *19*, 4066-4076.
- 59 van der Zeijden, A. A. H.; Mattheis, C.; Fröhlich, R. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *460*, C54.
- 60 Fryzuk, M. D.; Jafarpour, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4050-4058.
- 61 Atherton, M. J.; Fawcett, J.; Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Karaçar, A.; Russell, D. R.; Saunders, G. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 191.
- 62 Barthel-Rosa, L. P.; Catalano, V. J.; Nelson, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1629.
- 63 Barthel-Rosa, L. P.; Catalano, V. J.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3924-3934.
- 64 Bellabarba, R. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Saunders, G. C. *Organometallics* **2002**, *21*, 5726-5737.

- 65 du Plooy, K. E.; Moll, U.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Okuda, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131.
- 66 Ramos, C.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *7*, 3962-3970.
- 67 Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zaworotko, M. J.; Young, V. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 2720.
- 68 Okuda, J.; Eberle, T.; Spaniol, T. P.; Piquet-Fauré, V. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127-137.
- 69 Jimenez, G.; Royo, P.; Cuenca, T. *Organometallics* **2002**, *21*, 2189-2195.
- 70 Park, J. T.; Yoon, S. C.; Bae, B.-J.; Seo, W. S.; Suh, I.-H.; Han, T. K.; Park, J. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 1269-1276.
- 71 Ioku, A.; Hasan, T.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Makromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 748.
- 72 Mu, Y.; Piers, W. E.; MacGillivray, D. C.; Zarowotko M. J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 1.
- 73 Doufou, P.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 213-219.
- 74 Seo, W. S.; Cho, Y. J.; Yoon, S. C.; Park, J. T.; Park, Y. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 79-84.
- 75 Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495.
- 76 Rozell, J. M.; Jones, P. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 2206-2210.
- 77 Jutzi, P. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996.
- 78 Cano, J. *Tesis Doctoral* **2002**. Universidad de Alcalá.
- 79 Ustyniuk, Y. A.; Kisin, A. V.; Pribytkova, J. M.; Zarkin, A. A.; Antonova, N. D. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 47.
- 80 Winter, C. H.; Zhou, X. X.; Dobbs, D. A.; Heeg, M. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 210-214.
- 81 Fryzuk, M. D.; Mao, S. S. H.; Duval, P. B.; Rettig, S. J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 11-23.
- 82 Fryzuk, M. D.; Jafarpour, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4050-4058.
- 83 Fryzuk, M. D.; Duval, P. B.; Patrick, B. O.; Rettig, S. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1608-1613.
- 84 Amor, J. I.; Cuenca, T.; Galakov, M.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 127-131.
- 85 Paisner, S. N.; Lavoie, G. G.; Bergman, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 253-275.
- 86 Jibril, I.; Abu-Orabi, S.; Klaib, S. A.; Imhof, W.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 253.
- 87 Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zarowotko, M. J. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1696-1703.

- 88 Okuda, J.; Verch, S.; Sturmer, R.; Spaniol, T. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55-67.
- 89 Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640.
- 90 Park, J. T.; Woo, B. W.; Yoon, S. C.; Shim, S. C. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 29-32.
- 91 Bredeau, S.; Altenhoff, G.; Kunz, K.; Döring, S.; Grimme, S.; Kehr, G.; Erker, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 1836-1844.
- 92 Amor, F.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245-248.
- 93 Luinstra, G. A.; Teuben, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1470-1471.
- 94 Noh, S. K.; Lee, J.; Lee, D. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 53-60.
- 95 Balboni, D.; Camurati, I.; Prini, G.; Resconi, L.; Galli, S.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6588-6597.
- 96 Resconi, L.; Camurati, I.; Grandini, C.; Rinaldi, M.; Mascellani, N.; Traverso, O. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 5-26.
- 97 Grandini, C.; Camurati, I.; Guidotti, S.; Mascellani, N.; Resconi, L.; Nifant'ev, I. E.; Kashulin, I. A.; Ivchenko, P. V. *Organometallics* **2004**, *23*, 344-360.
- 98 Turner, L. E.; Thorn, M. G.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Chem. Commun.* **2003**, 1034-1035.
- 99 Chen, Y. X.; Fu, P. F.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963.
- 100 Trouvé, G.; Laske, D. A.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 255-262.
- 101 Eisch, J. J.; Owuor, F. A.; Otieno, P. O. *Organometallics* **2001**, *20*, 4132-4134.
- 102 Chandra, G.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 1940.
- 103 Hughes, A. K.; Marsh, S. M. B.; Howard, J. A. K.; Ford, P. S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 195-198.
- 104 Sinnema, P. J.; van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 4245.
- 105 Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 177-185.
- 106 Vázquez, A. B.; Royo, P.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155-164.
- 107 Flores, J. C.; Ready, T. E.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 11.
- 108 Nifant'ev, I. E.; Borzov, M. V.; Churakov, A. V.; Mkoyan, S. G.; Atovmyan, L. O. *Organometallics* **1992**, *11*, 3942.

- 109 Huang, J.; Feng, Z.; Wang, H.; Qian, Y.; Sun, J.; Xu, Y.; Chen, W.; Zheng, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 187.
- 110 Okuda, J.; Verch, S.; Spaniol, T. P.; Stuermer, R. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 9, 1429-1431.
- 111 Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474.
- 112 Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074-3083.
- 113 Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- 114 Química Orgánica, Ed. OMEGA **1990**, Volhart p.995 p. 1167.
- 115 Evans, W. J.; Boyle, T. J.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1992**, *11*, 3903-3907.
- 116 Jutzi, P.; Leffers, W.; Hampel, B.; Pohl, S.; Saak, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 583-584.
- 117 Chen, H.; Jutzi, P.; Leffers, W.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 1282-1286.
- 118 Aoyagi, W.; Shearer, H. M. M.; Wade, K.; Whitehead, G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 21-31.
- 119 Jordan, V.; Behrens, U.; Olbrich, F.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 81.
- 120 Dinnebier, R. E.; Behrens, U.; Olbrich, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.
- 121 Kunz, K.; Pflug, J.; Bertuleit, A.; Fröhlich, R.; Wegelius, E.; Erker, G.; Würthmeier, E.; U. *Organometallics* **2000**, *19*, 4208-4216.
- 122 Jiménez, G.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B.; Coles, S. J.; Bochmann, M. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1663.
- 123 Jiménez, G.; Thornton-Pett, M.; Bouwkamp, M.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Bochmann, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2358.
- 124 Cano, A. M.; Cano, J.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 1.
- 125 Lappert, M. F.; Singh, A.; Engelhardt, L. M.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 271-278.
- 126 Jutzi, P.; Schluter, E.; Kruger, C.; Pohl, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 994-994.
- 127 Jutzi, P.; Leffers, W.; Hampel, B.; Pohl, S.; Saak, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 583-584.
- 128 Rabe, G.; Roesky, H. W.; Stalke, D.; Pauer, F.; Sheldrick, G. M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11-19.

- 129 Lorberth, J.; Shin, S. H.; Wocadlo, S.; Massa, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 735-736.
- 130 Daniele, S.; Drost, C.; Gehrhus, B.; Hawkins, S. M.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Merle, P. G.; Bott, S. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3179-3188.
- 131 Hellmann, K. W.; Bergner, A.; Gade, L. H.; Scowen, I. J.; McPartlin, M. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 156-164.
- 132 Carey, D. T.; Mair, F. S.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E.; Woods, R. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3464-3471.
- 133 Gade, L. H.; Becker, C.; Lauher, J. W. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2308-2314.
- 134 Bohme, U.; Thiele, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 39-41.
- 135 Lewkebandara, T. S.; Sheridan, P. H.; Heeg, M. J.; Rheingold, A. L.; Winter, C. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5879-5889.
- 136 Wöhrle, T.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 45-50.
- 137 Alvaro, L. M.; Cuenca, T.; Flores, J. C., Royo, P.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3301-3306.
- 138 Cano, A.; Cuenca, T.; Rodríguez, G.; Royo, P.; Cardin, C.; Wilcock, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 51-57.
- 139 Engelhardt, L. M.; Papasergio, R. I.; Raston, C. L.; White, A. H. *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
- 140 Kirschbaum, K.; Giolando, D. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 2216.
- 141 Sassmannshausen, J.; Powell, A. K.; Anson, C. E.; Wocadlo, S.; Bochmann, M. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 84.
- 142 Flores, J. C.; Zhou, X.-X.; Dobbs, D. A.; Heeg, M. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 210.
- 143 Pevec, A. *Acta Chim. Slov.* **2003**, *50*, 199.
- 144 Evans, W. J.; Giarikos, D. G.; Ziller, J. W. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 200.
- 145 Alcock, N. W.; Toogood, G. E.; Wallbridge, M. G. H. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 598.
- 146 Hart, S. L.; Duncalf, D. J.; Hastings, J. J.; McCamley, A.; Taylor, P. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2843.
- 147 Flores, J. C.; Wood, J. S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 4944.
- 148 Lee, B. Y.; Han, J. W.; Seo, H.; Lee, I. S.; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 233.
- 149 Erben, M.; Cisarova, I.; Vinklarek, Holecek, J. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep Online* **2004**, *60*, m1120.

- 150 Krut'ko, D. P.; Borzov, M. V.; Veksler, E. N.; Churakov, A. V.; Mach, K. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2885.
- 151 Enders, M.; Rudolph, R.; Pritzkow, H. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 459.
- 152 Enders, M.; Rudolph, R.; Pritzkow, H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 251.
- 153 Thewalt, U.; Wohrle, T. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1993**, *48*, 603-607.
- 154 Olthof, G. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 367.
- 155 Yu, P.; Murphy, E. F.; Roesky, H. W.; Lubini, P.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 313.
- 156 Troyanov, S. I.; Antropiusova, H.; Mach, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 49.
- 157 Cano, A.; Cuenca, T.; Galakhov, M.; Rodríguez, G. M.; Royo, P.; Cardin, C. J.; Convery, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 17.
- 158 Ho, J.; Stephan, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4595.
- 159 Wielstra, Y.; Gambarotta, S.; Spek, A. L.; Smeets, W. J. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 2142.
- 160 Guggenberger, L. J.; Tebbe, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4137.
- 161 Varga, V.; Mach, K.; Polasek, M.; Sedmera, P.; Hiller, J.; Thewalt, U.; Troyanov, S. I. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 241-251.
- 162 Hawrelak, E. J.; Deck, P. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 9-11.
- 163 Sebastián, A. *Tesis Doctoral* **2004**. Universidad de Alcalá.

PARTE II

REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS METIL

DI[SILIL(*terc*-BUTIL)AMIDO]-CICLOPENTADIENIL

TITANIO 17 Y ZIRCONIO 20 Y 24:

II.1- REACCIONES DE INSERCIÓN DE SUSTRATOS

INSATURADOS: CN(2,6-Me₂C₆H₃), CN \dagger -Bu y Ph₂CO

II.2- REACCIONES DE FORMACIÓN DE

ESPECIES CATIONICAS

II.1- REACCIONES DE INSERCIÓN DE SUSTRATOS

INSATURADOS: $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, $\text{CN}^t\text{-Bu}$ y Ph_2CO

II. 1. 1. INTRODUCCIÓN

La inserción de reactivos insaturados en enlaces principalmente M-C de complejos de metales de transición, constituye una de las reacciones químicas más importantes debido a su implicación en métodos de síntesis orgánica y organometálica, así como por su participación en procesos de catálisis homogénea (carbonilación, hidroformilación, homologación, síntesis de Fischer-Tropsch...).

El mecanismo de reacción aceptado consiste en la coordinación del isocianuro o CO al centro metálico seguida de la migración del ligando (ya sea alquilo, amido, sililo...) que se sitúa en posición relativa cis respecto del reactivo insaturado, **Figura 1**.

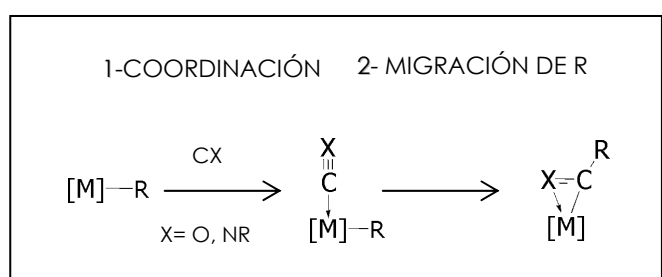


Figura 1. Mecanismo de inserción de CNR ó CO.

Entre la gran diversidad de sustratos, la inserción de isocianuros ha sido objeto de un número extenso de estudios. La molécula de CNR es isoelectrónica con la de CO. En su coordinación al centro metálico se comporta como un ligando más dador- σ y menos aceptor- π ,^{1,2} lo que facilita las reacciones de inserción en las que participa.

La inserción de CO en enlaces M-R y M-N genera especies acilo y carbamoilo, y de forma análoga, la inserción de CNR produce especies iminoacilo e iminocarbamoilo. Estas especies, acilo/iminoacilo y carbamoilo/iminocarbamoilo, respectivamente, presentan un comportamiento químico análogo. Las características electrónicas y estéricas del ligando isocianuro se pueden modular por modificación de la naturaleza del sustituyente alquilo. Además, los derivados iminoacilo presentan una mayor estabilidad que sus análogos acilo frente a procesos de desinserción, que, en el caso de los primeros han sido escasamente descritos en bibliografía.^{3,4,5,6} Por estas razones, los estudios de inserción en los que participan ligandos isocianuro, como modelos que complementan el estudio de las reacciones de inserción de CO, han sido extensamente utilizados para determinar la importancia de los efectos estéricos y electrónicos en la reactividad de estas especies.

○ **Modos de coordinación del ligando iminoacilo**

Los ligandos acilo e iminoacilo **se pueden coordinar al metal de dos formas diferentes**: 1) adoptando un modo de coordinación η^1 en el que el ligando se une al metal a través del átomo de C, ó 2) adoptando un modo de coordinación η^2 en el que el ligando se une a través de los átomos de C y O ó N, **Figura 2**.

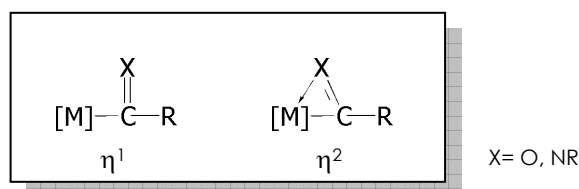


Figura 2. Modos de coordinación de ligandos acilo e iminoacilo.

La coordinación η^1 o η^2 depende del grado de saturación electrónica del metal. La coordinación adoptada es η^2 en sistemas en los que el centro metálico es electrónicamente deficiente, mientras que el modo η^1 se encuentra favorecido en sistemas en los que el centro metálico presenta en su entorno ligandos π -dadores.^{7,8} Éste último se observa también en ejemplos más concretos de complejos en los que el modo coordinación η^1 viene determinado por factores estructurales.⁴ La menor estabilidad del modo de coordinación η^1 , que se debe a la presencia de una vacante de coordinación en especies electrónicamente insaturadas, favorece procesos de desinserción en los que se regenera el complejo de partida.^{4,5}

Adicionalmente, en **complejos *ansa*-diciclopentadienilo** y ***ansa*-ciclopentadienilsililamido** con ligandos iminoacilo o acilo, presentes en la esfera de coordinación del centro metálico, se describen dos posibles **disposiciones: *endo* o *exo*** en función de que el heteroátomo se encuentre coordinado al orbital disponible del centro metálico que ocupa una posición central o lateral, respectivamente, **Figura 3**.

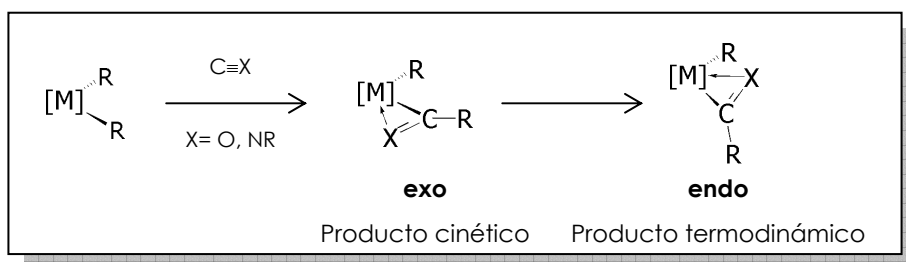


Figura 3. Disposiciones *exo* y *endo* en sistemas $\text{Cp}_2\text{MR}\{\text{CR}=\text{NR}'\}$ y $\text{CpNMR}\{\text{CR}=\text{NR}\}$.

Sólo en aquellos complejos metalacíclicos *ansa*-diciclopentadienilo en los que no es posible la conversión del producto de control cinético (disposición *exo*) en el correspondiente producto de control termodinámico (disposición *endo*), y debido a factores estructurales, el ligando iminoacilo adopta una disposición *exo*.^{9,10}

○ **Reactividad de los complejos iminoacilo ó acilo $[M]-C(R)=X$, $X=O, NR'$**

La **reactividad exhibida por las especies iminoacilo o acilo** es atribuida a la descripción de la estructura electrónica, correspondiente al estado de transición de las mismas, bien como sistemas amido(alcoxo)carbeno, bien como una estructura en las que el átomo de *Cipso* $M-\{C(R)=NR'\}$ presenta carácter carbocatiónico, **Figura 4**.

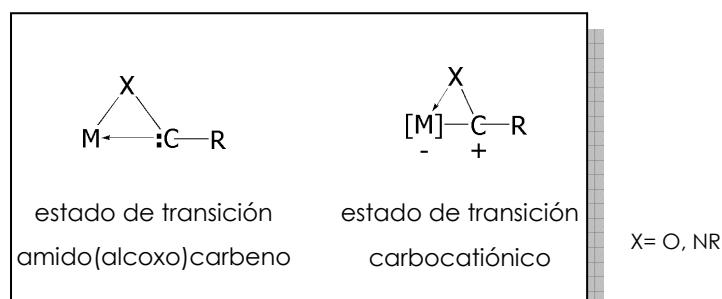


Figura 4. Formulación del estado de transición correspondiente a los sistemas iminoacilo y acilo como especies amido(alcoxo)carbeno o especies en las que el átomo de *Cipso* presenta un carácter carbenoide.

Así, la descripción del estado de transición como sistema alcoxo(amido)carbeno permite justificar las reacciones de acoplamiento, entre las que se encuentra la formación de ceteniminas. Este comportamiento fue observado inicialmente en los procesos de carbonilación de los complejos $Cp_2^*Th(Cl)(\eta^2-COCH_2tBu)Cl$,^{11,12,13} $Cp_2^*ThCl(Si^iBuPh_2)$,¹⁴ y $Cp_2Lu(\eta^2-COtBu)$,¹⁵ y en el tratamiento de la especie $Cp_2^*Th(\eta^2-COCH_2tBu)Cl$ ¹⁶ con isocianuro $CN(2,6-Me_2C_6H_3)$, **Figura 5**.

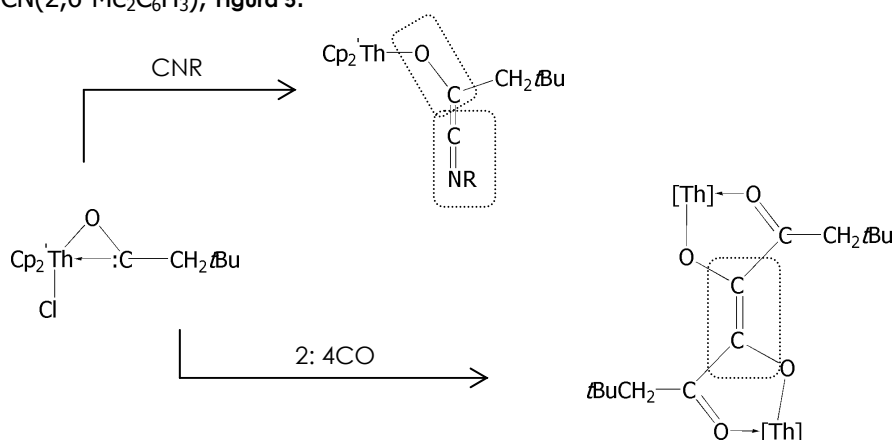


Figura 5. Primeros complejos en los que se pone de manifiesto el carácter alcoxocarbeno en sistemas acilo.

Adicionalmente, la formación de ceteniminas ha sido observada en las reacciones de complejos de elementos de los grupos 4^{17,18} y 5^{19,20} con isocianuro. En estos casos, dicho comportamiento parece venir determinado por factores estéricos que hacen que el entorno del centro metálico se encuentre congestionado, **Figura 6**.

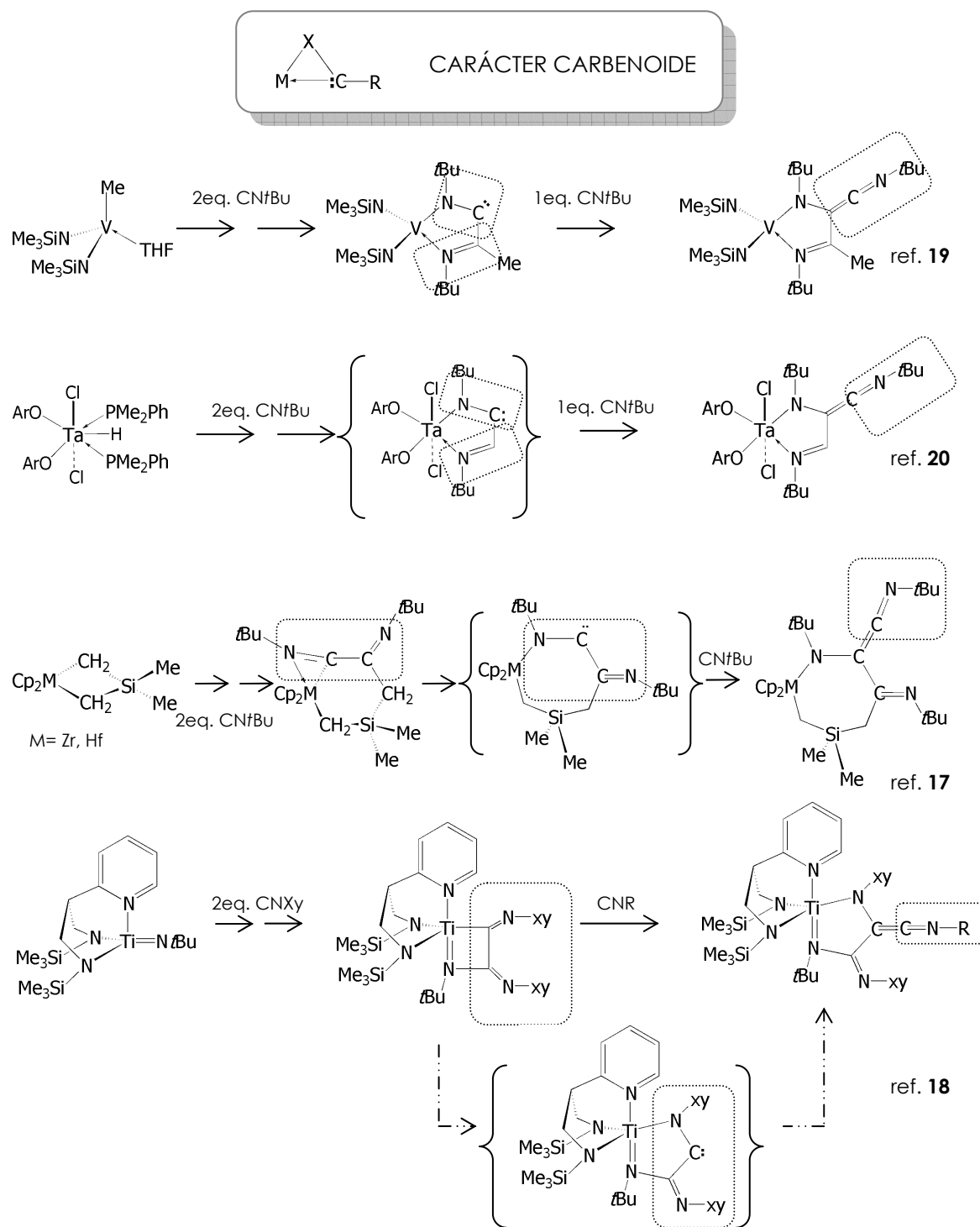


Figura 6. Formación de "ceteniminas".

Por otro lado, la descripción del estado de transición de los sistemas iminoacilo o acilo en el que el átomo de *Cipso* presenta un carácter carbocatiónico, se encuentra avalada por los estudios teóricos realizados por Hoffmann y colaboradores, que ponen de manifiesto en el diagrama de orbitales moleculares, la presencia de un orbital aceptor LUMO de baja energía.²¹

El carácter electrófilo del átomo de *Cipso* del ligando iminoacilo(acilo), $M-\{C(R)=NR\}$ ($M-\{C(R)=O\}$), lo convierte en un centro susceptible de ataque nucleófilo. Dicho carácter permite justificar transformaciones tales como; la inserción múltiple de isocianuro, las reacciones con bases de Lewis que presentan un átomo de N^{2-} o $P^{23,24}$ dador y los procesos de migración 1,2 de H ,²⁵ Si ,^{9,26,27,28} R ,^{10,29,26,30} ó N .³¹

La **reacción de los derivados iminoacilo con isocianuro** da lugar a procesos de inserción múltiple en un mismo enlace M-L ($L = R, N, H$ y Si), que conducen a la formación de ligandos poliimino en el entorno del metal. Este comportamiento no es muy común y lo exhiben ejemplos concretos de complejos de elementos del grupo 4 (Ti ,^{5,31} Zr ,⁹ y Hf ¹⁰), de Ta ,³² Fe ,^{33,34,35,36} Mn ,³⁷ V ,³⁸ Ni ^{39,40} y Pd ,^{41,42,43} en los que se observa la inserción de un número discreto de moléculas de isocianuro, **Figura 7**.

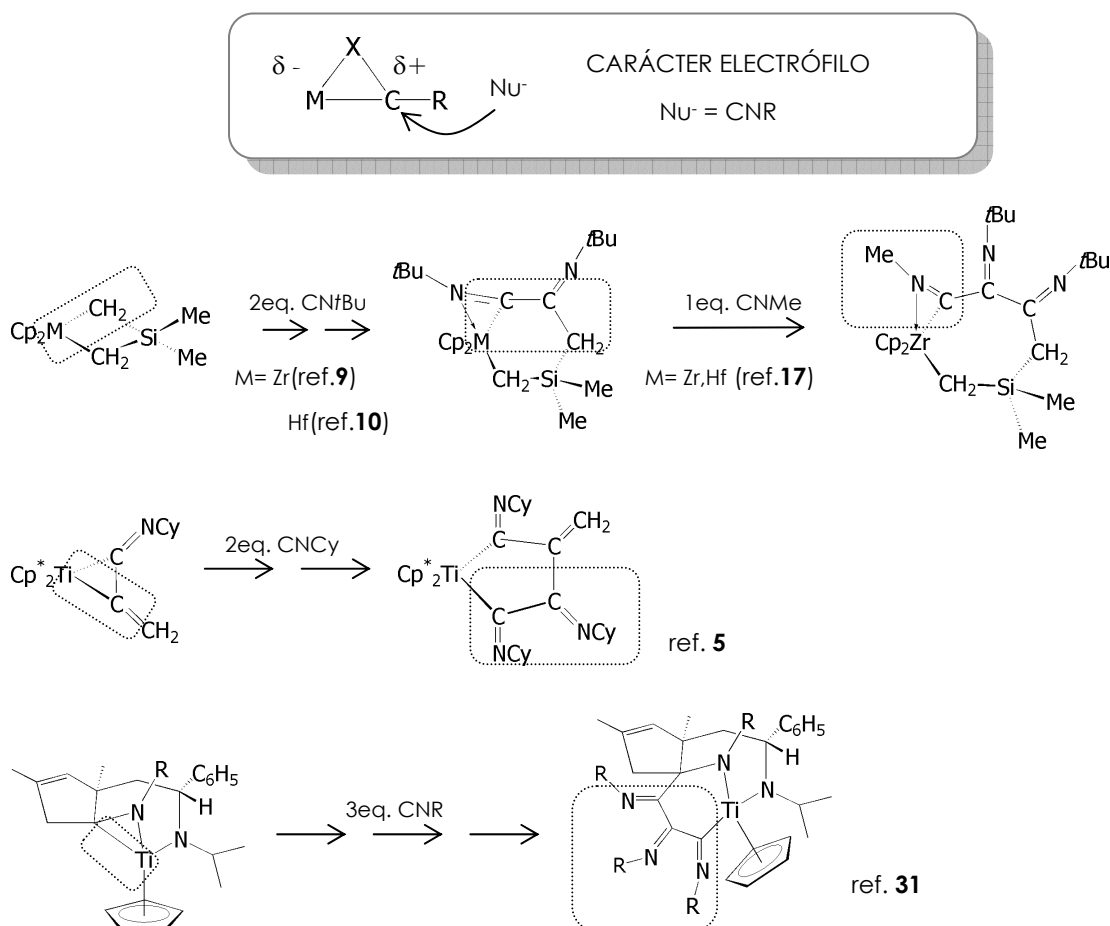


Figura 7. Productos de doble y triple inserción.

Adicionalmente, se ha observado que complejos de Pd,⁴⁴ tras un proceso de inserción múltiple, conducen a la formación de heterobisoclos o derivados pirrólicos. Complejos de Pd,⁴⁵ enantioméricamente puros, inducen la oligomerización enantioselectiva de 1,2-diisocianuros aromáticos. Derivados alilníquel^{46,47} son activos en la polimerización de isocianuros alifáticos, y las especies ciclopentadienilvinilníquel⁴⁸ son activas en la polimerización de isocianuros aromáticos sustituidos en posición meta o para, mientras que el complejo de rodio [RhR(COD)(PPh₃)]⁴⁹ es activo en la polimerización de isocianuros aromáticos que presentan sustituyentes voluminosos en posición orto.

Los procesos de **migración intramolecular 1,2** de hidruro, sililo, alquilo o iminoacilo también ponen de manifiesto el carácter electrófilo del *Cipso* del ligando iminoacilo. En la **Figura 8** se muestran algunos de los ejemplos descritos en la bibliografía.

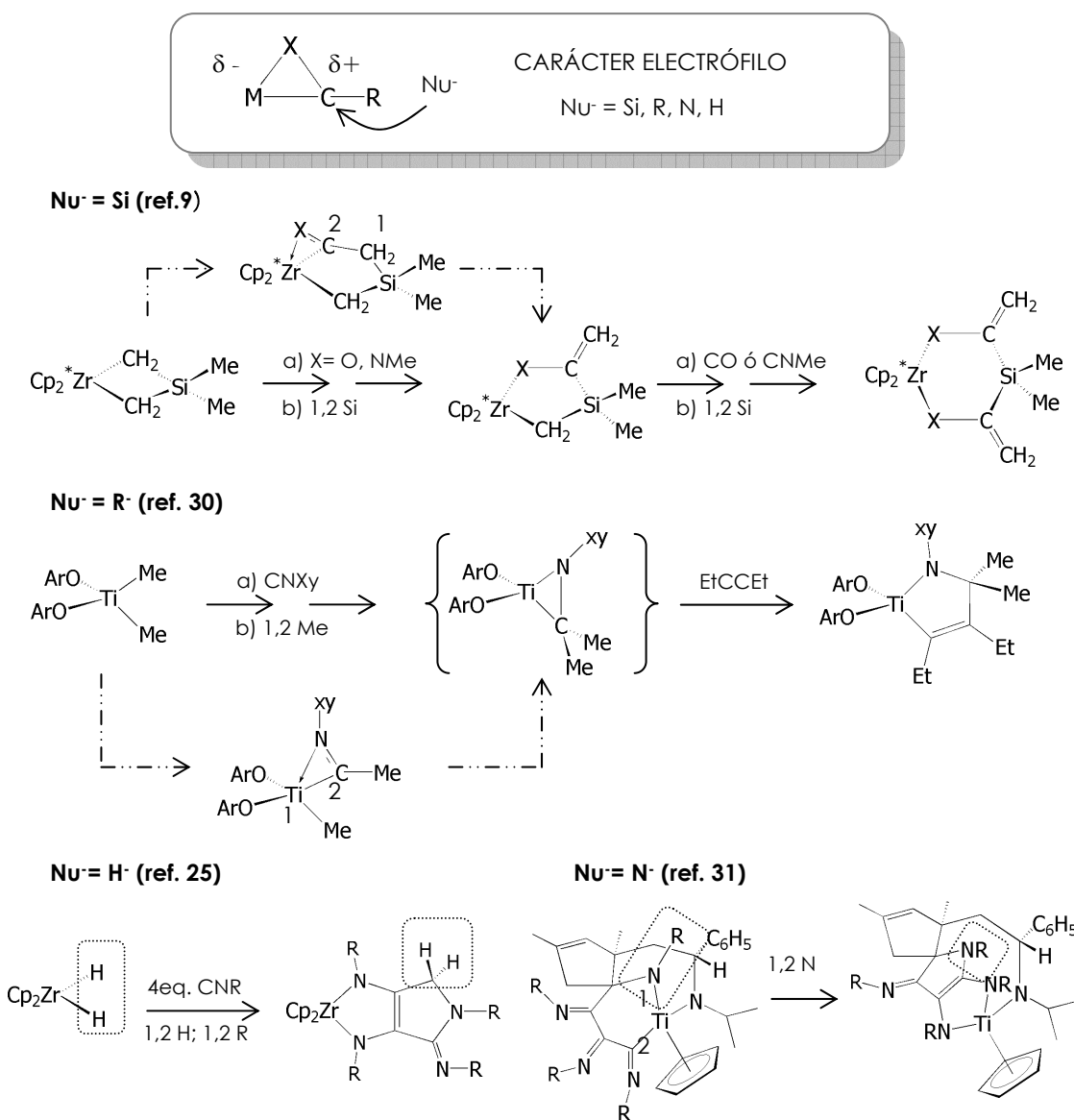


Figura 8. Migraciones 1,2 de hidruro, sililo, alquilo y amido.

La **formación de enlaces C=C** por acoplamiento^{25,29,31,50,51,52,53,54} intramolecular de dos fragmentos acilo o iminoacilo presentes en la molécula constituye una de las transformaciones químicas más comunes observadas en los complejos de naturaleza iminoacilo o acilo.

El mecanismo por el que transcurre dicho proceso parece depender del grado de saturación coordinativa y electrónica del centro metálico.

Así, en los complejos de $12e^-$, $M(OAr)_nR_2$,⁵¹ $n=2$ $M=Ti, Zr, Hf$, y $n=3$ $M=Ta$, y en los derivados *ansa*-ciclopentadienilamido $[Zr\{\eta^5-C_5Me_4-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]\}Me_2]$,⁵⁵ la formación del correspondiente producto de acoplamiento diazametalciclopenteno, transcurre mediante la inserción previa de CO o isocianuro en los dos enlaces M-R, que conduce como intermedios de reacción a las especies diacilo o diiminoacilo que, en ambos casos, pueden ser aisladas. Dicho mecanismo se encuentra de acuerdo con una formulación alcoxocarbeno o amidocarbeno del estado de transición por el que transcurre la reacción, **Figura 9**.

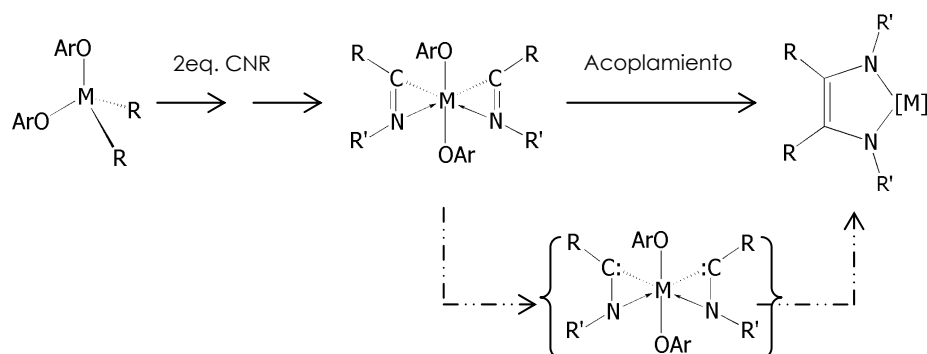


Figura 9. Inserción de isocianuro en los dos enlaces M-R presentes en la molécula y posterior acoplamiento. Mecanismo propuesto por Rothwell.⁵¹

Los complejos dialquilo *ansa*-metaloceno de $16e^-$ reaccionan con isocianuro para dar únicamente la especie iminoacilo de $18e^-$, que resulta de la inserción de un equivalente de isocianuro en uno de los enlaces M-R.^{56,57,58} En ningún caso se observa la formación de especies di(imino)acilo, lo que se justifica teniendo en cuenta que son especies saturadas electrónicamente y coordinativamente. Sin embargo, se aíslan especies que resultan del acoplamiento de los ligandos acilo o iminoacilo. El mecanismo propuesto por Roddick y Bercaw⁵⁹ para justificar, en este caso, la formación de la especie dioxametalciclopenteno $[ZrCp^*_2\{\eta^1-O-C(Me)=C(Me)-\eta^1-O\}]$, se basa en los estudios de reactividad ensayados sobre los aductos η^2 -aldehído en complejos permetilzirconoceno y permetilhafnoceno. Así, se postula que inicialmente tiene lugar la formación de un aducto $[ZrCp^*_2\{\eta^2-CMe_2=O\}]$, a través de la doble migración de los dos grupos metilo a la molécula de CO coordinado. Esta

transformación va seguida de la inserción de un segundo equivalente de CO en el enlace M-C del intermedio mencionado y finalmente se propone la migración 1,2 de uno de los grupos metilo al carbono electrófilo²¹ del fragmento acilo, **Figura 10**.

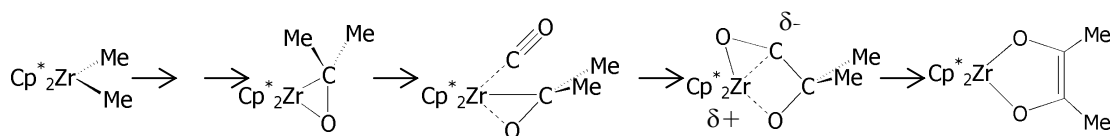


Figura 10. Mecanismo propuesto por Roddick y Bercaw para la formación de un complejo enediolato.

Esta propuesta, que es una alternativa a la de Rothwell (**Figura 9**), se encontraría avalada por la evidencia experimental obtenida anteriormente por Floriani⁵² en el estudio de carbonilación del sistema $[\text{ZrCp}_2\text{ClH}]$ en el que se observa como intermedio un complejo dinuclear con puente oximetileno, del que se dispone de la estructura cristalina por difracción de rayos X, que evoluciona lentamente, y en presencia de CO hacia un complejo dímero en el que se tienen dos unidades $[\text{ZrCp}_2\{\eta^1\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^1\text{-O)}\}]$, **Figura 11**. La misma propuesta mecanística se evidencia en el estudio de la carbonilación de un complejo hafnaciclobutano, $[\text{HfCp}_2\{\eta^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\}]$, realizado por Erker,²⁹ en cuyo caso se describe la estructura cristalina, correspondiente a un aducto, en la que claramente se identifica una unidad metalaoxirano $[\text{Hf}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2)_3\text{O})]$ estabilizada por otra $[\text{HfCp}_2\{\eta^1\text{-O-CH=CH-}\eta^1\text{O}\}]$, **Figura 11**.

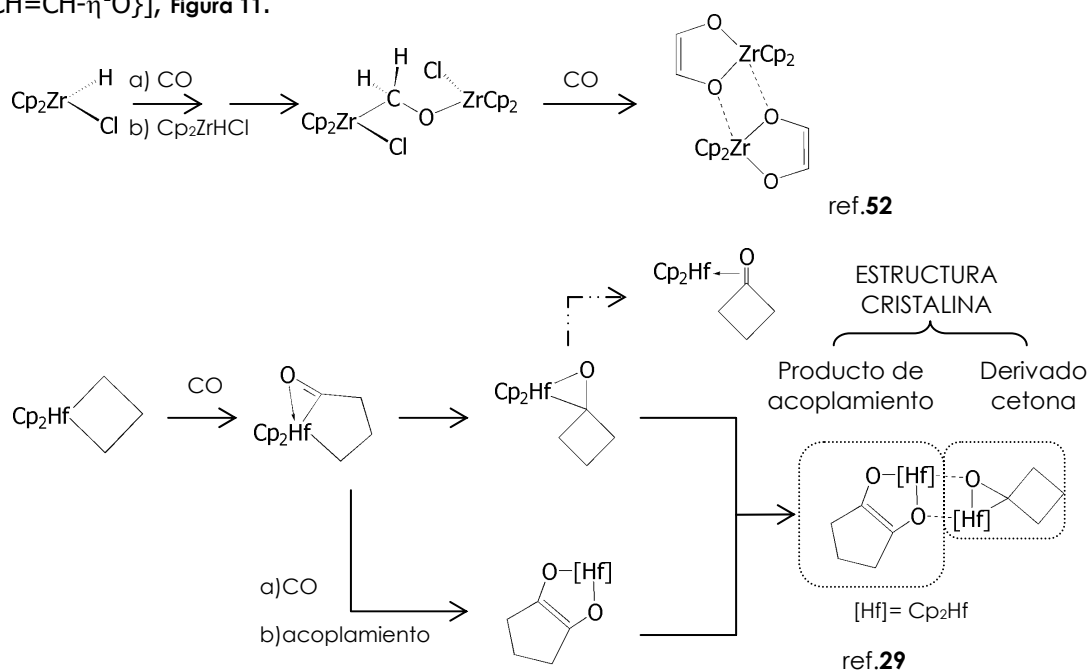


Figura 11. Estudios previos que avalan el mecanismo alternativo al de formación de derivados di(imino)acilo en una etapa previa a la de acoplamiento.

Un mecanismo análogo se describe para sistemas metalaciclobutano en los que se observa la inserción por etapas de dos equivalentes de isocianuro en uno de los enlaces metileno, formándose una especie imino- η^2 -iminoacilo que evoluciona por migración 1,2 del grupo metileno, $[\text{Zr}]\text{-CH}_2\text{-}$, al carbono electrófilo del fragmento iminoacilo y reorganización final que conduce a la especie 2,5-diazametalaciclopenteno. La inserción múltiple en un mismo enlace M-R, se encuentra avalada por la descripción de las estructuras cristalinas correspondientes a la especie de Zr^9 y Hf^{10} imino- η^2 -iminoacilo. A su vez, el estudio de marcaje isotópico⁶⁰ permite determinar que la segunda inserción, como es de esperar, tiene lugar por un cambio de coordinación de η^2 a η^1 del ligando iminoacilo inicial, **Figura 12**. La redistribución final tiene lugar sin que medien procesos de desinserción, como se deduce a partir del tratamiento de la especie imino-iminoacilo con $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ que conduce, como es de esperar, al producto de acoplamiento simétrico.

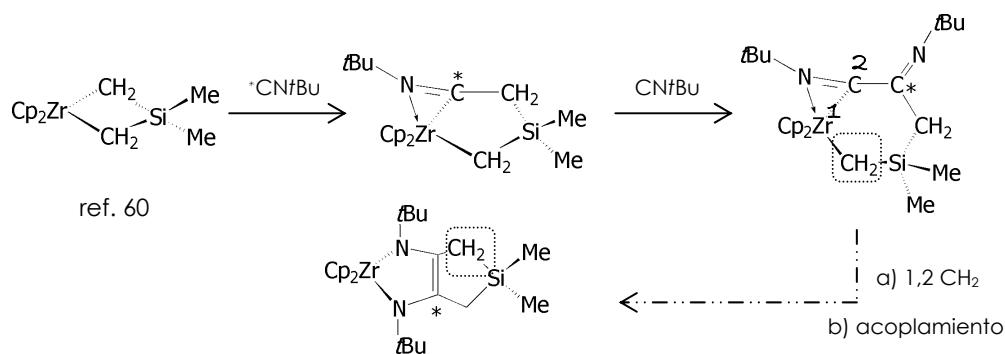


Figura 12. Mecanismo que conduce al acoplamiento C=C en un sistema dicyclopentadienil zirconaciclobutano.

Finalmente, es importante señalar que, de un modo general, la inserción en enlaces M-C se produce más fácilmente que la inserción en enlaces M-N, que son comparativamente más fuertes que los primeros, resultando ser preferencial en aquellos sistemas en los que en el entorno del metal se tienen tanto ligandos alquilo como ligandos amido. Estudios teóricos realizados por Martins⁶¹ y colaboradores relativos a un sistema indeniltitanio, $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-Ind}\}\{\text{NMe}_2\}_2\text{Me}]$, muestran que la inserción de isocianuro en el enlace $[\text{M}]\text{-R}$ es tanto cinética como termodinámicamente más favorable que la inserción en un enlace $[\text{M}]\text{-N}$ y está de acuerdo con los resultados experimentales en los que se observa la inserción preferencial en el enlace M-R.

Atendiendo a ese mismo comportamiento, en nuestro grupo de investigación se ha descrito, por un lado, un sistema *ansa*-ciclopentadienilamido-cloro-imido niobio⁶² en el que el derivado iminocarbamoilo, formado inicialmente por inserción de isocianuro en el enlace M-N, evoluciona tras alquilación del ligando cloro presente en la esfera de coordinación al

correspondiente derivado iminoacilo, y por otro lado, un sistema ciclopentadienil tántalo³² cuya esfera de coordinación la completan los ligandos *tert*-butilamido, *tert*-butilimido y metilo, en el que se observa que frente a 1 eq. de CN(2,6-Me₂C₆H₃) se obtiene, en lugar del derivado iminocarbamoilo, el correspondiente derivado iminoacilo como resultado de la inserción preferente de isocianuro en el enlace M-Me, **Figura 13**.

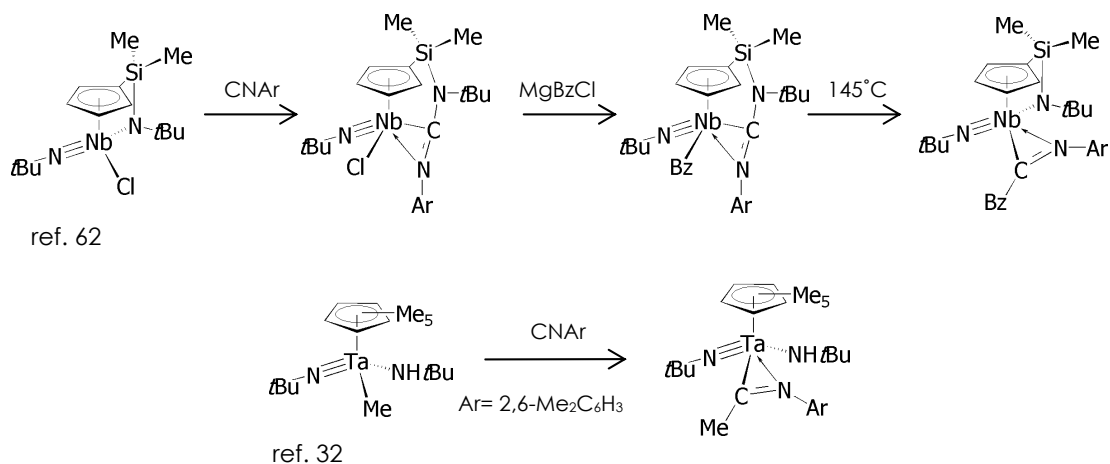


Figura 13. Ejemplos de inserción preferente de isocianuro en el enlace M-Me frente a la inserción en el enlace M-N.

II.1.2. REACCIONES DE INSERCIÓN DE ISOCIANURO Y CETONA EN LOS COMPLEJOS **17**, **20** Y **24**

En este apartado se describen los ensayos de reactividad de los complejos metil di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil titanio **17** y zirconio **20** y **24**, previamente aislados, con sustratos insaturados polares tales como 2,6-dimetilfenilisocianuro, *tert*-butilisocianuro y difenilcetona, con el propósito de obtener información sobre la reactividad de cada uno de ellos en reacciones de inserción, similares a las que constituyen la base de los procesos de polimerización de olefinas. Por otro lado, se pondrán de manifiesto las diferencias estructurales observadas mediante los estudios de difracción de rayos X de los complejos de zirconio **20** y **24**, que se traducen en diferencias de reactividad asociadas, sobre todo, con la mayor apertura del hueco de coordinación que presenta el derivado 1,2-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo en comparación con el derivado 1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo

Inicialmente, las reacciones de cada uno de los complejos estudiados se llevan a cabo a escala de RMN utilizando un tubo valvulado con cierre de teflón tipo Young, con el propósito de determinar las condiciones más adecuadas para aislar productos de reacción únicos y puros. Esta forma de operar permite el seguimiento de dichas reacciones mediante el registro del espectro de RMN, de modo que, en todo momento se tiene información sobre la posible transformación del complejo organometálico, así como de la extensión en la que ésta tiene lugar. Todos los ensayos previos se llevan a cabo en C₆D₆, modificando tanto la estequiometría (relación molar complejo organometálico de partida: sustrato insaturado), como la temperatura del tratamiento al que se somete la mezcla de reacción.

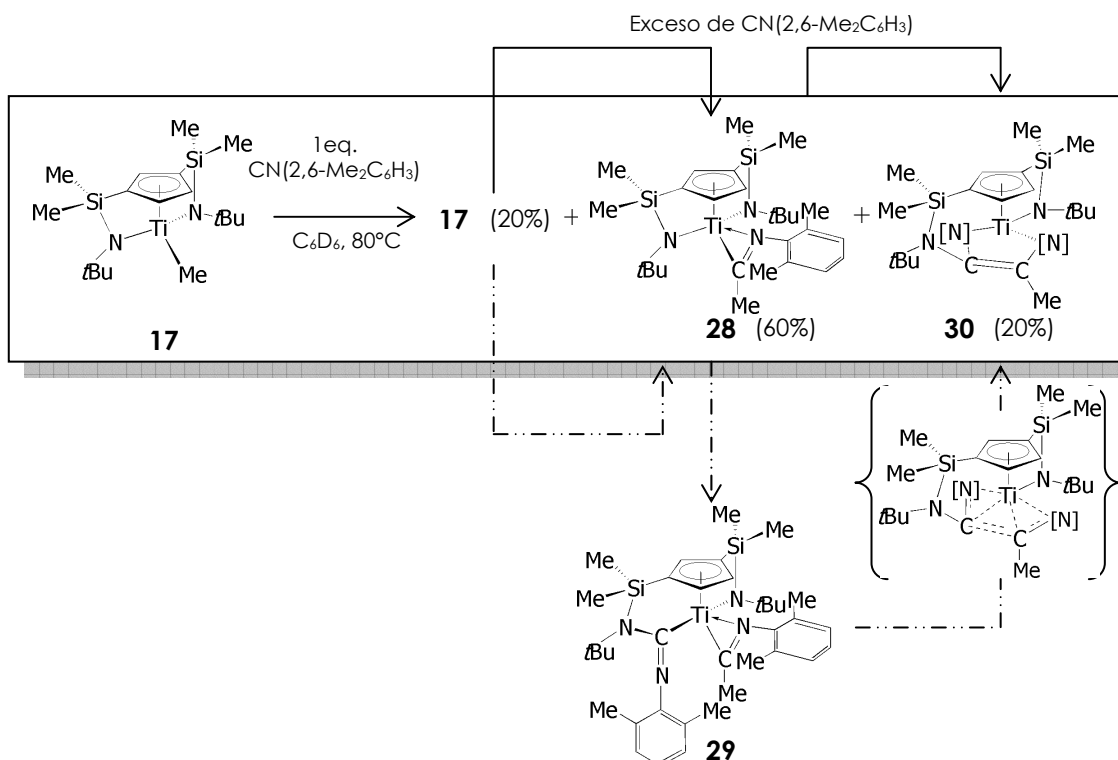
REACCIONES DE INSERCIÓN DEL COMPLEJO **17** CON CN(2,6-Me₂C₆H₃) Y CN*t*-Bu

○ **Reacción con CN(2,6-Me₂C₆H₃). Síntesis del complejo [Ti{η⁵-C₅H₃-1-[SiMe₂(η¹-*Nt*-Bu)]-3-[SiMe₂(*Nt*-Bu-C[η¹-NAr]=CMe[η¹-NAr])}] (30)**

El registro del espectro de RMN-¹H inmediatamente después de haber añadido C₆D₆ a temperatura ambiente sobre la mezcla del complejo de titanio **17** e isocianuro CNAr, en proporción molar 1:1, muestra el sistema de señales correspondiente a las especies de partida.

El posterior tratamiento térmico de la mezcla de reacción no permite alcanzar una transformación cuantitativa del complejo **17** en una especie única. Así, el calentamiento a

80°C durante 3 días, y tras consumirse todo el isocianuro, conduce a una mezcla de tres compuestos que se encuentran en las proporciones indicadas en el Esquema 1.



Esquema 1. La mezcla de complejos obtenida de la reacción de **17** con un eq. de CNAr , evoluciona, tras la adición de un exceso de isocianuro y tratamiento térmico prolongado, hacia la formación del producto de diinserción y acoplamiento **30**. Mecanismo de formación de **30** (— · · — · · —).

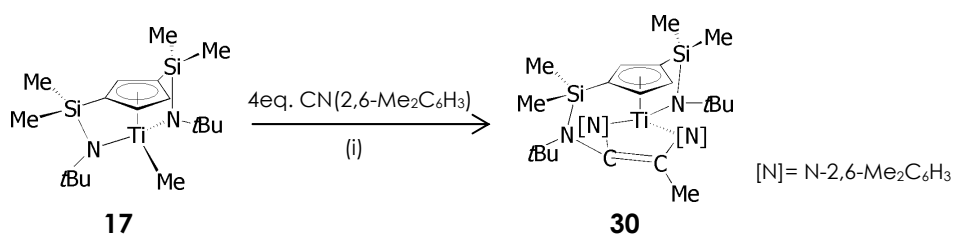
En dicha mezcla, se detecta la presencia del compuesto de partida **17** sin reaccionar, junto a dos nuevas especies. La especie mayoritaria, presenta un espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ que demuestra la existencia de un plano de simetría, y se identifica como la especie iminoacilo **28**, que resulta de la inserción de una molécula de isocianuro en el enlace Ti-Me . La especie minoritaria es una molécula asimétrica que se identifica por espectroscopía de RMN (p. 138) y difracción de rayos X (p. 141) como el compuesto 2,5-diazatitanaciclopenteno **30**.

Finalmente, tras añadir un exceso de isocianuro y continuar el calentamiento durante otras 24 horas se observa una conversión total de los complejos **17** y **28** en el derivado **30**. Este compuesto es estable frente al exceso de isocianuro presente en el medio de reacción, y no se observa que participe en reacciones de inserción adicionales ni siquiera cuando la disolución se somete a un tratamiento térmico de hasta 140°C .

Los estudios realizados permiten proponer que la formación del complejo 2,5-diazatitanaciclopenteno **30** consiste en la inserción de isocianuro en los enlaces Ti-Me y Ti-N que conduce a una especie intermedia iminoacilo-iminocarbamoilo **29**, identificada mediante espectroscopía de RMN- ^1H y ^{13}C (p.138). Esta especie evoluciona finalmente mediante acoplamiento C=C de los fragmentos iminoacilo e iminocarbamoilo. La secuencia de reacciones se indica en el **Esquema 1** (p. 134).

Generalmente, un enlace M-N es menos reactivo que un enlace M-C en reacciones de inserción como consecuencia de la contribución $p\pi-d\pi$ en la interacción con el centro metálico, lo que justifica que sean pocos los ejemplos descritos en los que se observa una inserción preferencial de sustratos insaturados en un enlace M-N frente a otro M-C.⁶³ La mayor proporción en la se observa el complejo iminoacilo **28** respecto del derivado diazatitanaciclopenteno **30** está de acuerdo con dicho comportamiento general (Ti-Me = 260 KJmol^{-1} , Ti-NMe₂ = 307 KJmol^{-1}).⁶⁴

De todas las especies detectadas, únicamente es posible aislar a **escala preparativa** el producto de doble inserción y acoplamiento **30**, como un sólido de color rojizo con un rendimiento del 80%, cuando una disolución en tolueno de la mezcla sólida del derivado **17** e isocianuro en proporción molar 1:4 se calienta a 80°C durante 4 días, **Esquema 2**. El complejo **30** es un producto soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, alifáticos o aromáticos, y se almacena en la caja seca para prevenir su descomposición por reacción con H₂O u O₂, manteniéndose inalterado durante largos períodos de tiempo. La estabilidad térmica que presenta en disolución y su inercia química frente a un exceso de isocianuro se asocian con la formación de un ciclo de cinco eslabones, en un complejo coordinativa y electrónicamente saturado de 18e⁻, si se asignan 4e⁻ a cada uno de los ligandos amido y 6e⁻ al anillo ciclopentadienilo.



Esquema 2. Transformación de **17** en el producto de doble inserción y acoplamiento **30**. (i) Tolueno, 4 días, 80°C.

○ **Reacción con CN*t*-Bu**

Los ensayos a escala de tubo de RMN demuestran la inercia química del CN*t*-Bu en reacciones de inserción en el enlace Ti-Me del complejo **17**. Así, cuando se intenta favorecer

la transformación empleando un exceso de isocianuro y sometiendo la mezcla de reacción a tratamiento térmico, no se observa conversión alguna del complejo metilo de partida **17** en el correspondiente derivado (*terc*-butil)iminoacilo.

Este resultado muestra que el complejo de titanio **17** ni siquiera coordina CN*t*-Bu, aun tratándose de un ligando de mayor capacidad dadora que el CN-2,6-Me₂C₆H₃, y se pone de manifiesto que la menor reactividad que exhibe el CN*t*-Bu respecto de CN-2,6-Me₂C₆H₃ es consecuencia de su mayor requerimiento estérico.

Finalmente, conviene indicar que la reactividad que presenta el complejo metilo **17** frente a CN(2,6-Me₂C₆H₃), contrasta con la inercia química exhibida por su análogo derivado bencilo [Ti{ η^5 -C₅H₃-[SiMe₂(η^1 -N*t*Bu)]₂}Bz].⁵⁴

○ **Caracterización estructural de los complejos 28, 29 y 30**

Los complejos **28** y **29** se detectan como intermedios de reacción, pero no pueden ser aislados como especies únicas, por lo que únicamente, se realiza la asignación del sistema de señales observado en RMN-¹H, y se indican las resonancias características del espectro de RMN-¹³C que permiten confirmar de forma inequívoca la naturaleza del grupo iminoacilo en los complejos **28** y **29**, así como del grupo iminocarbamilo en el complejo **29**.

Por otro lado, el aislamiento del complejo **30** permitió su identificación y caracterización estructural mediante análisis elemental de C, H y N, espectroscopía de RMN-¹H y -¹³C y, adicionalmente, habiendo conseguido el aislamiento de monocristales, fue posible realizar el estudio de su estructura molecular por difracción de rayos X.

> **Espectroscopía de RMN**

En la **Tabla 1** (p. 138) se recogen los desplazamientos químicos de las resonancias encontradas en RMN-¹H y -¹³C, así como las asignaciones realizadas para cada una de las especies indicadas.

Para realizar la asignación completa de las señales que aparecen tanto en el espectro de RMN-¹H como en el de RMN-¹³C de la especie **30**, se registraron espectros bidimensionales en los que se detectan los acoplamiento a corta (g-HMQC) y a larga distancia (g-HMBC), espectros TOCSy, a partir de los que es posible observar la correlación ¹H/¹H de las señales que aparecen en el espectro de RMN-¹H correspondientes a los protones del sustituyente 2,6-dimetilfenilo (correlación entre los protones de los sustituyentes metilo y los del anillo aromático), así como de las señales correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo (al no ser posible su asignación directa a partir del

espectro de RMN-¹H por aparecer solapadas en la región de campo bajo del espectro de RMN-¹H). Adicionalmente, se realizó un experimento NOESy en el que la respuesta del sistema a la irradiación de cada uno de los grupos metilo unidos a silicio, así como de los grupos *t*-Bu permite realizar la asignación de la mayor parte de las señales observadas en RMN-¹H. Todos estos experimentos se recogen e interpretan en el APÉNDICE 1-A1 (p. 297). La asignación final realizada a partir de ellos se recoge en la siguiente figura (Figura 14).

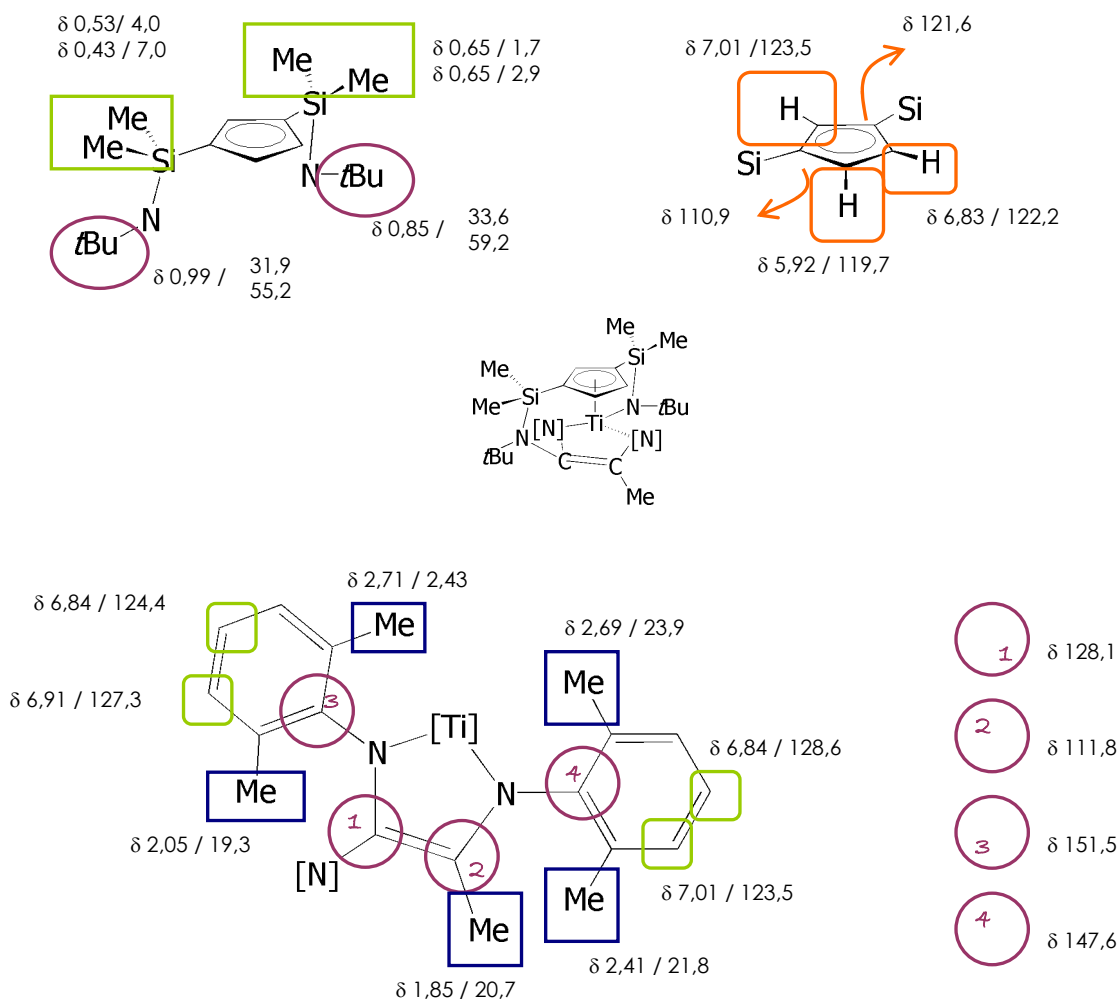


Figura 14. Asignación completa de las señales y resonancias observadas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C de la especie **30**.

C_6D_6						
	28	29	30			
ppm	RMN-¹H	RMN-¹H	RMN-¹H	RMN-¹³C		
-SiMe-	0,44 (s, 6H) 0,70 (s, 6H)	0,48 (s, 3H) 0,56 (s, 3H) 0,64 (s, 3H) 0,79 (s, 3H)	0,43 (s, 3H) 0,57 (s, 3H) 0,65 (s, 6H)	1,7	2,9 4,0 7,0	
-N-C(CH₃)₃	1,33 (s, 18H)	0,93 (s, 9H) 1,08 (s, 9H)	0,84 (s, 9H) 0,99 (s, 9H)	33,6 C(CH ₃) ₃ 59,2 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=25,6$ 32,0 C(CH ₃) ₃ 55,2 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=23,2$		
C₅H₃	6,20 (d, 2H) 7,29 (t, 1H)	5,27 (m, 1H) 5,96 (m, 1H) 6,80-7,00 (m, 1H)	5,92 (m, 1H) 6,83 (m, 1H) 7,01 (m, 1H)	110,9 <i>Cipso</i> 119,7 121,6 <i>Cipso</i> 122,2 123,5		
TiCMe	2,14 (s, 3H) 257,3 Ti-C-Me	2,15 (s, 3H) 246,6 Ti-C-Me				
-(C=N)-2,6-MeAr	1,78 (s, 6H, Me) 6,80-7,00 (m, 3H)	1,85 (s, 3H, Me) 1,87 (s, 3H, Me) 1,93 (s, 3H, Me) 2,07 (s, 3H, Me) 6,80-7,00 (m, 6H)	2,05 (s, 3H) 2,41 (s, 3H) 2,69 (s, 3H) 2,71 (s, 3H) 6,84 (m, 1H) 6,84 (m, 1H) 6,87 (m, 2H) 7,02 (m, 2H)	19,3 21,8 23,9 24,3 124,4 126,8 127,3 128,6 129,7 130,9 133,2 133,3 147,6 C ₆ H ₃ <i>Cipso</i> 151,1 C ₆ H ₃ <i>Cipso</i>		
Ti-C-Npte-		212,6				
Ti-(N-CMe=C-N)-			1,85 (s, 3H, Me)	20,7 (-N-CMe=C-N-) 111,8 (-N-CMe=C-N-) 128,1 (-N-CMe=C-N-)		

Tabla 1. Desplazamientos químicos de las resonancias observadas en RMN-¹H y ¹³C de **28**, **29** y **30**.

Complejo iminoacilo **28**

El espectro de RMN-¹H del complejo **28** muestra un comportamiento espectroscópico característico de una especie que presenta un plano de simetría, como se deduce del sistema de señales correspondiente al ligando ciclopentadienilo disustituido coordinado al metal. En efecto, se observan, dos señales para los grupos metilo unidos a silicio, una correspondiente a los dos grupos *t*-Bu de los puentes sililamido y un sistema doblete-triplete debido a los protones del anillo ciclopentadienilo. Adicionalmente, aparecen las resonancias asignadas al ligando iminoacilo que consisten en dos señales a campo alto, correspondientes a los grupos metilo, [Ti]-C(**Me**)=N(2,6-**Me**₂C₆H₃), que integran para 3 y 6 protones, respectivamente, y las debidas a los protones del fragmento Me₂C₆H₃ que se observan a campo bajo.

La asignación de las resonancias que aparecen en el espectro de RMN-¹³C del complejo **28** se ve dificultada al no observarse como especie única. Sin embargo, el desplazamiento químico que aparece a δ **257,3**, se asigna de forma inequívoca, a la resonancia debida al átomo de carbono *ipso* del fragmento isocianuro insertado en el enlace Ti-Me, puesto que es una señal muy característica que aparece en una región del espectro que se encuentra despejada. Esta resonancia, junto con el desplazamiento a campo bajo observado para la señal debida al grupo metilo (en RMN-¹H), que en **17** se encuentra unido directamente al centro metálico y que, en **28** pasa a estar enlazado al átomo de *Cipso* del ligando iminoacilo, **28** [δ ([M]-{C**Me**=N}) = 2,14]; **17** [δ ([M]-Me) = 0,59], son los datos que permiten avalar la naturaleza iminoacilo en el complejo **28**.

El sistema de señales comentado pone de manifiesto que la coordinación del isocianuro y la posterior migración del metilo para formar el ligando iminoacilo, se produce de tal forma que no se altera la simetría descrita anteriormente para el complejo metilo di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo **17**, de modo que, el sistema de enlace C-C=N-C del ligando iminoacilo, se encuentra formalmente contenido en el plano de simetría de la molécula. Tres posibles situaciones justificarían el comportamiento espectroscópico observado en disolución; dos de ellas corresponderían a un comportamiento estático, en las que, o bien es el átomo de nitrógeno (disposición **A**) o bien es el átomo de carbono (disposición **B**), el que ocupa una posición próxima a la axial, y la tercera sería el resultado de un comportamiento dinámico, en el que se produce el intercambio entre las dos disposiciones comentadas, posiblemente a través de un cambio del modo de coordinación η^2 - η^1 - η^2 , que tendría lugar mediante un proceso de descoordinación del átomo de N, giro en torno al enlace M-C y finalmente nueva coordinación del átomo de N, **Figura 15**.

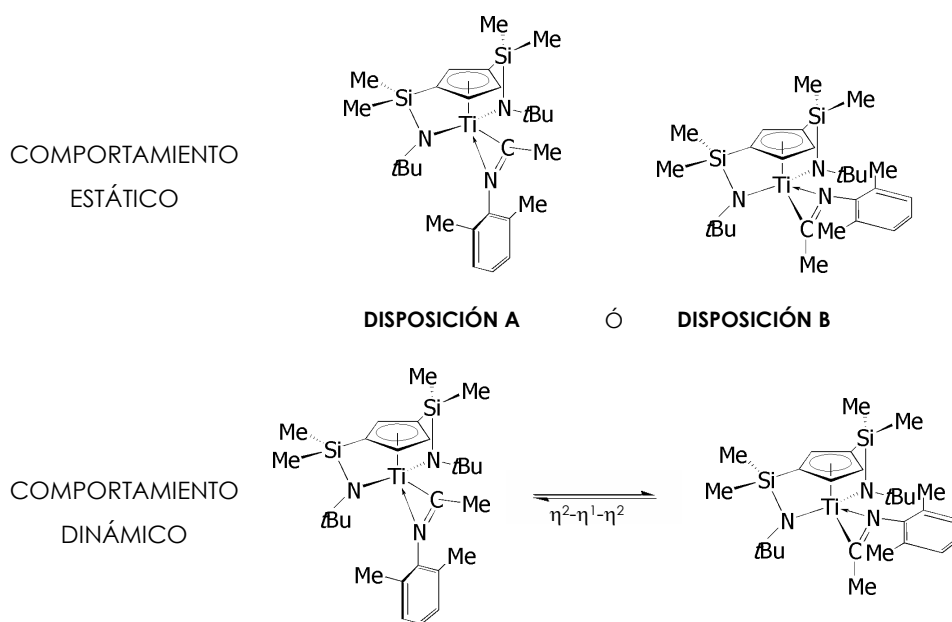


Figura 15. Posibles disposiciones que sitúan el sistema de enlace CH₃-C-N en el plano de simetría de la molécula.

Complejos iminoacilo-iminocarbamoilo **29** y 2,5-diazatitanaciclopenteno **30**

Los complejos **29** y **30** presentan un comportamiento típico de especies asimétricas, como se deduce de las resonancias debidas al ligando di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo. En el espectro de RMN-¹H se observan cuatro señales para los grupos metilo unidos a silicio (en el caso de **30** dos de ellas aparecen solapadas), una señal para cada grupo *t*-Bu del puente sililamido y un sistema de tres multipletes debido a los tres protones del anillo ciclopentadienilo. Adicionalmente, como consecuencia de esa asimetría se observan cinco señales, cada una de las cuales integra para 3H asignadas a los restantes sustituyentes metilo del ligando tetraaniónico (**Figura 16**) coordinado al centro metálico.

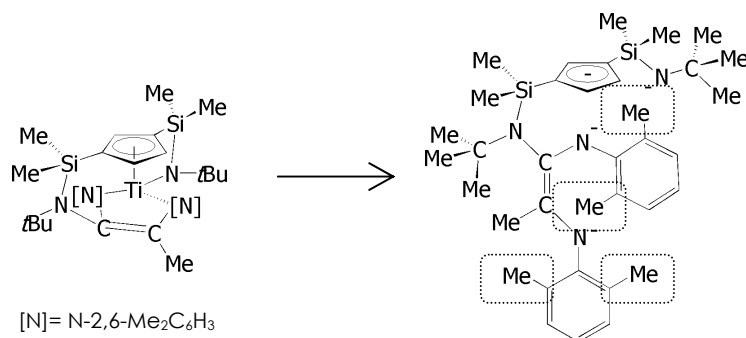


Figura 16. Ligando tetradentado, tetraaniónico, tetracoordinado al metal, generado en la reacción de inserción y acoplamiento de dos moléculas de isocianuro (CNR).

La complejidad del espectro de RMN-¹³C del complejo **29**, que no se observa como especie única, sólo permite asignar de forma inequívoca las resonancias que aparecen a valores de desplazamiento químico δ 246,6 y 212,6 a los átomos de C_{ipso} de los ligandos iminoacilo e iminocarbamoilo, respectivamente.

El espectro de RMN-¹H del complejo **30** muestra unos valores de desplazamiento químico anormalmente bajos, y próximos a lo que cabe esperar para un grupo *t*-Bu característico de un sustituyente sililamino, para las resonancias debidas a los grupos *t*-Bu de los puentes sililamido (δ 0,84 y 0,99). Éste comportamiento podría deberse principalmente al efecto anisotrópico que ejercen las líneas de campo magnético creadas por los anillos 2,6-dimetilfenilo, y adicionalmente, a la posible participación de la densidad electrónica π del fragmento olefínico en una interacción con el metal.

El espectro de RMN-¹³C del complejo **30**:

1- No muestra las resonancias características debidas a los átomos de C_{ipso} de ligandos iminoacilo e iminocarbamoilo, confirmando el acoplamiento C=C que conduce a la formación del ligando 1,4-diaza-2-buteno.

2- Se observa una diferencia de desplazamiento químico de las resonancias correspondientes a los átomos de C_{ipso} (N-C) de los fragmentos N(2,6-Me₂C₆H₃), que podría ser consecuencia de la diferente sustitución del ligando diazabuteno. Ésta determina que cada uno de los átomos de nitrógeno presenten una participación diferente de la interacción $p\pi-d\pi$ en su enlace con el metal. El estudio estructural de difracción de rayos X así lo confirma.

3- Las diferencias de desplazamiento químico calculadas, $\Delta\delta = \delta(-C(CH_3)_3) - \delta(-C(CH_3)_3)$, son; $\Delta\delta$ **25,6**, para el grupo *t*-Bu del fragmento imido puente a silicio y carbono, y $\Delta\delta$ **23,2**, para el grupo *t*-Bu del puente sililamido. Ambos valores de $\Delta\delta$ son característicos de grupos *t*-Bu unidos a un átomo de N que participa en una interacción σ y π respecto del resto al que se une.

> **Estudio estructural de difracción de rayos X de 30**

Como se indicó anteriormente, fue posible disponer de monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina del complejo **30**, por enfriamiento a -20°C de una disolución del mismo en pentano.

En la **Figura 17** se muestra el diagrama ORTEP de la estructura correspondiente al derivado 2,5-diazatitanaciclopenteno y en la **Tabla 2** se recoge una selección de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos.

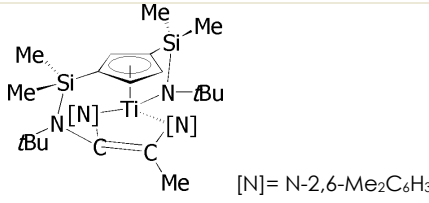
			
30			
DISTANCIAS de enlace (Å)			
C1-C2	1,432(5)	Ti-C5	2,362(3)
C2-C3	1,396(5)	Ti-N2	1,985(3)
C3-C4	1,424(6)	Ti-N3	1,936(3)
C4-C5	1,434(5)	Ti-N4	2,028(3)
C5-C1	1,424(6)	Ti-C30	2,334(3)
Ti-Cg	2,0891	Ti-C40	2,385(3)
Ti-C1	2,428 (4)	N3-C30	1,410(4)
Ti-C2	2,469(4)	N1-C30	1,446(4)
Ti-C3	2,443(3)	C30-C40	1,411(5)
Ti-C4	2,366(3)	C40-N4	1,397(4)
ÁNGULOS de enlace (°)			
Cg-Ti-N2	105,54	C30-N1-Si1	114,59(19)
N2-Ti-N3	106,38(12)	Si2-N2-C22	124,7(2)
N3-Ti-N4	86,87(11)	C22-N2-Ti	130,9(2)
N4-Ti-N2	111,69(11)	Ti-N2-Si2	103,80(13)
Ti-N3-C30	86,98(19)	C30-N3-C31	122,8(2)
Ti-N4-C40	86,22(18)	C31-N3-Ti	150,1(2)
N3-C30-C40	117,3(3)	C40-N4-C41	119,5(3)
C30-C40-N4	118,5(3)	C41-N4-Ti	149,1(2)
Si1-N1-C11	125,8(2)	C1-Si1-N1	104,47(14)
C11-N1-C30	119,1(2)	C4-Si2-N2	94,49(14)

Tabla 2. Selección de distancias y ángulos de enlace más significativos del derivado diazafitanaciclopenteno **30**.

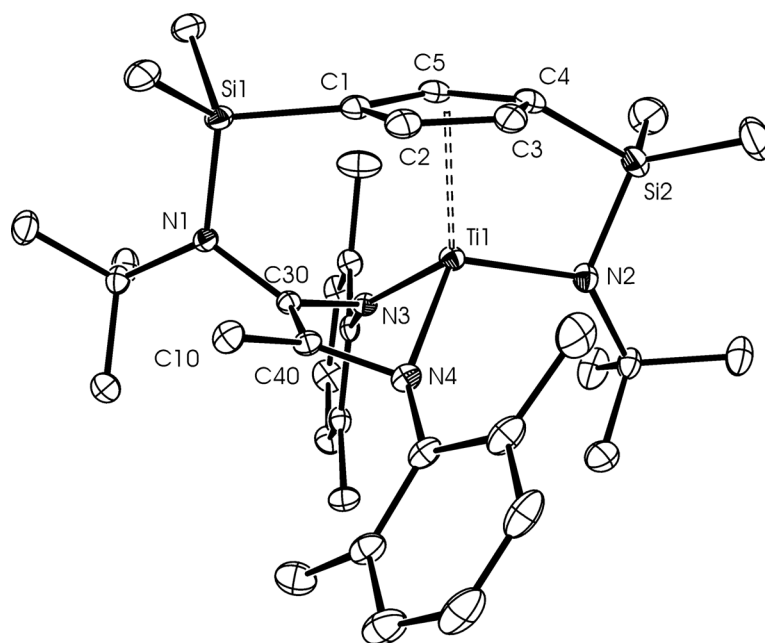


Figura 17. Diagrama ORTEP de la estructura molecular de **30**.

El centro metálico presenta un entorno pseudotetraédrico distorsionado que se encuentra definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo, el átomo de nitrógeno de uno de los puentes sililamido (N2) y los dos átomos de nitrógeno (N3 y N4) del ligando diazabuteno.

En su estructura molecular se observa que el ciclo de cinco eslabones no es plano, siendo ésta una característica general en sistemas análogos, no sólo del grupo 4. La falta de planaridad propicia que el fragmento olefínico se encuentre próximo al centro metálico, lo que hace posible que pueda tener lugar una cesión de densidad electrónica $p\pi-d\pi$ que compensa la deficiencia electrónica del metal. La participación del doble enlace C=C en la coordinación del ligando 1,4-diaza-2-buteno al centro metálico, se pone de manifiesto en la distancia observada para el enlace C30=C40 (1,411(5) Å), siendo mayor que la que corresponde a sistemas diazitanaciclopenteno planos, en los que no es posible la interacción de tipo π mencionada, $[\text{Ti}\{\eta^1\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\}\text{C}=\text{C}[\eta^1\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2\text{Cl}_2[2(\text{THF})]]^{65}$ $d(\text{C}=\text{C})=1,374(6)$ Å, o la que corresponde a sistemas en los que la deficiencia electrónica del centro metálico se encuentra compensada en su mayor parte por otros ligandos presentes en la esfera de coordinación del metal, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-NC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})-\eta^1\text{-N})\text{Me}]^{66}$ $d(\text{C}=\text{C}) = 1,362(7)$. La distancia C30=C40 comentada es, por otra parte, similar a la que se observa en otros sistemas titanaciclopenteno, en los que se asume que el fragmento olefínico participa en una interacción $p\pi-d\pi$, **Tabla 3 (Figura 18)**.

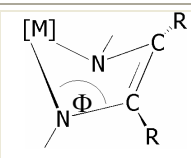
Referencia	Ti-N	Ti-C	C-C	C-N	N-Ti-N	
1(51)	1,883(9) 1,921(8)	2,447(10) 2,478(11)	1,419(13)	1,407(12) 1,419(13)	86,9(4)°	53,90°
1(51)	1,919(5) 1,844(5)	2,399(6)	1,405(8)	1,397(7) 1,392(8)	89,0(2)°	37,80°
2(30)	1,927(3) 1,919(3)	2,391(3) 2,394(3)	1,391(5)	1,396(4) 1,379(4)	87,7(1)°	-
3(66)	1,926(4) 1,918(4)	2,366(5) 2,359(5)	1,362(7)	-	91,6(2)°	52,10°
4(67)	1,903(2) 1,895(2)	2,305(3) 2,299(3)	1,378(4)	1,366(4) 1,358(4)	91,0(1)°	58,73°
4(67)	1,918(2) 1,918(1)	2,331(2) 2,334(2)	1,378(3)	1,361(3) 1,360(2)	89,85(6)°	57,93°
5(65)	1,878(4) 1,883(4)	2,349(4) 2,353(4)	-	1,420(5) 1,416(5)	92,6(2)°	56,9°
6(68)	2,034(4) 2,037(3)	-	1,374(6)	1,363(5) 1,364(6)	78,0(1)°	0°
7	1,902(1) 1,901(1)	2,460(1) 2,463(1)	1,427(2)	1,396(2) 1,399(2)	89,69(5)°	49,77°
7	1,903(1) 1,905(1)	2,495(1) 2,490(1)	1,429(2)	1,396(2) 1,398(2)	89,48(5)°	46,83°
Sistema de Zr(69,70)	-	-	-	-	-	66,7°
Sistema de Cr(71)	-	-	-	-	-	67,1°
TiNN	1,963(3) 2,028(3)	2,334(3) 2,385(3)	1,411(5)	1,410(4) 1,397(4)	86,87(11)°	65,83°

Tabla 3. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de diferentes sistemas titanadiazacyclopenteno. Los compuestos se representan en la **Figura 18**.

Φ ángulo que se desvía el plano NCCN respecto de la planaridad.

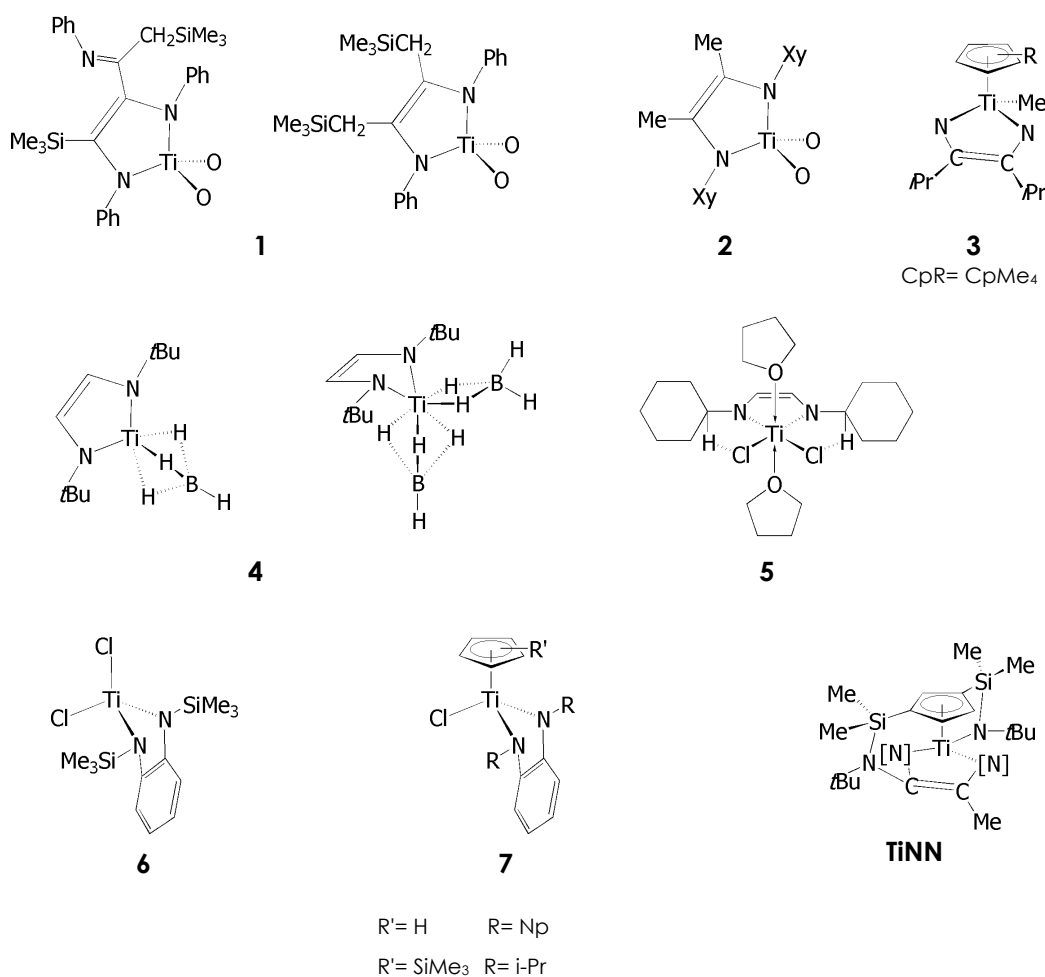


Figura 18. Estructuras diazatitanaciclopenteno descritas en la bibliografía.

Otras distancias de enlace que confirman la participación del doble enlace C=C en la coordinación del ligando al metal son las correspondientes a Ti-C30 (2,334(3) Å) y Ti-C40 (2,385(3) Å), del orden de las encontradas en sistemas análogos. Dichas distancias, aunque más largas que las que corresponden a enlaces Ti-C de complejos alquilo son comparables a los valores de distancia de enlace Ti-{C del anillo Cp}, que en nuestro caso varían desde 2,469(4)-2,362(3) Å.

El ciclo de cinco eslabones se encuentra doblado a lo largo del eje N4-N3, siendo el ángulo (Φ) que forma el plano definido por el sistema de átomos N4-C40-C30-N3 respecto del definido por el sistema N4-Ti-N3 de 65,83°. Este ángulo Φ presenta uno de los mayores valores encontrados en los sistemas **titanaciclopenteno** descritos hasta la fecha, siendo análogo al descrito en sistemas de Zr^{69,70} y Cr⁷¹ que presentan el ligando o-[CR]₂C₆H₃. Este comportamiento se podría justificar si se tiene en cuenta que viene determinado por el sustituyente sililamido del anillo ciclopentadienilo enlazado al átomo de carbono C30.

En aquellos complejos en los que el centro metálico se encuentra coordinado a un anillo ciclopentadienilo, las dos posibles disposiciones que podría adoptar el ligando diazabuteno respecto del anillo pueden ser *prono* o *supino* en función de que se encuentre doblado hacia el anillo ciclopentadienilo, o hacia el lado opuesto del mismo, **Figura 19**.

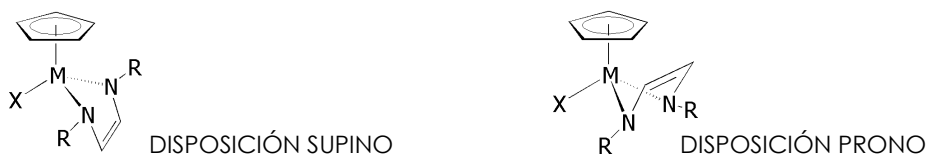


Figura 19. Posibles disposiciones que puede adoptar el ligando 1,4-diaza-2-buteno en complejos ciclopentadienilo.

El ligando diazabuteno en el derivado **30** adopta una disposición *prono*, forzada por el sustituyente sililamido del anillo ciclopentadienilo. La estructura observada en **30** se opone al comportamiento general observado en sistemas análogos en los que la disposición *supino* es la que se observa con más frecuencia, por ser aquella en la que las repulsiones estéricas entre el fragmento diazitanaciclopenteno, concretamente los sustituyentes de los átomos del metalaciclo coordinado al metal, y el ligando ciclopentadienilo se minimizan.

Por lo general, la disposición *prono* o *supino* del fragmento 2,5-diazitanaciclopenteno queda determinada por el requerimiento estérico de los sustituyentes del metalaciclopenteno. En el complejo **30** dicha disposición la determina el sustituyente que se encuentra en posición β , que forma el puente entre el ligando ciclopentadienilo y el ligando 1,4-diaza-2-buteno.

Las distancias de enlace N3-C30 (1,410(4) Å y N4-C40 1,397(4) Å) se corresponden con los valores que cabe esperar para enlaces sencillos, siendo acordes con la formación del complejo diazitanaciclopenteno en el que, de las dos posibles formas resonantes que pueden plantearse para la descripción formal de la estructura, la que está de acuerdo con los datos proporcionados en este estudio estructural es la representada como **A** en la **Figura 20**.

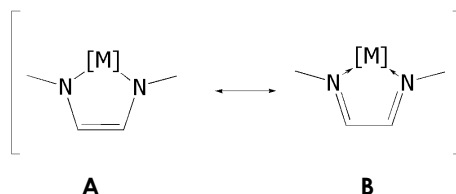


Figura 20. Formas resonantes que explican la situación de enlace en los sistemas metaladiazaciclopenteno.

La distancia de enlace Ti-N2 (1,985(3) Å) es ligeramente más larga que la observada en el complejo bencilo di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}t\text{-Bu}]_2\}\text{Bz}]$,⁷² Ti-N = 1,9785(15) Å y 1,9808(15) Å, mientras que se encuentra dentro del rango de lo observado en el complejo cloro di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}t\text{-Bu}]_2\}\text{Cl}]$ (**13**), Ti-N = 1,984(2) Å y 1,991(2) Å, lo que indica que la contribución de enlace $p\pi\text{-}d\pi$ de los ligandos sililamido en los complejos 2,5-diazatitanaciclopenteno y cloro es similar, mientras que es más importante en el complejo bencilo. Esta observación experimental está de acuerdo con el hecho de que a diferencia de un ligando alquilo, los ligandos cloro y amido pueden presentar contribución π adicional en su coordinación al centro metálico.

La distancia Ti-N3 (1,936(3) Å) indica que la participación de enlace $p\pi\text{-}d\pi$ es también importante, mientras que se observa que ese tipo de coordinación presenta una menor contribución en el enlace Ti-N4 (2,028(3) Å), que es de todas las distancias Ti-N la más larga. La diferente participación de la interacción $p\pi\text{-}d\pi$ que se pone de manifiesto en la diferencia de distancias de enlace Ti-N mencionadas, está de acuerdo con la diferencia de desplazamiento químico observada en RMN-¹³C para los átomos de *Cipso* de cada uno de los fragmentos dimetilfenilo. Así, aquel que se une al átomo N3 aparece a un valor de campo más bajo (δ 151,5) que el que se une al átomo N4 (δ 147,6).

Todo ello se encuentra de acuerdo con que los átomos de nitrógeno N2 y N3 exhiben un entorno trigonal plano, puesto que la suma de los ángulos de enlace de su entorno es próxima a 360° (359,40° y 359,88°, respectivamente). Sin embargo, el átomo de N4 se encuentra ligeramente piramidalizado, siendo la suma de los ángulos de enlace de su entorno de 354,82°.

La coordinación del ligando diazabuteno al centro metálico es, por tanto, asimétrica siendo más efectiva la interacción del átomo de N (N3) que se une al carbono del ligando 1,4-diaza-2-buteno, que a su vez se une al nitrógeno del sustituyente sililamido del anillo ciclopentadienilo, sugiriendo que es la presencia de dicho puente la que determina dicha asimetría, **Figura 21**.

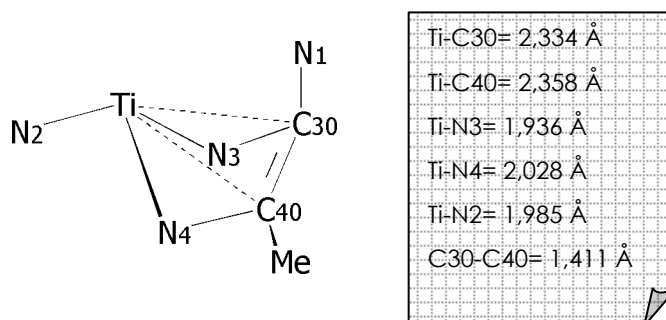


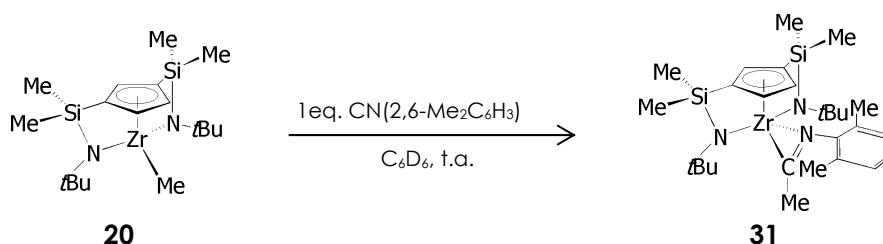
Figura 21. Coordinación asimétrica del ligando enediamido.

El entorno que presenta el átomo de N1 es trigonal plano al igual que el que presentan N2 y N3 siendo la suma de los ángulos de su entorno de 359,49°, lo que confirma que en el enlace N1-C30 existe contribución π .

REACCIONES DE INSERCIÓN DEL COMPLEJO **20** CON CN(2,6-Me₂C₆H₃) Y CN*t*-Bu

○ Reacción con CN(2,6-Me₂C₆H₃). Síntesis del complejo [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η^1 -N*t*-Bu)]₂}{ η^2 -CMe[=NAr]}] **31**

El espectro de RMN-¹H registrado inmediatamente después de preparar la mezcla de reacción, muestra que el complejo metil ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] de zirconio **20** reacciona de forma instantánea y cuantitativa con un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃), para dar lugar a una especie que mantiene el plano de simetría del producto de partida y se identifica como el producto iminoacilo **31**, resultado de la inserción de isocianuro en el enlace Zr-Me, Esquema 3.

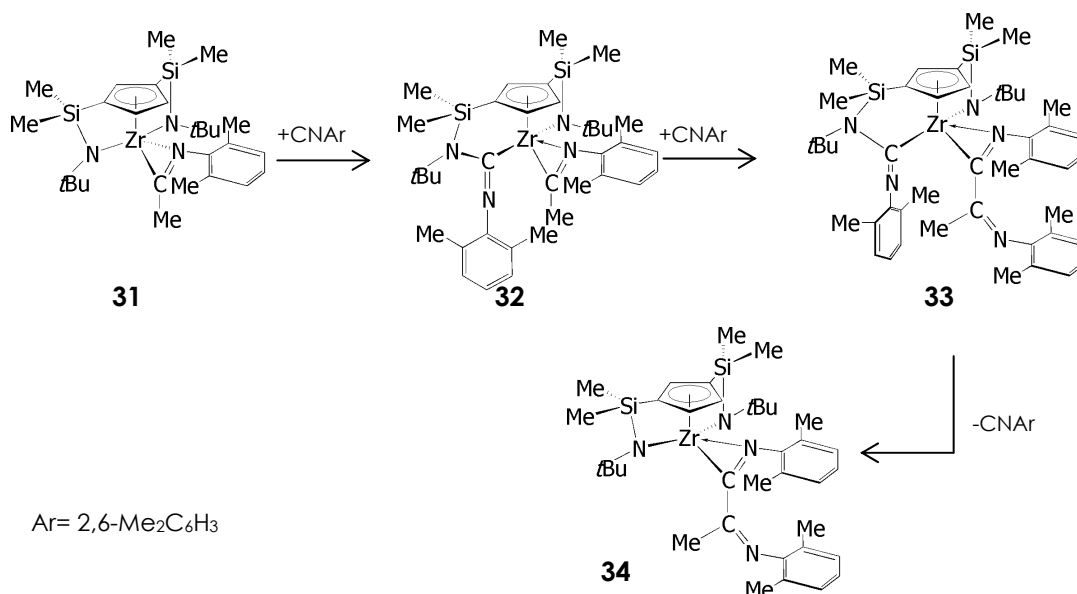


Esquema 3. Reacción de inserción instantánea de CN(2,6-Me₂C₆H₃) en el enlace Zr-Me del complejo **20**.

El derivado **31** es estable a temperatura ambiente en disolución y, en esas condiciones, no reacciona con cantidades adicionales de isocianuro. Sin embargo, en presencia de un exceso de CN(2,6-Me₂C₆H₃) y tras calentar la mezcla de reacción gradualmente, desde 50°C hasta 100°C durante un tiempo prolongado, participa en reacciones adicionales de inserción que conducen a la formación de una mezcla de especies simétricas y asimétricas. Puesto que ninguna de dichas especies se observa como producto de reacción único y no es posible su aislamiento, su identificación se realizó de forma tentativa utilizando la información que proporcionan los estudios de espectroscopía de RMN-¹H y ¹³C.

De acuerdo con los resultados del estudio estructural que se describe más adelante (APÉNDICE 1-B, p. 313), los componentes de la mezcla resultante de las citadas reacciones de inserción se identifican como los complejos **32**, **33** y **34**, cuya estructura se representa en el

Esquema 4, siendo el resultado de las reacciones que se señalan a continuación, en el orden de formación observado:



Esquema 4. El derivado iminoacilo **31** reacciona con un exceso de isocianuro cuando se calienta la mezcla de reacción a 60°C-100°C.

- El complejo **32** es una especie asimétrica que contiene ligandos iminoacilo e iminocarbamoilo que resultan de la inserción de un equivalente adicional de isocianuro en un enlace Zr-N de uno de los puentes sililamido del complejo iminoacilo **31**.

- El complejo **33** es una especie asimétrica que resulta de la inserción de un tercer equivalente de isocianuro en el enlace Zr-{CMe[=NR]} de la especie **32**.

-El complejo **34** es una especie simétrica que procede de la inserción neta de dos equivalentes de isocianuro en el enlace Zr-Me sin que se vean afectados los puentes sililamido, y que podría proceder o bien de la especie iminoacilo **31**, por inserción de un equivalente adicional de isocianuro en el enlace [Zr]-{CMe[=NR]}, o de la especie **33** por desinserción de la molécula de isocianuro insertada en el enlace [Zr]-N de uno de los puentes sililamido.

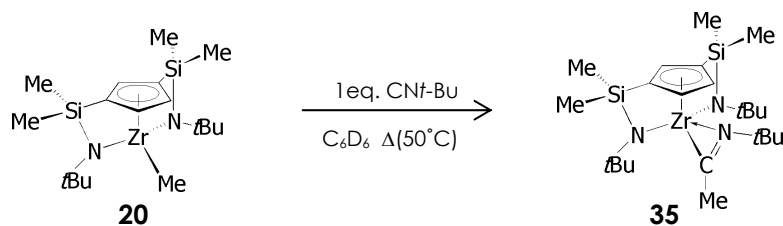
De estos estudios se puede concluir que el tratamiento del complejo metilo de zirconio **20** con CNAr produce una única transformación cuantitativa que corresponde a la inserción de un equivalente de isocianuro y conduce a la formación de la especie iminoacilo **31**.

En consecuencia, es posible **aislar** el complejo iminoacilo **31**, cuando se emplean unas condiciones análogas a las descritas en el ensayo realizado a escala de tubo de RMN.

Así, la adición de tolueno a temperatura ambiente sobre una mezcla sólida del complejo metilo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **20** y un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃) permite aislar el derivado **31** en forma de un sólido de color marrón claro con un rendimiento cuantitativo del 93%. Es un producto sensible al aire y la humedad, que debe ser almacenado en la caja seca para evitar su descomposición. Se trata de una sustancia soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, alifáticos y aromáticos, y como se comentó anteriormente, es estable en disolución, permaneciendo inalterado tanto a temperatura ambiente, como después de ser sometida a un tratamiento térmico en el que se alcanzan temperaturas de hasta 140°C, siempre que no haya un exceso de isocianuro en el medio de reacción.

○ **Reacción con CN*t*-Bu. Síntesis del complejo iminoacilo [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η²-CMe[=N*t*-Bu]}] **35****

El espectro de RMN-¹H registrado inmediatamente después de añadir, a temperatura ambiente, un equivalente de CN*t*-Bu a la disolución en C₆D₆ de **20**, muestra las resonancias correspondientes a los productos de partida sin reaccionar. Sin embargo, se consigue una transformación cuantitativa del complejo metil (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio, al forzar ligeramente las condiciones de reacción. Así, el tratamiento térmico de la mezcla de reacción a una temperatura de 50°C durante un día favorece la conversión cuantitativa de **20** en una especie, que se identifica como el derivado iminoacilo **35**, resultado de la inserción de un equivalente de CN*t*-Bu en el enlace Zr-Me, Esquema 5.



Esquema 5. Formación del derivado **35**.

La especie **35** en presencia de exceso de CN*t*-Bu, permanece inalterada y no participa en reacciones adicionales de inserción aunque se aumente la temperatura por encima de los 50°C hasta alcanzar temperaturas de 110°C.

Teniendo en cuenta la inercia a experimentar posteriores reacciones de inserción y la volatilidad del CN*t*-Bu que, por un lado dificulta el ajuste de la estequiometría de la reacción, pero por otro, favorece la eliminación del exceso de isocianuro que quede sin reaccionar, es posible aislar **35** si se mantienen las condiciones de reacción (tiempo y temperatura) indicadas a escala de tubo de RMN, cuando se añade un exceso de isocianuro

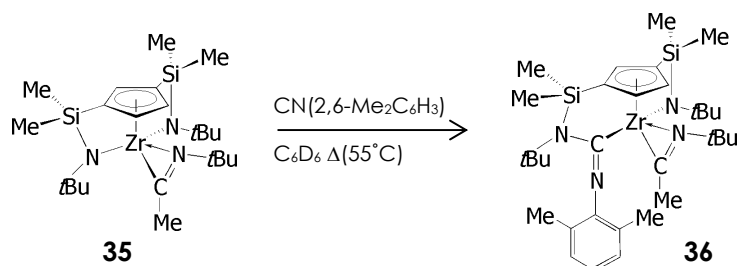
sobre la disolución en tolueno del complejo **20**. Así, el producto iminoacilo **35** se obtiene como un sólido de color marrón con un rendimiento superior al 90%. Este compuesto se almacena en la caja seca donde se mantiene inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble en todos los disolventes alifáticos y aromáticos, así como en THF y éter.

Los resultados comentados, ponen nuevamente de manifiesto la influencia ejercida por factores estéricos y electrónicos en las reacciones de inserción, y muestran, que el derivado **20** presenta una mayor reactividad que la descrita para el compuesto análogo bencil (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio, $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]$,⁵⁴ en el que la reacción de inserción de CN*t*-Bu no es viable, mientras que es necesario calentar a 60°C durante una hora para que tenga lugar la formación del complejo feniliminoacilo correspondiente.

○ **Reacción de 35 con CN(2,6-Me₂C₆H₃). Síntesis del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu-C}=\text{NAr})]\}\{\eta^2\text{-CMe}=\text{NAr}\}]$ (**36**) e identificación del compuesto $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NAr})]\}\{\eta^2\text{-CMe}=\text{N}t\text{-Bu}\}]$ (**37**)**

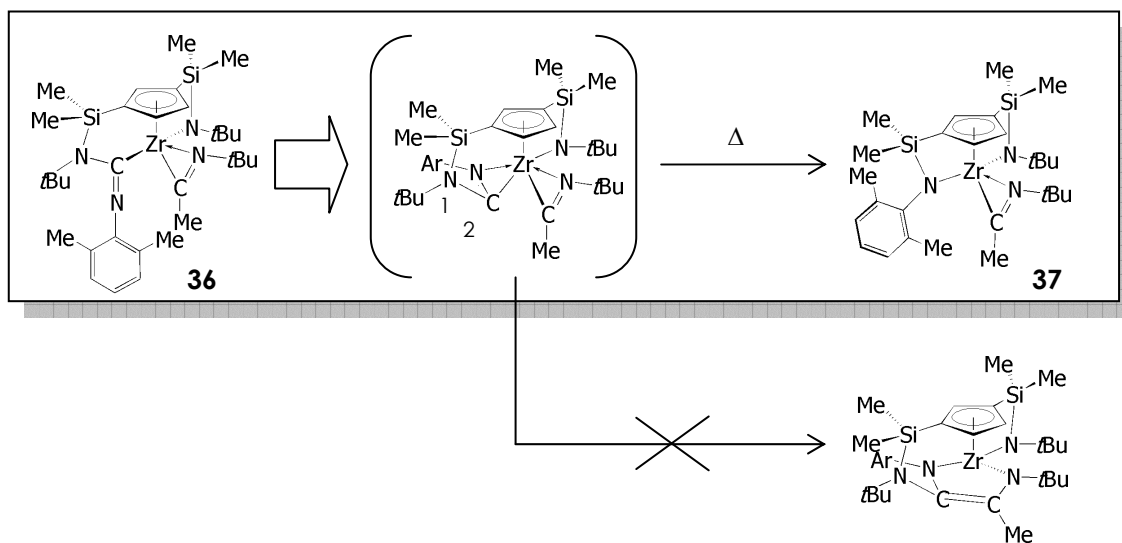
Los resultados expuestos muestran que el complejo iminoacilo de zirconio **31**, participa en reacciones adicionales de inserción con CN(2,6-Me₂C₆H₃) no siendo posible el aislamiento de ninguno de los complejos, que se identifican por RMN, como una especie única. Las diferencias relativas a factores electrónicos (energía de enlace Zr-N y carácter electrófilo del *Cipso* del ligando iminoacilo), y estéricos (congestión en el entorno del enlace Zr-N, pero sobre todo del enlace Zr-C), en los complejos iminoacilo **35** y **31**, podrían determinar que el complejo iminoacilo **35**, a diferencia del derivado **31**, presente un *comportamiento quimioespecífico* en reacciones adicionales de inserción de isocianuro (CN-2,6-Me₂C₆H₃). Por esta razón, consideramos conveniente estudiar el comportamiento del complejo iminoacilo **35** en reacciones de inserción de CN(2,6-Me₂C₆H₃), cuyos resultados se describen a continuación.

El registro del espectro de RMN-¹H de una disolución en C₆D₆ del complejo iminoacilo **35** después de haber añadido un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃) a temperatura ambiente pone de manifiesto que, en estas condiciones, no tiene lugar reacción alguna. Es necesario calentar a 55°C durante 24 horas para conseguir la inserción de isocianuro en el enlace Zr-N de uno de los puentes sililamido, que produce la conversión completa del complejo iminoacilo **35** en la especie iminoacilo-iminocarbamoilo **36**, **Esquema 6**, caracterizada mediante la aplicación de técnicas de espectroscopía de RMN (p. 161).



Esquema 6. Formación del producto de diinserción iminoacilo-iminocarbamilo **36**.

El derivado **36** es térmicamente inestable. El calentamiento a 75°C durante 48 horas de una disolución del mismo en C_6D_6 conduce a la formación del compuesto **37**, cuyo espectro de RMN- ^1H demuestra que no se trata del complejo 2,5-diazametalciclopenteno, análogo al aislado anteriormente a partir del derivado de titanio **17**. Así, la especie **37**, que resulta de la descomposición térmica de **36**, se identifica como un complejo di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo con dos puentes sililamido diferentes, $-\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}t\text{-Bu}$ y $-\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, este último formado por sustitución del grupo $t\text{-Bu}$ de uno de los puentes por 2,6-dimetilfenilo, **Esquema 7**.



Esquema 7. Descomposición térmica del derivado iminoacilo-iminocarbamilo **36**.

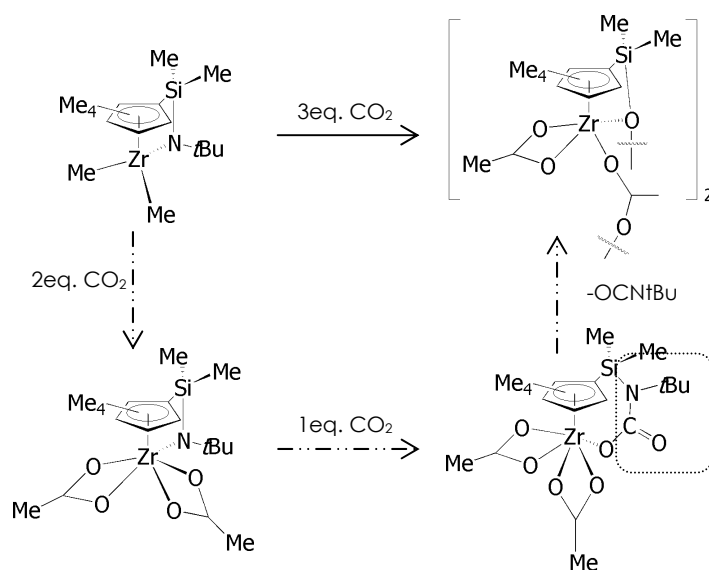
El estudio realizado permite proponer que la formación de la especie **37** tiene lugar por eliminación de un equivalente de $\text{CN}t\text{-Bu}$, detectado en el espectro de RMN- ^1H , que procede del fragmento sililcarbamoilo $-\text{Si-N}t\text{-Bu-C(=NAr)-[Zr]}$ y no del ligando iminoacilo coordinado al metal, puesto que los datos espectroscópicos de RMN- ^{13}C indican que este último permanece inalterado.

Aunque no se tienen evidencias experimentales, la desinserción de $\text{CN}t\text{-Bu}$ podría transcurrir a través de la migración 1,2 de Si, que daría lugar a un intermedio no detectado

en el que el puente silil-carbamilo evolucionaría eliminando $\text{CN}t\text{-Bu}$ y generando un nuevo puente sililamido. Migraciones análogas 1,2-Si han sido descritas en sistemas cíclicos^{73,74,75} y acíclicos^{76,77,78} en los que el átomo de silicio ocupa una posición β respecto de un centro electrónicamente deficiente.

Un comportamiento análogo fue observado por Petersen⁷⁹ en el tratamiento de un complejo dimetil *ansa*-ciclopentadienilamido zirconio con CO_2 que proporciona, tras la inserción de tres equivalentes de CO_2 en cada uno de los enlaces Zr-Me y en el enlace Zr-N del puente sililamido, y la posterior desinserción de isocianato del puente sililcarbamato, un complejo en el que ha tenido lugar la sustitución de la función amido por otra alcoxo,

Esquema 8.



Esquema 8. Intercambio de grupo amido descrito para un sistema *ansa*-ciclopentadienilamido zirconio.

○ Caracterización estructural de los complejos 31-37

La caracterización estructural de los complejos **31**, **35** y **36** se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N, y por espectroscopía de RMN- ^1H y ^{13}C . Adicionalmente, fue posible realizar el estudio de la estructura cristalina de **31** por métodos de difracción de rayos X.

Sin embargo, la identificación de los complejos **32-34** sólo ha sido posible mediante la aplicación de técnicas espectroscópicas de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C . En la caracterización estructural del derivado **37**, aunque no se llegó a aislar, se pudo realizar una asignación completa de todas las señales observadas en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C mediante la aplicación de experimentos bidimensionales, g-HMQC y g-HMBC, y NOESy (APÉNDICE 1-A2, p. 301).

> **Espectroscopía de RMN**

Complejos 31 y 35

Los desplazamientos químicos de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C de los complejos iminoacilo **31** y **35**, así como las asignaciones realizadas se recogen en la **Tabla 4**.

ppm	31		35	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiMe-	0,46 (s,3H) 0,68 (s,3H)	3,0 4,9	0,47 (s,3H) 0,70 (s,3H)	2,8 5,4
-N-C(CH₃)₃	1,29 (s, 18H)	36,3 C(CH ₃) ₃ 55,6 C(CH ₃) ₃ Δδ=19,3	1,20 (s, 18H)	36,3 C(CH ₃) ₃ 55,3 C(CH ₃) ₃ Δδ=19
C₅H₃	6,27 (d, 2H) 7,14 (t, 1H)	119,2 119,6 C _{ipso} 126,0	6,66 (t, 1H) 7,22 (d,2H)	117,4 C _{ipso} 120,1 132,8
CMe	2,06	23,4 267,0	2,55	24,3 258,6
<i>t</i>Bu (<i>t</i>BuCN)			1,07 (s, 9H)	29,7 62,2
η²(C=N)2,6Me₂C₆H₃	1,81 (s, 6H, -Me) 6,88-6,98 (m, 3H, C ₆ H ₃)	18,4(-CH ₃) 128,5 132,0 147,1		

Tabla 4. Desplazamientos químicos (en ppm) de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C, así como las asignaciones realizadas para las especies **31** y **35**.

El sistema de señales observado para la especie **31** es análogo al observado para el complejo iminoacilo de titanio **28**, mientras que, como es evidente, en los espectros de RMN-¹H y ¹³C del derivado iminoacilo **35**, las resonancias comunes a los correspondientes espectros de **28** y **31** son las debidas al ligando ciclopentadienilo disustituido y al grupo metilo que emigra del metal al átomo de *Cipso* del ligando isocianuro. Adicionalmente, en lugar de las resonancias debidas al fragmento Me₂C₆H₃ se observan las señales debidas al

grupo *t*-Bu, un singlete que integra para 9H (^1H) y dos resonancias (^{13}C), procedente de la molécula de $\text{CN}t\text{-Bu}$ insertada en el enlace Zr-Me .

En el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$, la formación del ligando iminoacilo, que resulta de la inserción de isocianuro en el enlace Zr-Me , queda avalada en el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ por el desplazamiento a campo bajo de la señal del grupo metilo, que pasa de estar directamente unido al metal en el complejo de partida **20** (δ 0,13), a estar unido al átomo de *Cipso* del ligando iminoacilo en los complejos **31** (δ 2,06) y **35** (δ 2,55). En el espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ se observa, como característica, la resonancia debida al átomo de *Cipso* del ligando iminoacilo que aparece a campo bajo (**31**[δ 267,0]; **35**[δ 258,6]).

La simetría C_s , mostrada por el comportamiento espectroscópico observado, es acorde con una descripción en la que el sistema de enlace C-C-N-C del ligando iminoacilo se sitúa en el plano de simetría de la molécula. Con el propósito de establecer la disposición adoptada por dicho ligando iminoacilo en los complejos **31** y **35**, se realiza un estudio NOESy (cuyos resultados se recogen y describen en el APÉNDICE 1-C1-a, p. 321) por irradiación del grupo metilo que se une al átomo de carbono *ipso* del ligando iminoacilo. Dichos resultados indican, que la disposición adoptada por el ligando iminoacilo en ambos casos, es única en disolución, y se corresponde con aquella que dispone al átomo de **C** en una *posición pseudoaxial* y el átomo de **N** se coordina al metal ocupando una posición próxima al anillo ciclopentadienilo, **Figura 22**.

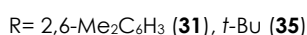
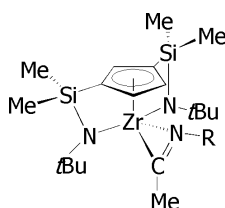


Figura 22. Disposición del ligando iminoacilo presente en los complejos **31** y **35**.

La orientación que adopta el ligando iminoacilo en disolución es, por tanto, análoga a la observada en estado sólido tanto para el complejo **31**, cuyo estudio estructural se muestra más adelante (p. 162), como para el derivado análogo benciliminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_2\{\eta^2\text{-CBz[=NAr]}\}]$.⁵⁴

Complejos 32-34

La identificación de los complejos **32-34** se realiza de forma tentativa y en base a la información que proporcionan los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$, en los que es posible determinar tanto el número de moléculas de isocianuro insertadas como la simetría del complejo

formado, y los espectros de RMN-¹³C, a partir de los que es posible determinar la orientación de las transformaciones y por tanto la naturaleza de la especie, ya sea iminoacilo, imino-iminoacilo, iminoacilo-iminocarbamoilo ó (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo, en base a los desplazamientos químicos de las resonancias observadas a campo bajo.

En la **Tabla 5** se muestran los desplazamientos químicos de los sistemas de señales observados en RMN-¹H para cada una de las especies señaladas. De los espectros de RMN-¹³C únicamente se indican y asignan las resonancias que aparecen a campo bajo, puesto que, como se indicó anteriormente, son las que proporcionan información sobre la naturaleza de las especies formadas. La asignación del resto de resonancias observadas en el espectro de RMN-¹³C se ve dificultada por no ser posible detectar cada uno de los complejos como especies únicas.

Complejos 32 y 33

El sistema de señales observado para los complejos **32** y **33**, indica que son especies asimétricas, ya que, en el espectro de RMN-¹H las señales correspondientes al ligando ciclopentadienilo disustituido que se observan incluyen; cuatro señales debidas a los grupos metilo unidos a silicio, una para cada uno de los grupos *t*-Bu de puente sililamido y un sistema constituido por tres multipletes debidos a los tres protones del anillo ciclopentadienilo.

Adicionalmente, se observan para el derivado **32** cinco señales, cada una de las cuales integra para 3H, siendo cuatro de ellas asignadas a cuatro grupos metilo correspondientes a dos fragmentos 2,6-*Me*₂C₆H₃, y la que resta, al grupo metilo que emigra. Para el compuesto **33**, se observan siete señales que integran para 3H cada una, siendo seis de ellas debidas a la presencia en la molécula de tres fragmentos 2,6-*Me*₂C₆H₃, y la otra debida al ligando metilo que emigra. Ésto corrobora la formulación de los derivados **32** y **33** como especies que resultan de la inserción de dos y tres moléculas de isocianuro, respectivamente.

Sin embargo, el comportamiento espectroscópico observado para la especie **34** indica que su estructura presenta un plano de simetría, observándose para el ligando ciclopentadienilo, dos señales debidas a los cuatro grupos metilo unidos a silicio, una señal que corresponde a los dos grupos *t*-Bu, y un sistema de señales doblete-triplete debido a los protones del anillo ciclopentadienilo.

C_6D_6			
ppm	32	33	34
	RMN-¹H	RMN-¹H	RMN-¹H
-SiMe-	0,48 (s, 3H) 0,60 (s, 3H) 0,66 (s, 3H) 0,76 (s, 3H)	0,51 (s, 3H) 0,59 (s, 3H) 0,66 (s, 3H) 0,74 (s, 3H)	0,51 (s, 6H) 0,69 (s, 6H)
-N-C(CH₃)₂	0,96 (s, 9H) 1,11 (s, 9H)	0,96 (s, 9H) 1,16 (s, 9H)	1,41 (s, 18H)
C₅H₃	5,79 (m, 1H) 6,00 (m, 1H) 6,84 (m, 1H)	6,00 (m, 1H) 6,21 (m, 1H) 7,08 (m, 1H)	6,31 (d, 2H) 7,15 (t, 1H)
Zr-CMe (C=N)-2,6-Me₂Ar	1,83 (s, 3H) 1,86 (s, 3H) 1,96 (s, 3H) 2,09 (s, 3H) 2,20 (s, 3H) 6,90-7,20 (m, 6H, C ₆ H ₃)	1,56 (s, 3H) 1,67 (s, 3H) 1,95 (s, 3H) 2,04 (s, 3H) 2,08 (s, 3H) 2,12 (s, 3H) 2,20 (s, 3H) 6,90-7,20 (m, 6H, C ₆ H ₃)	1,49 (s, 3H) 1,72 (s, 6H) 2,05 (s, 6H) 6,90-7,20 (m, 6H, C ₆ H ₃)
RMN-¹³C	258,0 218,5	256,0 218,2 172,1	261,7 171,7

Tabla 5. Desplazamientos químicos (en ppm) de las resonancias observadas en RMN-¹H y ¹³C y las asignaciones realizadas para los derivados **32, 33 y 34**.

Adicionalmente, se observan tres señales, dos de ellas que integran para 6H asignadas a los grupos metilo de dos fragmentos 2,6-Me₂C₆H₃, y la que resta que integra para 3H, asignada al grupo metilo que emigra. Esta asignación es consecuente con la propuesta del complejo **34** como el que resulta de la *inserción neta* de dos equivalentes de isocianuro en el enlace Zr-Me.

La orientación de los procesos de inserción, dirigidos a los enlaces M-N y/o M-Me, que determina la naturaleza iminoacilo-iminocarbamoilo, (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo e imino-iminoacilo, para las especies **32, 33 y 34**, respectivamente, se encuentra avalada por la asignación, en el espectro de RMN-¹³C, de las resonancias correspondientes a los átomos de carbono *ipso* de los fragmentos de isocianuro insertados que se muestra en la **Figura 23**.

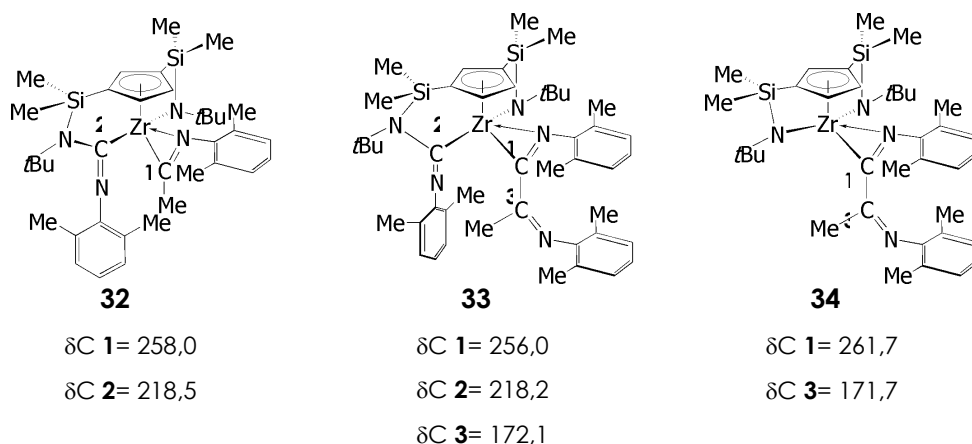


Figura 23. Desplazamientos químicos correspondientes a los átomos de *Cipso* de los fragmentos imino presentes en las especies iminoacilo-iminocarbamoilo, (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo e imino-iminoacilo.

La propuesta de especie iminoacilo-iminocarbamoilo para **32** e imino-iminoacilo para **34** se encuentra avalada, en primer lugar, por la diferente simetría observada para cada una de ellas, y en segundo lugar, por la asignación, en el espectro de RMN- ^{13}C , de las resonancias que aparecen a δ 258,0 y δ 218,5 para los átomos de carbono *ipso* de fragmentos iminoacilo e iminocarbamoilo correspondientes a la especie **32**, y de las resonancias que aparecen a δ 261,7 y δ 171,7 para los dos átomos de *Cipso* del ligando imino-iminoacilo en **34**.

A su vez, la propuesta de especie (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo para **33** se encuentra avalada por la asignación, en el espectro de RMN- ^{13}C , de las resonancias que aparecen a δ 256,0, δ 218,2 ppm y δ 172,1 ppm, a los átomos de carbono *ipso* del fragmento iminoacilo unido directamente al centro metálico, del iminocarbamoilo y del grupo imino terminal que soporta al grupo metilo que emigra en la etapa de inserción del primer equivalente de isocianuro, respectivamente.

Las asignaciones de los átomos de *Cipso* del fragmento iminoacilo de **32** e imino-iminoacilo de **33** y **34** están de acuerdo con lo observado en el experimento g-HMBC realizado y permite a su vez, asignar las señales que aparecen a δ 2,09, δ 1,67 y δ 1,49 a los grupos metilo unidos al átomo de *Cipso* de iminoacilo tanto para **32** como para **33** y **34**, respectivamente (debido al acoplamiento a larga distancia existente entre los protones del grupo metilo y el átomo de *Cipso* comentados).

Las asignaciones correspondientes a los átomos de *Cipso* de fragmento iminocarbamoilo se realizan en base a los desplazamientos químicos observados en derivados análogos, **Figura 24**.

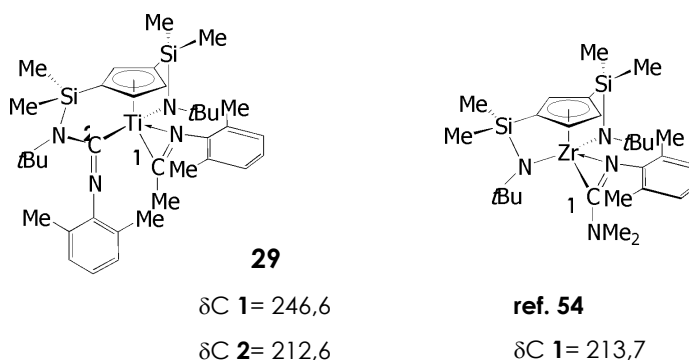


Figura 24. Desplazamientos químicos correspondientes a *Cipso* del fragmento iminocarbamoilo.

El desplazamiento químico observado para las especies de zirconio **33** y **34** a δ 218,5 y 218,2, respectivamente, que se encuentra desplazado ligeramente a campo bajo respecto del observado en el derivado iminocarbamoilo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] [$\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C}[\text{NMe}_2][=\text{N}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3)]\}^{\text{54}}$ (δ 213,7), podría deberse a que en **33** y **34** el grupo amido que se une al átomo de *Cipso* del fragmento iminocarbamoilo se une a su vez a un átomo de silicio, de modo que la densidad electrónica del átomo de N alojada en el orbital *p* la reparte entre ambos.

Parte de la secuencia de espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C registrada, se muestra en una serie de figuras que se recopilan en el APÉNDICE 1-B (p. 313).

Complejos iminoacilo **36** y **37**

El sistema de señales observado para los complejos **36** y **37** se recoge en la Tabla 6, así como las asignaciones realizadas.

La asignación completa mostrada en la Figura 25 de las señales y resonancias observadas para **37**, tanto en el espectro de RMN-¹H como de RMN-¹³C respectivamente, se realizó mediante la aplicación de experimentos bidimensionales, g-HMQC y g-HMBC, así como de un experimento NOESy, en el que se detectan aquellos núcleos que se encuentran próximos en el espacio respecto del irradiado (por acoplamiento de los mismos a través del espacio y no a través de enlaces). Dichos estudios se recogen en el APÉNDICE 1-A2 (p. 301).

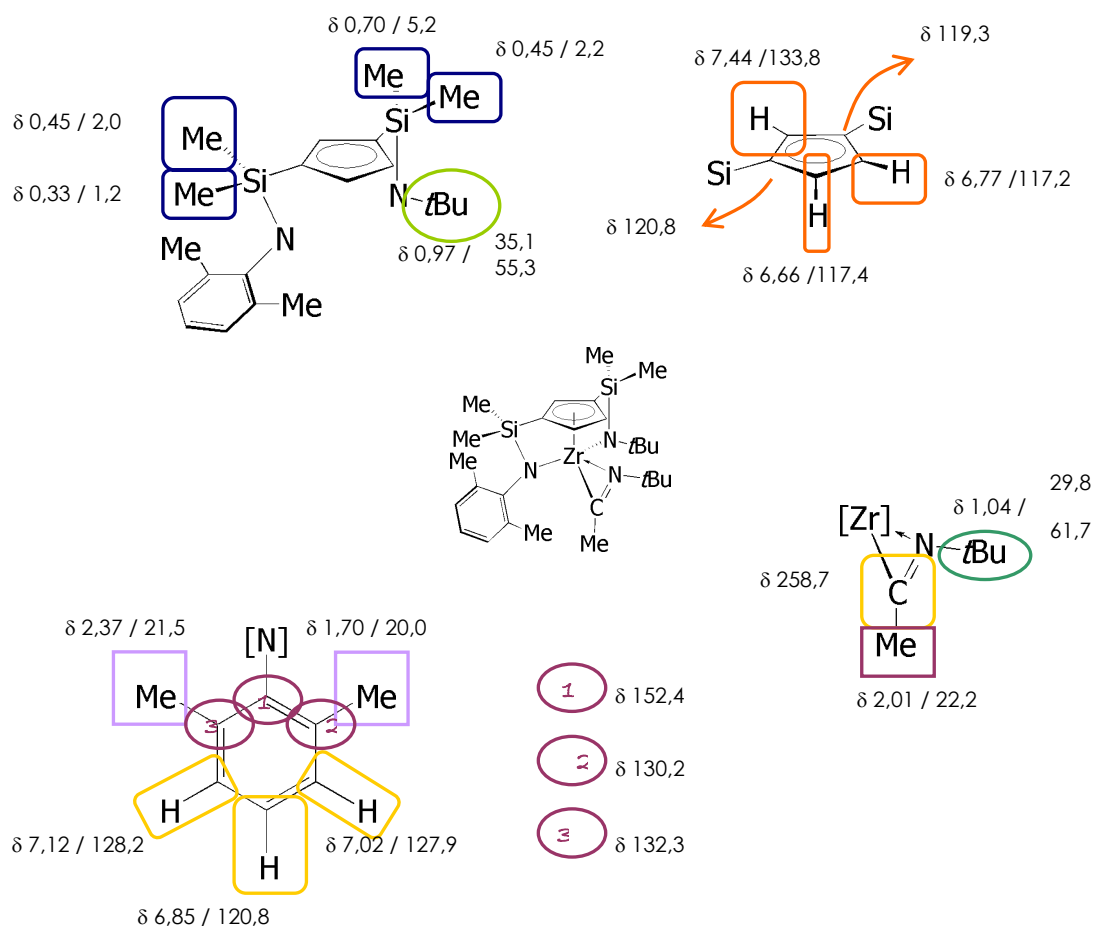


Figura 25. Asignación completa de RMN- ^1H y ^{13}C para **37**.

La especie **36** presenta el comportamiento espectroscópico característico de un compuesto asimétrico, de manera que en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se observan cuatro señales (^1H) y cuatro resonancias (^{13}C), para cada uno de los grupos metilo unidos a silicio, una señal (^1H) y dos resonancias (^{13}C), para cada grupo *t*-Bu, y un sistema de tres multipletes (^1H) y cinco resonancias (^{13}C) debidas a los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente.

En este caso, la asimetría se debe a que las inserciones tienen lugar en los enlaces Zr-Me y Zr-N del producto de partida **20**, lo que se encuentra avalado por las resonancias observadas en el espectro de RMN- ^{13}C a δ 246,7 y a δ 222,0, asignadas a los átomos de *Cipso* de los fragmentos iminoacilo e iminocarbamoilo, respectivamente.

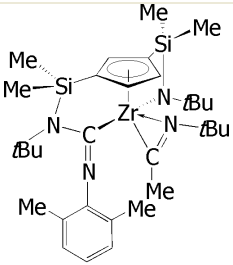
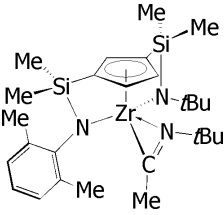
ppm	36		37	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
C₆D₆				
-SiMe-	0,56 (s, 3H) 0,64 (s, 3H) 0,65 (s, 3H) 0,79 (s, 3H)	2,1 3,5 4,2 4,9	0,33 (s, 3H) 0,45 (s,3H) 0,45 (s,3H) 0,70 (s,3H)	1,2 2,0 2,2 5,2
-N-C(CH₃)₃	1,03 (s, 9H) 1,19 (s, 9H)	35,4 C(CH ₃) ₃ 54,2 C(CH ₃) ₃ Δδ= 18,8 30,5 C(CH ₃) ₃ 56,0 C(CH ₃) ₃ Δδ= 25,5	0,97 (s, 9H)	35,1 C(CH ₃) ₃ 55,3 C(CH ₃) ₃ Δδ= 20,2
C₅H₃	5,48 (m, 1H) 5,91 (m, 1H) 6,36 (m, 1H)	113,5 116,5 Cipso 117,0 119,1 Cipso 119,6	6,62 (m, 1H) 6,77 (m, 1H) 7,43 (m, 1H)	117,2 117,4 119,3 Cipso 120,8 Cipso 133,8
Zr-C(Me)=N(f-Bu)	2,50 (s, 3H, Me) 1,07 (s, 9H, tBu)	24,2 (Zr-C-CH ₃) 29,9 δ(C(CH ₃) ₃) 59,2 δ(C(CH ₃) ₃) Δδ= 29,3 246,7 Zr-C(Me)	1,04 (s, 9H) 2,01 (s,3H,Me)	29,8 δ(C(CH ₃) ₃) 61,7 δ(C(CH ₃) ₃) Δδ= 31,9 22,2 258,7 Zr-C(Me)
Zr-CN(2,6-Me₂Ar)-Npte-	2,08 (s, 3H, Me) 2,23 (s, 3H, Me) 6,80-7,00 (m,3H,HAr)	19,6 (-Me) 21,0 (-Me) 123,8 127,7 128,1 128,2 128,5 151,3 (<i>Cipso</i> N-C(Ar)) 222,0 (Zr-C-Npte)		
-N(2,6-Me₂C₆H₃)			1,70 (s, 3H, Me) 2,37 (s, 3H, Me) 7,02 (m, 1H) 7,12 (m, 1H) 6,85 (m, 1H)	20,0 21,5 120,8 127,9 128,2 130,2 132,3 152,4 <i>Cipso</i> C ₆ H ₃

Tabla 6. Desplazamientos químicos (en ppm) de las resonancias observadas en RMN-¹H y ¹³C y las asignaciones realizadas para los derivados **36** y **37**.

Por otro lado, el comportamiento espectroscópico observado para el producto de descomposición térmica de **36**, confirma que se ha producido la sustitución del fragmento *tert*-butilimido del puente sililamido por otro 2,6-dimetilfenilimido. Así, el ligando iminoacilo permanece inalterado y la asimetría se justifica por la presencia de *dos grupos sililamido diferentes* en el ligando ciclopentadienilo.

Las dos observaciones experimentales que de forma inequívoca avalan que el ligando (*tert*-butil)iminoacilo permanece inalterado en el proceso de desinserción del equivalente de CN*t*-Bu son:

- En el espectro de RMN-¹³C del complejo **37** no se observa la resonancia correspondiente al átomo de *Cipso* de un fragmento iminocarbamilo que, sí se observa en el espectro de RMN-¹³C de la especie **36**. Sin embargo, se pone de manifiesto la presencia del ligando iminoacilo en la estructura del derivado **37**, por observarse la resonancia debida al átomo de *Cipso* del mismo.
- Las resonancias correspondientes en RMN-¹³C asignadas a los grupos *t*-Bu de los fragmentos $-\text{SiMe}_2-\eta^1-\text{N}(\textit{t}\text{-Bu})$ (δ 35,1 y 55,3) y $[\text{Zr}]-\{\eta^2-\text{C}(\text{Me})=\text{N}(\textit{t}\text{-Bu})\}$ (δ 29,8 y 61,7) aparecen a valores de desplazamiento químico análogos a los observados para los grupos *t*-Bu de puente sililamido y de ligando *tert*-butiliminoacilo en el complejo **35**, Figura 26.

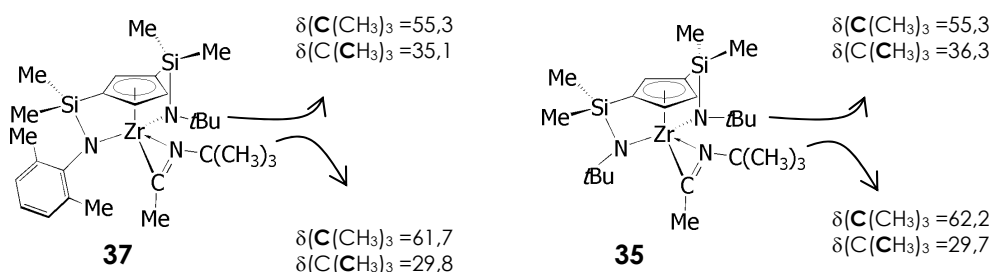


Figura 26. Desplazamientos químicos de las resonancias correspondientes al grupo *t*-Bu de ligando iminoacilo.

> Estudio de difracción de rayos X de **31**

Fue posible disponer de monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina del derivado **31** por enfriamiento a -40°C de una disolución del mismo en pentano.

En la Figura 27 y Figura 28 se muestra el diagrama ORTEP de las vistas lateral y superior de la estructura del derivado iminoacilo **31**.

En la **Tabla 7** se recoge una selección de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos.

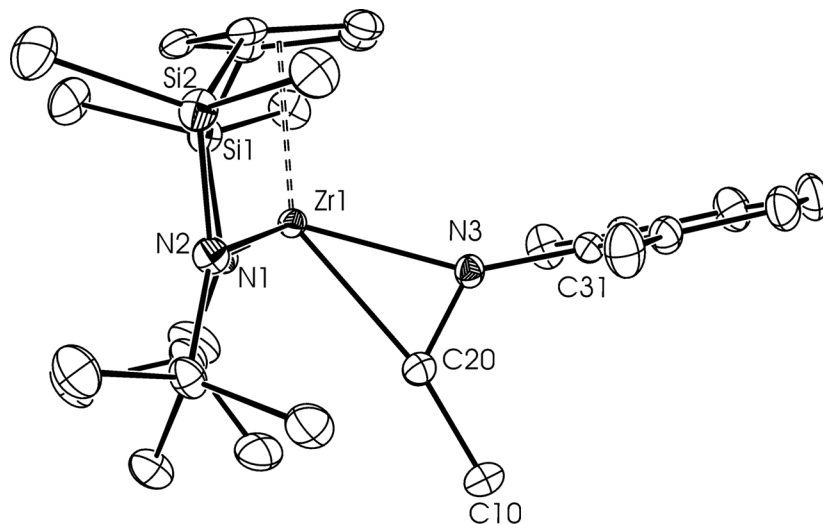


Figura 27. Diagrama ORTEP: Vista lateral del complejo iminoacilo **31**.

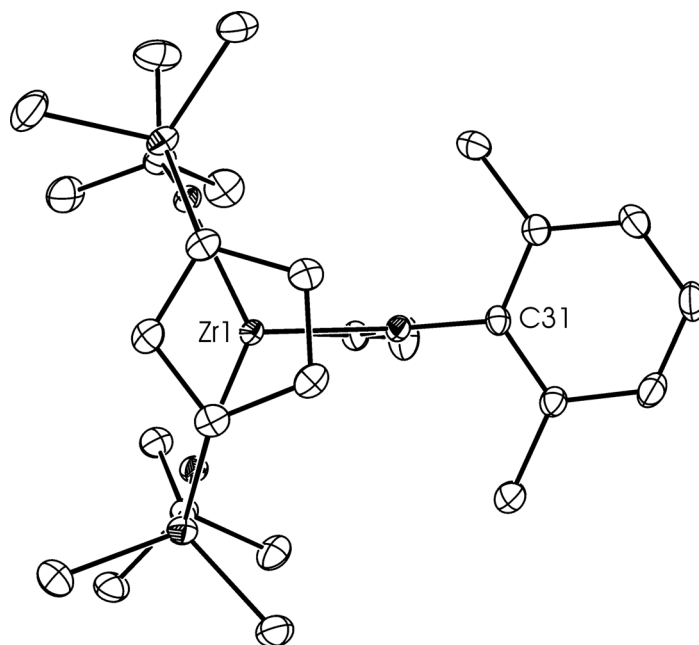


Figura 28. Diagrama ORTEP: Vista superior del complejo iminoacilo **31**.

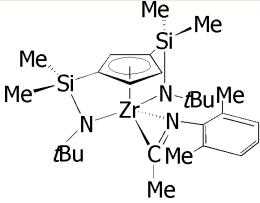
			
31			
DISTANCIAS de enlace (Å)			
C1-C2	1,440 (4)	Zr-C3	2,522 (3)
C2-C3	1,423 (4)	Zr-C4	2,518 (3)
C3-C4	1,438 (4)	Zr-C5	2,506 (3)
C4-C5	1,426 (4)	Zr-C20	2,278 (3)
C5-C1	1,436 (4)	Zr-N1	2,185 (2)
Zr-Cg	2,2012	Zr-N2	2,175 (3)
Zr-C1	2,516 (3)	Zr-N3	2,176 (2)
Zr-C2	2,517 (3)	C20-N3	1,299 (4)
ÁNGULOS de enlace (°)			
Cg-Zr-N1	99,02 (8)	Zr-N2-Si2	105,49 (13)
Cg-Zr-N2	98,26 (8)	Zr-N2-C21	128,61 (18)
Cg-Zr-C20	143,00 (8)	N1-Zr-N2	126,90 (9)
C1-Si1-N1	95,90 (12)	N3-Zr-C20	33,82 (10)
C4-Si2-N2	94,98 (13)	Zr-C20-N3	68,78 (16)
Si1-N1-C11	122,4 (2)	Zr-N3-C20	77,40 (16)
Zr-N1-Si1	104,95 (12)	C20-N3-C31	128,8(3)
Zr-N1-C11	132,4 (2)	C31-N3-Zr	153,8(2)
Si2-N2-C21	124,75 (19)		

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativas para el derivado iminoacilo **31**.

El centro metálico presenta un entorno típico pseudotetraédrico distorsionado que se encuentra definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo, los dos átomos de nitrógeno (N1 y N2) de los puentes sililamido y por el punto medio de la distancia C-N del ligando iminoacilo, η^2 coordinado, considerando que éste ocupa una única posición de coordinación en el entorno del centro metálico.

En la estructura cristalina, y de acuerdo con el comportamiento espectroscópico que presenta el derivado **31**, se observa que el ligando iminoacilo se coordina al centro metálico de modo que el sistema de enlace C10-C20-N3-C31 se encuentra contenido en un plano, que a su vez contiene al átomo de Zr y al centroide del anillo ciclopentadienilo, bisecta al

ángulo N1-Zr-N2, y es perpendicular al plano definido por el anillo ciclopentadienilo, al que divide en dos partes iguales.

Las distancias de enlace Cg-Zr, Zr-N1 y Zr-N2 son similares a las observadas en el derivado iminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CBz[=N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}]^{54}$ y ligeramente superiores a las que se observan en el complejo metilo **20** ($d(\text{Cg-Zr})$: 2,1457 Å, $d(\text{Zr-N1})$: 2,123(2) Å, $d(\text{Zr-N2})$: 2,112(2) Å). Este hecho pone de manifiesto una coordinación del ligando ciclopentadienilo menos efectiva en el derivado **31** que en el complejo **20**, como consecuencia de la coordinación η^2 del ligando iminoacilo en la que aporta $4e^-$ al centro metálico, en lugar de los $2e^-$ con los que contribuye el grupo metilo. Adicionalmente dicha coordinación, hace que el ángulo de enlace de enlace Cg-Zr-C20, sea $32,1^\circ$ más abierto que su análogo, Cg-Zr-C10 ($110,90^\circ$), en el complejo de partida **20**.

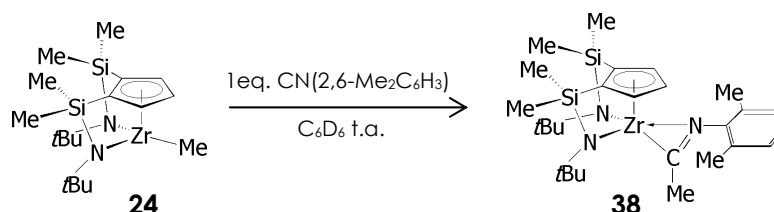
La suma de los ángulos del entorno de los átomos de nitrógeno, N2 y N1 es de $358,85^\circ$ y $359,75^\circ$ respectivamente, y la correspondiente al N3 del fragmento iminoacilo es de 360° . Por lo que todos ellos presentan un entorno trigonal plano, siendo asumida una hibridación sp^2 , que pone de manifiesto la participación de una interacción $\pi\text{-d}\pi$ en su coordinación frente al metal. Los valores de las distancias de enlace, en Å, Zr-N2 y Zr-N1 indican que la contribución de la interacción π es menor que en el producto monometilo, como era de esperar.

Por último, cabe señalar que los planos que contienen, por un lado al anillo ciclopentadienilo y por otro, al anillo fenilo son prácticamente paralelos siendo el ángulo entre ellos de $8,1^\circ$.

REACCIONES DE INSERCIÓN DEL COMPLEJO **24** CON $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ Y $\text{CN}t\text{-Bu}$

○ **Reacción con $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Síntesis de los complejos $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NAr]}\}]$ **38** y $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C[=NAr]-CMe[=NAr]}\}]$ **39****

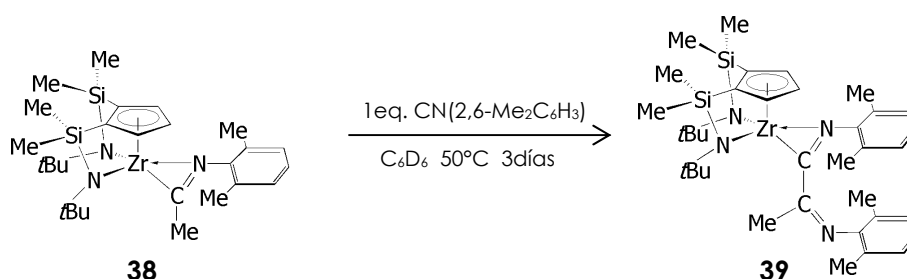
La reacción de inserción de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ en el enlace Zr-Me del complejo **24** tiene lugar de forma inmediata a temperatura ambiente, tal y como se observa por el ensayo realizado a escala de tubo de RMN, **Esquema 9**.



Esquema 9. Transformación del complejo **24** en el derivado iminoacilo **38**.

El complejo iminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NAr]}\}]$ **38** se aísla a **escala preparativa** como un sólido de color marrón claro con un rendimiento del 97%, por adición de tolueno a temperatura ambiente sobre la mezcla sólida del complejo **24** y un equivalente de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Es un producto sensible a la humedad y al O_2 , que se debe almacenar en la caja seca, soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, alifáticos y aromáticos, y estable en disolución, tanto a temperatura ambiente como cuando se calienta hasta una temperatura de 140°C .

El tratamiento de una disolución de **38** en C_6D_6 con un equivalente adicional de isocianuro, y el posterior calentamiento de la mezcla de reacción a 50°C durante 3 días, conduce a una conversión cuantitativa del complejo iminoacilo en un compuesto imino- η^2 -iminoacilo como especie única y pura, que resulta de la inserción del segundo equivalente de isocianuro en el enlace $[\text{Zr}]\text{-}\{\text{CMe[=NAr]}\}$, **Esquema 10**. El espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ muestra que el ligando imino-iminoacilo se dispone de tal manera que la molécula presenta un plano de simetría, lo que evidencia que las inserciones tienen lugar por etapas en los enlaces Zr-Me y $\text{Zr-}\{\text{CMe[=NAr]}\}$. Los datos de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (p. 177) confirman la naturaleza imino-iminoacilo indicada.



Esquema 10. Formación del derivado imino- η^2 -iminoacilo **39**.

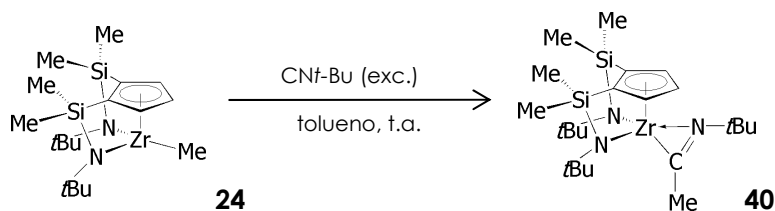
Esta reacción se ensaya a **escala preparativa** manteniendo las condiciones de reacción descritas anteriormente. Así, el complejo iminoacilo **38** en tolueno, se hace reaccionar con 1 equivalente de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. El derivado **39** se aísla como un aceite de color marrón oscuro con un rendimiento cuantitativo superior al 90%, y se almacena en la caja seca donde permanece inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio y térmicamente estable en disolución en ausencia de un exceso de isocianuro. Aunque experimentalmente se observa que reacciona con un exceso de isocianuro por calentamiento de la mezcla de reacción a 80°C , no se observa una conversión limpia del mismo en alguna especie única e identificable.

○ **Reacción con CN*t*-Bu.** Síntesis de $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-N*t*-Bu)]_2\}-\{\eta^2-CR_1[=N(*t*-Bu)]\}]$ **40** [$R_1 = Me$] y otros derivados de posteriores reacciones de inserción **41** [$R_1 = -CMe[=N(*t*-Bu)]$] y **42** [$R_1 = -C[=N*t*Bu]-CMe[=N*t*-Bu]$]. Así como de la mezcla de especies $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-N*t*-Bu)][SiMe_2(NH*t*-Bu)]\}-L]$ **43** $L = \{\eta^1-N*t*-Bu[C(-CH_2-C[=N*t*Bu])=C(\eta^1-N*t*Bu)]\}$ y **44** $L = \{\eta^1-N*t*Bu[C(-C[=N*t*Bu]-CH_2)=C(\eta^1-N*t*Bu)]\}$

La conversión del complejo metilo ciclopentadienil-di[silil(*terc*-butil)amido] **24** en el correspondiente derivado *terc*-butiliminoacilo **40**, tiene lugar de forma instantánea tras la adición a temperatura ambiente de CN*t*-Bu a una disolución de **24** en C₆D₆. Experimentalmente se observa que, el complejo (1,2) iminoacilo **40** no reacciona a temperatura ambiente con cantidades adicionales de isocianuro. Sin embargo, el tratamiento térmico de dicha mezcla de reacción, conduce a productos que resultan de reacciones adicionales de inserción de CN*t*-Bu.

Teniendo en cuenta la inercia química del complejo iminoacilo frente a un exceso de CN*t*-Bu a temperatura ambiente, y la volatilidad del isocianuro que dificulta el ajuste de la estequiometría, el derivado **40** se puede aislar, a escala preparativa, por tratamiento de una disolución del complejo **24** en tolueno con un exceso de isocianuro a temperatura ambiente.

Esquema 11.



Esquema 11. Síntesis del complejo (*terc*-butil)iminoacilo **40**.

El compuesto **40** se obtiene como un sólido de color marrón con un rendimiento del 94%, y se almacena en la caja seca, donde permanece inalterado durante largos períodos de tiempo. Es un producto soluble en todos los disolventes alifáticos y aromáticos de uso común en el laboratorio, así como en THF y éter, y es estable en disolución aunque se caliente a temperaturas superiores a 100°C.

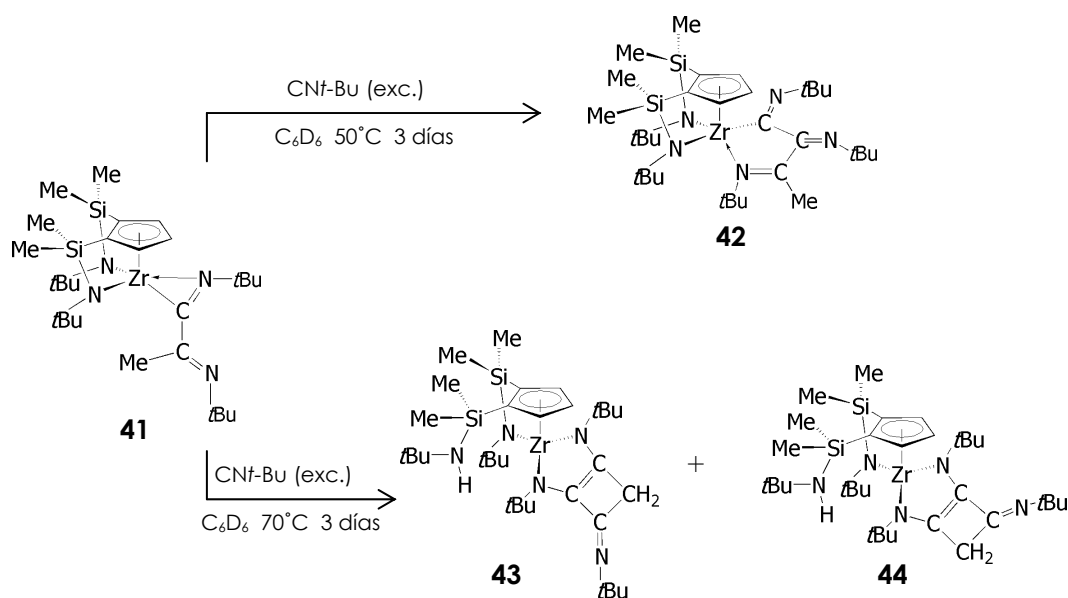
Como hemos indicado, el tratamiento térmico de la mezcla de reacción que contiene el complejo **40** en presencia de isocianuro, conduce a productos que resultan de reacciones adicionales de inserción de CN*t*-Bu. Así, el tratamiento de una disolución de **40**, en C₆D₆, y posterior calentamiento a 50°C conduce al complejo imino-η²-iminoacilo **41**. El espectro de RMN-¹H, pone de manifiesto que el derivado **41** presenta una simetría C_s, lo que indica, de forma inequívoca, que el sistema de enlace C-C[=N-C]-C[M-Cg]=N-C, formado por inserción

del segundo equivalente de isocianuro en el enlace $\text{Zr}\{-\{\text{CMe}=\text{NR}\}\}$ del derivado **40**, se encuentra formalmente en el plano de simetría de la molécula.

Para transformar de forma cuantitativa el producto de monoinserción **40** en el de doble inserción **41** es necesario ajustar rigurosamente la proporción molar 1:2 complejo metilo 24:isocianuro, ya que mientras que un defecto de isocianuro conduce a una mezcla de ambos complejos, un exceso de isocianuro en idénticas condiciones de reacción conduce a la mezcla constituida por el derivado **41** y el complejo resultado de la triple inserción **42**.

El complejo imino-iminoacilo **41** es estable en disolución a temperatura ambiente y no se altera tras un tratamiento térmico hasta 75°C. El aumento gradual de la temperatura desde 80°C a 140°C durante 7 días produce su descomposición por desinserción de $\text{CN}t\text{-Bu}$ dando lugar al complejo iminoacilo **40**.

La adición de un segundo equivalente de $\text{CN}t\text{-Bu}$ sobre la disolución de la especie **41** en C_6D_6 , produce una nueva inserción de isocianuro, que puede proporcionar dos productos de reacción diferentes; uno de ellos, el complejo de triple inserción **42**, mencionado anteriormente, cuando la mezcla de reacción se calienta a 50°C, y el otro, una mezcla de dos complejos zirconaciclopenteno **43** y **44**, cuando la mezcla de reacción se calienta a 70°C, Esquema 12. Todos ellos fueron caracterizados mediante la aplicación de distintas técnicas espectroscópicas de RMN, cuyos resultados se describen más adelante (pp. 181, 183).



Esquema 12. La inserción del tercer equivalente de isocianuro conduce en todos los casos a especies asimétricas.

Dicha caracterización estructural sugiere que el denominado complejo de triple inserción **42** es una especie de naturaleza diimino- η^2 -iminoacilo, resultado de la inserción secuencial de los tres equivalentes de CN*t*-Bu en los enlaces, Zr-Me (de la especie **24** de partida), Zr-{CMe[=N(*t*-Bu)]} (del complejo iminoacilo **40**) y Zr-{C[N=(*t*-Bu)]-CMe[=N(*t*-Bu)]} (del complejo imino-iminoacilo **41**). Por tanto, es necesario admitir que la asimetría del derivado **42**, no se debe a que la inserción del tercer equivalente tiene lugar en un enlace Zr-N de uno de los puentes sililamido, sino a que el ligando (diimino)iminoacilo se coordina al metal a través de alguno de los grupos imino, dando lugar a una especie zircona-aza-ciclopenteno ó zircona-aza-ciclobuteno que, junto con el ligando di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo, determina que el entorno del centro metálico sea una pirámide de base cuadrada, análoga al descrito en el estudio por difracción de rayos X de la estructura cristalina del complejo [Zr{ η^5 -C₆H₃-1,2-[SiMe₂(η^2 -N*t*-Bu)]₂}Cl] (**15**).

Por otro lado, el estudio por espectroscopía de RMN, descrito en la página 183, sugiere que las especies **43** y **44** son de naturaleza diazazirconaciclopenteno, y que una de las etapas de reacción consiste en la activación del grupo metilo del ligando imino- η^2 -iminoacilo de la especie **41**, ya que se observan dos señales características para protones metilénicos diastereotópicos. La activación de dicho sustituyente metilo parece estar favorecida por la presencia de isocianuro en el medio de reacción, puesto que el tratamiento térmico de una disolución del derivado imino-iminoacilo **41**, no evoluciona hacia la formación de la especie zirconaciclobutano que resultaría de la *activación irreversible* C-H comentada.

Además, cuando se deja al aire una muestra de la mezcla de complejos **43** y **44** se obtiene un producto de hidrólisis único, confirmando que la inserción de 3 eq. de CN*t*-Bu conduce a la mezcla de complejos metalaciclopenteno **43** y **44**.

La naturaleza exacta de dicho producto de hidrólisis no pudo ser determinada mediante la interpretación de los espectros de RMN-¹H, y ¹³C (p. 186), aunque se realizaron experimentos bidimensionales, g-HMBC y g-HMQC (APÉNDICE 1-A4-d, p. 310) adicionales. Dichos experimentos muestran que el producto de hidrólisis no contiene el ligando ciclopentadienilo. Sin embargo, se detectan tres grupos *t*-Bu, lo que avalaría la presencia de los mismos en el ligando quelato diazabuteno presente en el entorno del centro metálico de los complejos de partida.

Los complejos **43** y **44** son diastereoisómeros y, aunque no se tienen evidencias experimentales, cada uno de ellos debe presentarse como una mezcla de enantiómeros.

No fue posible detectar la formación de los posibles intermedios por los que transcurre la transformación del compuesto **41** en la mezcla de especies **43** y **44**. No obstante, se puede proponer que el complejo **41**, en presencia de CN*t*-Bu evolucionaría con activación de un enlace C-H del grupo metilo del ligando imino- η^2 -iminoacilo, mediante

apertura de uno de los puentes sililamido, y daría lugar a la formación de una mezcla de enantiómeros *ansa*-ciclopentadienilamido zirconaciclobutano.

La reacción de estas especie zirconaciclobutano con un equivalente adicional de isocianuro, y la posterior redistribución con formación de un enlace C=C conduciría finalmente, a la mezcla de diastereoisómeros zirconaciclopenteno **43** y **44** aislados, **Figura 29**.

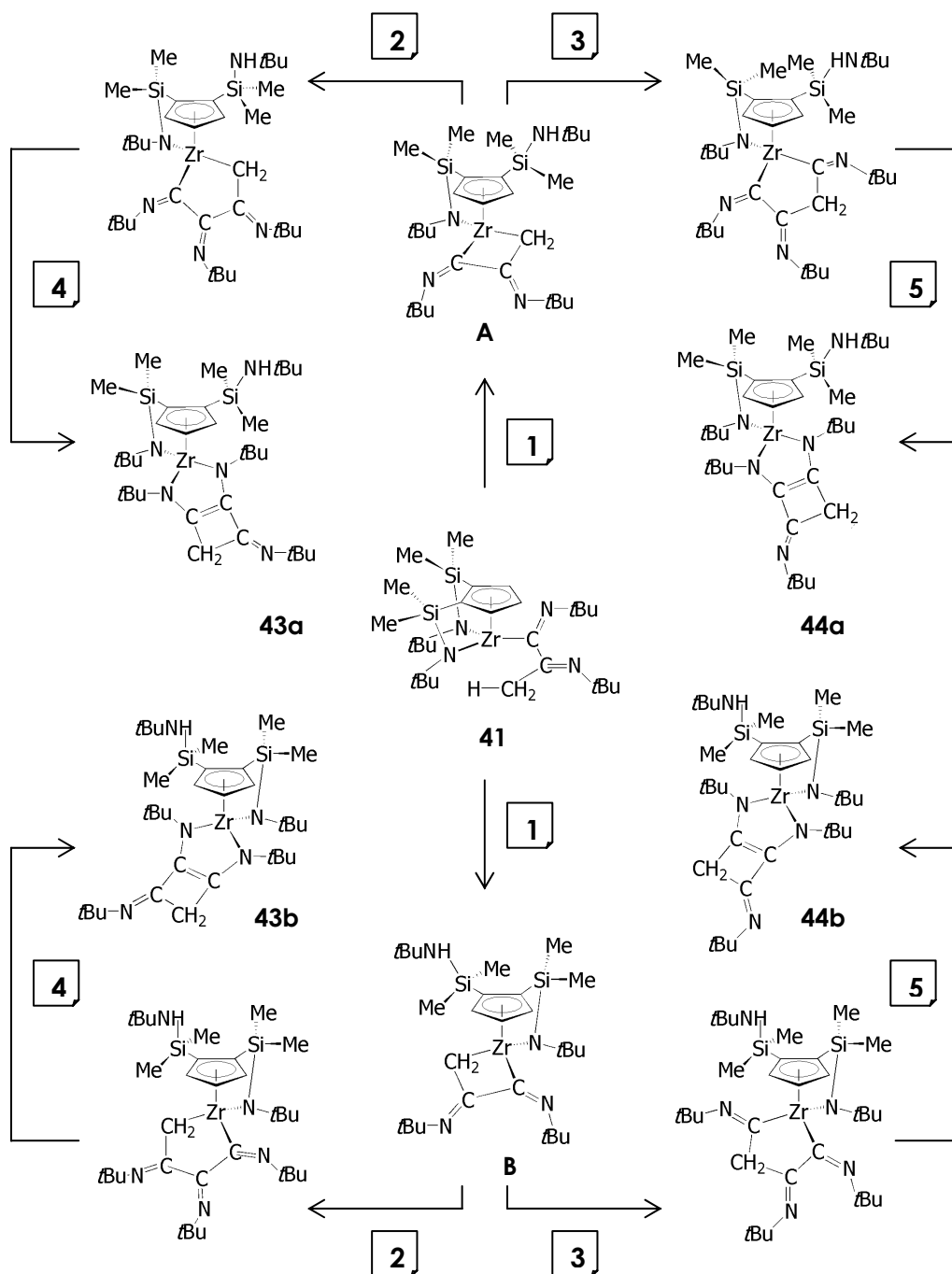


Figura 29. Mecanismo propuesto para la formación de la mezcla de los complejos **43** y **44**: **1**- Activación de un enlace C-H de grupo metilo; **2**- Inserción de $\text{CN}^t\text{-Bu}$ en el enlace Zr-CH_2 ; **3**- Ataque nucleófilo de $\text{CN}^t\text{-Bu}$ al centro electrófilo $[\text{Zr}]\text{-C(=N}^t\text{-Bu)}$; **4**- Acoplamiento C=C; **5**- Migración (1,2) del ligando metileno + acoplamiento C=C.

La proporción en la que se obtienen las especies **43** y **44** en la mezcla de reacción es siempre 1:3, respectivamente. La formación del precursor zirconaciclopentano que conduce a **44**, supone la coordinación previa de isocianuro al centro metálico ($14e^-$) y el posterior ataque nucleófilo del ligando metileno al átomo de carbono electrófilo del isocianuro coordinado, mientras que la formación del precursor zirconaciclopentano que conduce a **43**, supone el ataque nucleófilo directo del isocianuro al átomo de carbono electrófilo del fragmento iminoacilo $[Zr]-\{C[=Nt-Bu]-\}$.

Teniendo en cuenta ésto, una posible justificación de la selectividad de la reacción en la formación del derivado zirconaciclopenteno **44** frente a la formación de **43**, podría basarse en que la inserción de la tercera molécula de isocianuro, que transcurre con la coordinación de isocianuro al centro metálico y el posterior ataque nucleófilo del ligando metileno, se encuentra favorecida frente a la inserción que tiene lugar a través del ataque nucleófilo directo del ligando isocianuro al átomo de carbono electrófilo del resto iminoacilo, por tratarse este último de un centro reactivo que presenta un mayor impedimento estérico. Se pondría de manifiesto, por tanto, que el impedimento estérico que ejerce el grupo *t*-Bu del fragmento iminoacilo, es mayor frente al que ejerce el grupo *t*-Bu del sustituyente sililamino del anillo ciclopentadienilo que no participa en la formación de puente sililamido. Este último se puede disponer orientado hacia la cara del anillo ciclopentadienilo, que es opuesta a aquella en la que se coordina el fragmento metálico, de forma análoga a la orientación observada para los sustituyentes sililamino o clorosililo en los complejos monociclopentadienilo de titanio **7** y **8**, respectivamente, **Figura 30**.

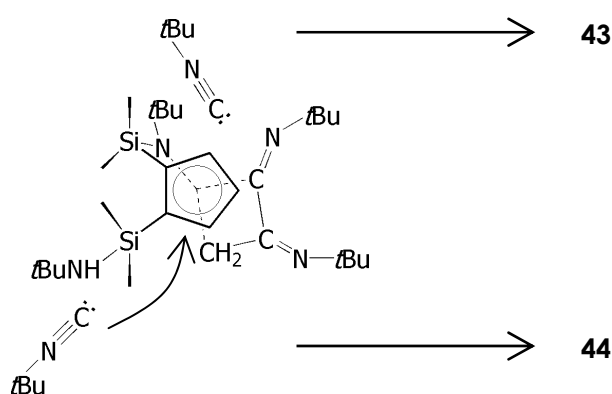
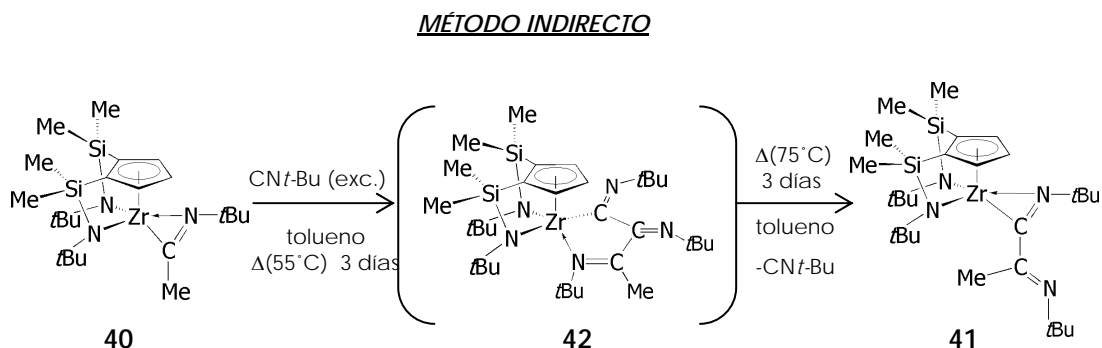


Figura 30. La coordinación de isocianuro al centro metálico parece estar favorecida frente al ataque nucleófilo al carbono electrófilo de fragmento iminoacilo.

Las especies **43** y **44** son térmicamente estables en disolución y no reaccionan con un exceso de $\text{CN}t\text{-Bu}$, mientras que la especie de triple inserción **42**, al igual que el derivado **41**, es térmicamente inestable y tras el calentamiento a una temperatura de 75°C se descompone por desinserción del isocianuro, cuyo átomo de carbono *ipso* se encuentra unido directamente al centro metálico, proporcionando el complejo de doble inserción imino- η^2 -iminoacilo **41**.

El *aislamiento de los complejos de triple inserción*, ya sea del compuesto **42** o la mezcla de complejos **43** y **44**, se puede realizar empleando un método directo por adición de un exceso de $\text{CN}t\text{-Bu}$, a temperatura ambiente, sobre una disolución del complejo imino- η^2 -iminoacilo **41** en tolueno, y calentando posteriormente la mezcla de reacción a 55° y 70°C , respectivamente (Esquema 12, p. 168).

Sin embargo, *el aislamiento de la especie de doble inserción imino- η^2 -iminoacilo 41* se ha conseguido empleando dos métodos; uno directo, por tratamiento de una disolución del complejo iminoacilo **40**, con un equivalente de $\text{CN}t\text{-Bu}$ mediante el ajuste riguroso de la estequiometría (p. 168), y otro, indirecto, que consiste en la formación "in situ" del complejo de triple inserción **42**, y su posterior transformación en el producto de doble inserción, tras el calentamiento a 75°C durante tres días de la disolución de dicho derivado **42** en tolueno, Esquema 13.



Esquema 13. Métodos indirecto ensayados para la síntesis de **41**.

Las especies de doble inserción **41**, y triple inserción **43** y **44**, se aíslan como aceites de color amarillo y ámbar, respectivamente, mientras que la especie **42** se aísla como un sólido de color naranja.

Los rendimientos con que se obtienen, son en todos los casos cuantitativos. Los complejos **42**, **43**, y **44** se almacenan en la caja seca donde permanecen inalterados. Son solubles en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, lo que dificulta la obtención de monocristales que permitirían el estudio de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

○ **Reacción de 40 con CN(2,6-Me₂C₆H₃). Síntesis del complejo [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η²-C[=NAr]-C[=NAr]-CMe[=N*t*-Bu]}}] **46****

Para poder comparar el comportamiento del complejo *tert*-butiliminoacilo **40** frente al observado para el derivado análogo **31** cuando éste se hace reaccionar con un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃), se ensayó su reacción con CN(2,6-Me₂C₆H₃).

Inicialmente, y tras la adición de un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃) a una disolución en C₆D₆ del complejo iminoacilo **40**, el espectro de RMN-¹H a temperatura ambiente, muestra las señales de ambos productos de partida inalterados.

El tratamiento térmico de esta disolución a una temperatura de 50°C durante 5 horas, conduce a una mezcla de productos, todos ellos de simetría C_s, entre los que junto al compuesto iminoacilo de partida **40**, se encuentran el complejo imino-iminoacilo **45**, que corresponde a la inserción adicional de un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃), y el complejo diimino-iminoacilo **46**, que corresponde a la inserción de dos equivalentes adicionales de CN(2,6-Me₂C₆H₃).

En el diagrama que aparece en la Figura 31 se muestra la variación con el tiempo de la proporción en la que se encuentran los diferentes complejos de monoinsertión **40**, imino-iminoacilo **45** y diimino-iminoacilo **46**. En él se muestra que no es posible el aislamiento de la especie **45**, siendo posible sólo su detección por espectroscopía de RMN, puesto que se observa la aparición de la especie **46**, antes de que se complete la transformación del complejo [Zr](1,2){CMe[=N(*t*-Bu)]} **40** en la especie [Zr](1,2){C[=NAr]-CMe[=N(*t*-Bu)]} **45**.

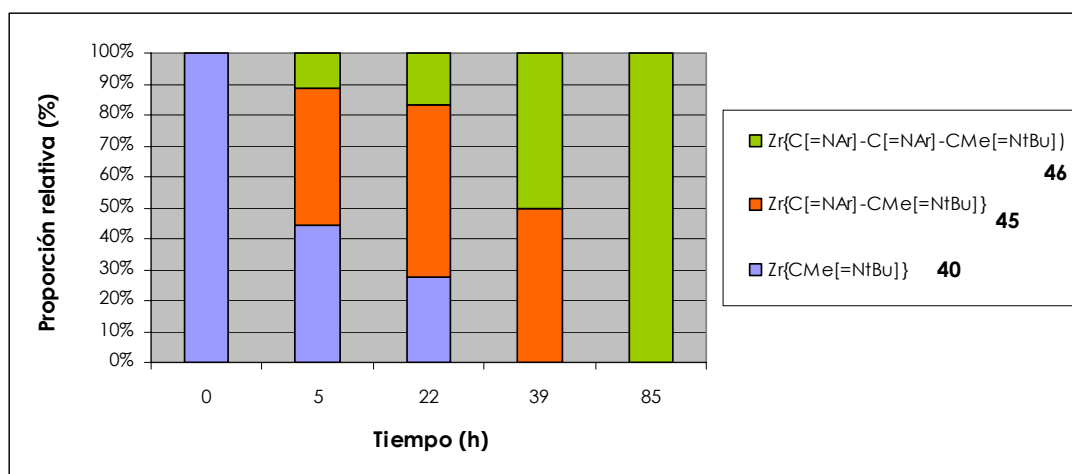
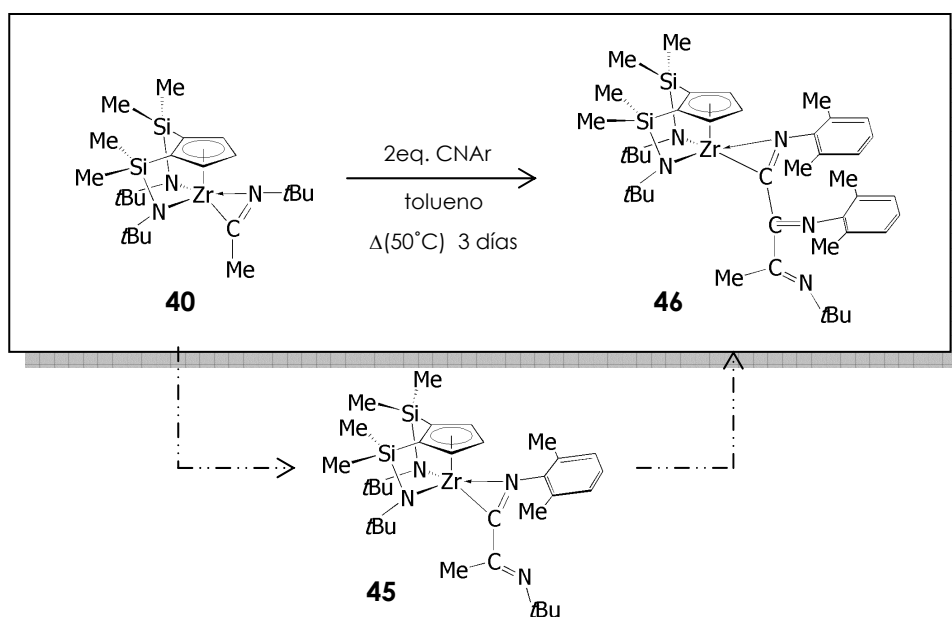


Figura 31. Variación en la proporción de la mezcla de **40** (azul), **45** (naranja) y **46** (verde) con el tiempo, manteniendo la temperatura (a 50°C) del tratamiento térmico constante.

Sin embargo, es posible completar la transformación de **40** en el derivado **46** cuando se añade un equivalente adicional de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ y se continúa el calentamiento a 50°C .

A la vista de estos resultados, sólo se llevó a escala preparativa la reacción del complejo metilo de partida **24** que conduce al aislamiento de la especie de triple inserción **46**, con un equivalente de $\text{CN}t\text{-Bu}$ y dos equivalentes de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$.

Inicialmente, se aísla el complejo iminoacilo **40** de la reacción de **24** con un exceso de $\text{CN}t\text{-Bu}$. Posteriormente, sobre la mezcla sólida del complejo (*tert*-butil)iminoacilo **40** e isocianuro aromático $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, en proporción molar 1:2, se añade tolueno a temperatura ambiente, y tras el calentamiento de la mezcla de reacción a 50°C se aísla el complejo diimino- η^2 -iminoacilo **46** como un sólido marrón con un rendimiento del 83%, **Esquema 14**. Dicho producto se almacena en la caja seca, para prevenir su descomposición por hidrólisis. Es soluble en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, y estable en disolución cuando ésta se somete a tratamiento térmico.



Esquema 14. Ensayo a escala de tubo de RMN, y preparativa, de la inserción secuencial de $\text{CN}t\text{-Bu}$ y $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$.

De forma análoga, se ensayaron reacciones adicionales de inserción de $\text{CN}t\text{-Bu}$ en el complejo 2,6-dimetilfeniliminoacilo (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **38**, pudiendo observar que dicho complejo permanece inalterado, aun cuando se fuerzan las condiciones de reacción.

De todos los resultados de reactividad obtenidos, relativos a los complejos metil di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio **20** y **24**, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1- A diferencia del derivado metilo (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **20**, el compuesto metilo (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **24** reacciona tanto con CN(2,6-Me₂C₆H₃) como con CN*t*-Bu, siendo posible aislar en ambos casos, productos de inserción múltiple de dos o de tres equivalentes de isocianuro.

2- El complejo iminoacilo **35** reacciona con un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃) para dar el complejo iminoacilo-iminocarbamoilo **36**, mientras que el derivado análogo **40** reacciona con uno y dos equivalentes de CN(2,6-Me₂C₆H₃), siendo posible aislar el complejo de triple inserción **46**.

3- Esta reactividad muestra que, en comparación con el complejo **20**, el entorno del centro metálico en el derivado **24** se encuentra menos congestionado, demostrando que el *requerimiento estérico* del ligando ciclopentadienil-1,2-disustituido es menor que el del ligando ciclopentadienil-1,3-disustituido.

4- En ambos sistemas (1,2) y (1,3), la inserción del primer equivalente de isocianuro (CN(2,6-Me₂C₆H₃) ó CN*t*-Bu) es *quimioselectiva* y afecta al enlace Zr-Me (Zr-Me = 310 KJmol⁻¹ y Zr-NMe₂ = 350 KJmol⁻¹).⁶⁴ Una vez formada la especie iminoacilo, los centros reactivos, frente a nuevas reacciones de inserción, son el enlace Zr-N y el carbono electrófilo del ligando iminoacilo. Experimentalmente se observa que, en el sistema que presenta el ligando ciclopentadienilo (1,2)-disustituido, las posteriores inserciones de isocianuro tienen lugar en el enlace **M**-{[C(=NR)]_n-CMe[=NR]} (R = *t*-Bu, 2,6-Me₂Ar), mientras que en el sistema que presenta el ligando ciclopentadienilo (1,3)-disustituido, tienen lugar en el enlace **M-N** (de uno de los puentes sililamido). Estos resultados sugieren que, en los complejos iminoacilo, las inserciones posteriores vienen regidas por factores estéricos. Así, los diagramas de Van der Waals recogidos en el APÉNDICE 2 (p. 333) muestran que en el sistema (1,2) el enlace estéricamente menos impedido (el enlace más accesible) es el **M-Ciminoacilo** M-{[C(=NR)]_n-CMe[=NR]},⁸⁰ mientras que en el sistema (1,3) el enlace estéricamente menos impedido es el **M-N** (del puente sililamido).

○ **Caracterización espectroscópica de 38-46**

La identificación y caracterización estructural de los complejos **38-44** y **46** se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N y por espectroscopía de RMN-¹H y ¹³C.

El complejo imino-η²-iminoacilo **45** ha sido detectado únicamente por RMN-¹H, al tratarse de un intermedio que no ha sido posible identificar como producto único de la conversión cuantitativa del complejo iminoacilo **40** en su reacción con un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃).

Además del registro de los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C, se han realizado estudios NOESy que permiten establecer la orientación del ligando iminoacilo en los

complejos **38**, **39**, **40** y **41**, así como los experimentos de RMN bidimensionales que proporcionan información acerca de la correlación $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ a corta (g-HMQC) y a larga distancia (g-HMBC), que resultan ser necesarios para la identificación de los complejos de inserción múltiple **42**, **43** y **44**. Estos estudios se recogen en los APÉNDICES 1-A3, p. 305 y 1-A4, p. 306) con el propósito de simplificar el tratamiento correspondiente a la caracterización estructural de los mismos, que se recoge en este apartado.

Complejos η^2 -iminoacilo **38** y **40**, e imino- η^2 -iminoacilo **39** y **41**

Los desplazamientos químicos de las señales observadas para los correspondientes complejos iminoacilo **38** y **40** e imino-iminoacilo **39** y **41** se recogen en la **Tabla 8** y **Tabla 9**, respectivamente.

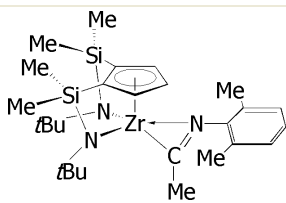
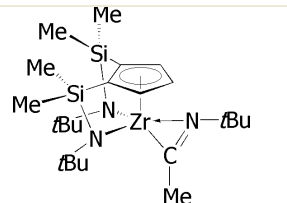
C_6D_6				
	38		40	
ppm	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C
-SiMe-	0,68 (s,6H) 0,78 (s,6H)	4,3 6,0	0,67 (s,6H) 0,78 (s,6H)	4,6 6,1
-N-C(CH $_3$) $_3$	1,24 (s, 18H)	35,3 C(CH $_3$) $_3$ 55,1 C(CH $_3$) $_3$ $\Delta\delta=19,8$	1,27 (s, 18H)	35,4 C(CH $_3$) $_3$ 55,0 C(CH $_3$) $_3$ $\Delta\delta=19,6$
C_5H_3	6,45 (t, 1H, 2.9Hz) 6,76 (d, 2H, 2.9Hz)	118,3 <i>Cipso</i> 123,7 125,6	6,28 (t, 1H) 6,69 (d,2H)	118,7 <i>Cipso</i> 122,6 125,2
CMe	1,97 (s, 3H)	25,2 258,2	2,33 (s,3H)	24,7 249,2
tBu (tBuCN)			1,12 (s, 9H)	30,0 C(CH $_3$) $_3$ 59,8 C(CH $_3$) $_3$ $\Delta\delta=29,8$
$\eta^2(\text{C}=\text{N})2,6\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$	1,78 (s, 6H, Me) 6,89 (sa, 3H)	18,7 (-CH $_3$) 125,9 128,2 128,8 146,9 C_6H_3 <i>Cipso</i>		

Tabla 8. Desplazamientos químicos δ y asignaciones realizadas de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C correspondientes a los complejos **38** y **40**.

C_6D_6				
ppm	39		41	
	RMN- 1H	RMN- ^{13}C	RMN- 1H	RMN- ^{13}C
-SiMe-	0.67 (s, 6H) 0.77 (s, 6H)	4.0 5.8	0.68 (s, 6H) 0.74 (s, 6H)	4,1 5,7
-N-C(CH ₃) ₃	1.29 (s, 18H)	35.2 C(CH ₃) ₃ 55.3 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=20.0$	1.29 (s, 18H)	35,0 C(CH ₃) ₃ 54,9 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=19.9$
C_6H_3	6.80-6.96	118.4 <i>Cipso</i> 123.4 125.1	6.37 (t, 1H) 6.73 (d, 2H)	118,7 <i>Cipso</i> 123,1 125,0
CMe	1.42 (s, 3H)	16.3 CMe 171.8 CMe	1.67 (s, 3H)	18,4 CMe 168,3 CMe
<i>t</i> Bu (<i>t</i> BuCN)			1.26 (s, 9H) 1.27 (s, 9H)	30,3 C(CH ₃) ₃ 62,1 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=31.8$ 30,8 C(CH ₃) ₃ 56,0 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta=25.2$
$\eta^2(C=N)2,6Me_2C_6H_3$	1.75 (s, 6H) 2.02 (s, 6H) 6.80-6.96	17.6 (Me) 19.3 (Me) 148.2 C_6H_3 <i>Cipso</i> 148.1 C_6H_3 <i>Cipso</i> 125.1 C_6H_3 125.8 C_6H_3 126.0 C_6H_3 126.2 C_6H_3 128.3 C_6H_3 128.6 C_6H_3		
ZrC		255.2		246,8

Tabla 9. Desplazamientos químicos δ (en ppm) y asignaciones realizadas de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- 1H y ^{13}C correspondientes a los complejos **39** y **41**.

Las resonancias comunes a los cuatro complejos son las debidas al ligando ciclopentadienilo disustituido coordinado al metal como ligando trianiónico quelato, que

origina; dos señales (^1H) y dos resonancias (^{13}C) para los cuatro grupos metilo unidos a silicio, una señal (^1H) y dos resonancias (^{13}C) para los dos grupos *t*-Bu y un sistema doblete-triplete (^1H) y tres resonancias (^{13}C) debidas a los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente.

Adicionalmente, en el caso de los complejos **38** y **40** se observan las señales (^1H y ^{13}C) debidas al ligando iminoacilo, y en el de los complejos **39** y **41** las debidas al ligando imino-iminoacilo.

Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C avalan la formación de los complejos iminoacilo por el desplazamiento a campo bajo, en el espectro de RMN- ^1H , de la señal debida al grupo metilo unido al átomo de *Cipso* de ligando iminoacilo, y por la resonancia asignada al *Cipso* del ligando iminoacilo que aparece en el espectro de RMN- ^{13}C a un valor de desplazamiento químico característico correspondiente a campo bajo, **Figura 32**.

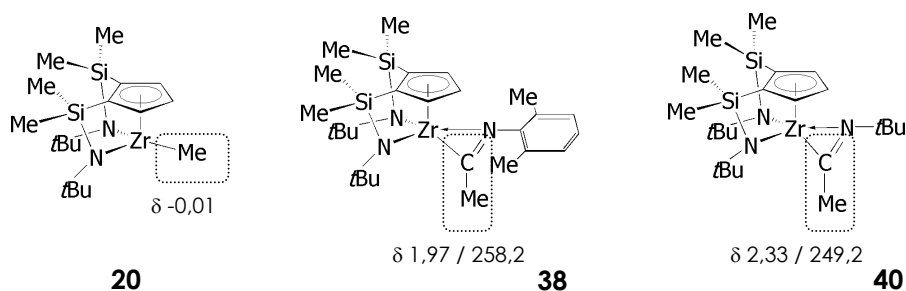


Figura 32. Desplazamiento químico comparativo de la señal debida al grupo metilo en **20**, **38** y **40**.

La inserción de un equivalente de $\text{CN}t\text{-Bu}$ o $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ se pone de manifiesto por la señal (^1H) que integra para 9H y las dos resonancias (^{13}C) debidas al grupo *t*-Bu del ligando iminoacilo en el compuesto **40**, y por la señal (^1H), que integra para 6H, y la resonancia (^{13}C) debidas a los dos grupos metilo del fragmento $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, junto con las dos señales (^1H) y las cuatro resonancias (^{13}C) debidas al resto aromático en el derivado **38**.

A su vez, la formación de la especie **39**, resultado de la *inserción neta* de dos moléculas de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ en el enlace Zr-Me , se encuentra avalada, en el espectro de RMN- ^1H , por la observación de dos señales que integran cada una de ellas para 6H, asignadas a los grupos metilo del sustituyente $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, y en el espectro de RMN- ^{13}C , de dos resonancias a $\delta 255,2$ y a $\delta 171,8$ características de los átomos de *Cipso* de los fragmentos iminoacilo e imino, respectivamente. De forma análoga, la formación del derivado **41**, resultado de la inserción neta de dos equivalentes de $\text{CN}t\text{-Bu}$ en el enlace Zr-Me , se encuentra avalada en el espectro de RMN- ^1H , por la aparición de dos señales, adicionales a la observada para los dos grupos *t*-Bu del ligando ciclopentadienilo, que integran cada una de ellas para 9H, asignadas a los grupos *t*-Bu de los fragmentos

iminoacilo e imino, respectivamente, y en el espectro de RMN-¹³C, por la observación de dos resonancias a campo bajo, δ 246,8 y δ 168,3 características de los átomos de *Cipso* del ligando imino-iminoacilo.

La correlación de las resonancias que aparecen en el espectro de RMN-¹³C y las señales observadas en el espectro de RMN-¹H, debidas a los grupos *t*-Bu de los fragmentos imino y sililamido se realizan a partir de los experimentos bidimensionales a corta, g-HMQC, y a larga distancia, g-HMBC. Así mismo, el espectro g-HMBC está de acuerdo con la asignación de las resonancias debidas a los átomos de *Cipso* de los fragmentos iminoacilo e imino.

Como se indicó anteriormente, la señal en RMN-¹H que corresponde al grupo metilo, se desplaza a campo bajo en los complejos iminoacilo **38** y **40** (respecto del complejo **24**), como consecuencia de que en éstos pasa a estar unido al átomo de *Cipso* de ligando iminoacilo, mientras que en los complejos imino- η^2 -iminoacilo **39** y **41** se desplaza a campo alto con respecto al desplazamiento que presenta en los derivados iminoacilo, **Tabla 10**.

R = *t*-Bu(**40**); 2,6-Me₂C₆H₃(**38**)

δ ([Zr]-Me)		δ ([Zr]-{CMe[=NR]})		δ ([Zr]-{C[=NR]-CMe[=NR]})
-0,01	38	1,97	39	1,42
	40	2,33	41	1,67

Tabla 10. Desplazamiento químico comparativo del grupo metilo del ligando iminoacilo.

Así, el desplazamiento a campo alto que se observa en los complejos **39** y **41** respecto de los derivados **38** y **40**, pone de manifiesto el menor carácter electrófilo del *Cipso* de grupo imino respecto del que presenta el *Cipso* del fragmento iminoacilo, siendo observado también en el desplazamiento a campo alto en RMN-¹³C de la resonancia correspondiente a los átomos de carbono mencionados δ ([Zr]-{CMe[=NR]}): **249,2** [R = *t*-Bu(**40**)], **258,2** [R = 2,6-Me₂C₆H₃(**38**)]; δ ([Zr]-{C[=NR]-CMe[=NR]}): 246,8 [R = *t*-Bu(**41**)],

255,2 [R=2,6-Me₂C₆H₃(**39**)];
 δ ([Zr]-{C[=NR]-CMe[=NR]}): **168,3** [R=*t*-Bu(**41**)], **171,8** [R=2,6-Me₂C₆H₃(**39**)].

El comportamiento espectroscópico observado para todas las especies iminoacilo e imino- η^2 -iminoacilo evidencia la presencia de un plano de simetría. Las inserciones tanto de un equivalente de isocianuro, que proporciona los derivados **38** y **40**, como de dos equivalentes de isocianuro, que conduce a los complejos **39** y **41**, tienen lugar en el enlace Zr-Me (en el caso de los compuestos **38** y **40**), o en los enlaces Zr-Me y Zr-{CMe[=NR]} (en el caso de los derivados **39** y **41**), y está de acuerdo con que el sistema de enlace C-C[=N-C] del ligando iminoacilo o el sistema de enlace C-C[=N-C]-C[=N-C] del ligando imino-iminoacilo, se encuentra contenido en el plano de simetría de la molécula.

El estudio NOESy realizado para determinar la disposición adoptada por los ligandos iminoacilo (en las especies **38** y **40**, APÉNDICE 1-C1-b, p. 322) e imino-iminoacilo (en los complejos **39** y **41**, APÉNDICE 1-C2 (p. 323) muestra que ésta es única en el complejo iminoacilo **40**, disponiéndose el átomo de C en una posición pseudoaxial de modo que el átomo de N se coordina al metal ocupando una posición próxima al anillo ciclopentadienilo. Sin embargo, tanto en el complejo **40** como en los complejos **39** y **41**, la disposición del ligando imino (**40**) o en su caso imino-iminoacilo (**39** y **41**) no es única.

Complejo de triple inserción di(imino)- η^2 -iminoacilo **42**

Los desplazamientos químicos de las señales observadas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C para el correspondiente complejo de triple inserción **42**, así como las asignaciones realizadas, se recogen en la **Tabla 11** (p. 181).

La correlación ¹H/¹³C correspondiente a los grupos *t*-Bu tanto de los fragmentos sililamido como del ligando di(imino)iminoacilo se hace en base a los experimentos bidimensionales g-HMQC y g-HMBC que se recogen en el APÉNDICE 1-A3 (p. 305).

Aunque no es posible hacer una propuesta estructural definitiva, los datos de los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C recogidos en la **Tabla 11**, permiten justificar la estructura del complejo **42**, que se propone tentativamente y se representa en dicha tabla. Estructuras en las que se forma un metalacilo análogo, han sido descritas para otros metales como Ni,³⁹ Mn,³⁷ y Fe.^{35,36,81}

El comportamiento espectroscópico que presenta el complejo **42** es característico de una especie asimétrica, siendo observadas las siguientes señales correspondientes al ligando ciclopentadienilo disustituido: cuatro señales (¹H) y cuatro resonancias (¹³C) para los cuatro grupos metilo unidos a silicio, dos señales (¹H), que integran cada una para 9H, y cuatro resonancias (¹³C) para los dos grupos *t*-Bu de puente sililamido, y un sistema de tres

multipletes (^1H) y cinco resonancias (^{13}C), para los protones y carbonos del anillo ciclopentadienilo, respectivamente.

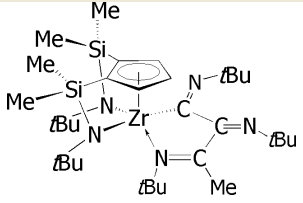
ppm	42	
	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C
C₆D₆		
-SiMe-	0,68 (s, 3H) 0,72 (s, 3H) 0,79 (s, 3H) 0,82 (s, 3H)	3,9 4,9 6,0 6,2
-N-C(CH₃)₃	1,24 (s, 9H) 1,35 (s, 9H)	34,7 C(CH ₃) ₃ 55,3 C(CH ₃) ₃ 36,2 C(CH ₃) ₃ 56,1 C(CH ₃) ₃
C₅H₃	6,53 (m, 1H) 6,68 (m, 1H) 7,01 (m, 1H)	116,5 <i>Cipso</i> 118,2 <i>Cipso</i> 124,5 125,3 128,2
CMe	2,24 (s, 3H)	19,2
<i>t</i>Bu (<i>t</i>BuCN)	1,11 (s, 9H) 1,25 (s, 9H) 1,36 (s, 9H)	30,1 C(CH ₃) ₃ 56,1 C(CH ₃) ₃ 30,9 C(CH ₃) ₃ 55,8 C(CH ₃) ₃ 29,3 C(CH ₃) ₃ 65,3 C(CH ₃) ₃
Zr-C(=N<i>t</i>Bu)-		239,2
Zr-C-C-CMe		166,0 167,1

Tabla 11. Desplazamientos químicos (en ppm) y asignaciones realizadas para las resonancias observadas para la especie **42**.

El espectro de RMN- ^1H muestra un *desplazamiento a campo bajo* de la resonancia debida al grupo metilo $[\text{Zr}]-\text{C}[\text{=NR}]-\text{C}[\text{=NR}]-\text{CMe}[\text{=NR}]$ respecto del valor de desplazamiento químico que presenta en la especie imino-iminoacilo **41**, y a su vez, un ligero desplazamiento a campo alto respecto del que corresponde para la especie iminoacilo **40** [$\delta\text{Me}(\mathbf{40})$ 2,33, $\delta\text{Me}(\mathbf{41})$ 1,67, $\delta\text{Me}(\mathbf{42})$ 2,24]. Dicho desplazamiento químico muestra que el grupo metilo que ha emigrado se encuentra unido a un C_{sp}^2 cuyo grupo *tert*-butilimino está coordinado al centro metálico como en el complejo **40**.

Por lo que se refiere al sistema que resulta de la inserción de tres moléculas de *tert*-butilsilicocianuro, el espectro de RMN- ^{13}C :

1- No muestra resonancia alguna que pudiera asignarse a un átomo de *Cipso* de un fragmento iminocarbamoilo ($\delta \sim 210$), que resultaría de la inserción de isocianuro en uno de los puentes sililamido, y por el contrario muestra las resonancias a δ 116,5 y δ 118,2,

debidas a los átomos de *Cipso* del anillo ciclopentadienilo sustituidos por puentes silil- η -amido, que indican que dichos puentes se encuentran inalterados, por lo que, de forma inequívoca, se puede concluir que la asimetría observada se debe a una coordinación del ligando (di(imino))-iminoacilo tal, que determina que el entorno del centro metálico sea de pirámide de base cuadrada.

La diferencia observada en los valores de desplazamiento químico asignados a dichos átomos de *Cipso*, podría ser debida a la *influencia trans* ejercida por el átomo de N del fragmento imino del ligando diimino-iminoacilo, que se coordina σ al centro metálico.

El desplazamiento químico δ **239,2** correspondiente al carbono *ipso* del fragmento iminoacilo unido directamente al centro metálico aparece, desplazado a campo alto respecto de los valores de desplazamiento químico observados para ese mismo núcleo en los derivados iminoacilo **40** (δ 249,2) e imino-iminoacilo **41** (δ 246,8), lo que muestra que el átomo de *Cipso* unido al metal en el compuesto **42** es menos electrófilo que en el derivado **40** o en el complejo **41**. Esta observación experimental, parece indicar, que el grupo imino unido directamente al metal podría presentar un modo de coordinación que se desvía del modo de coordinación η^2 adoptado por el grupo iminoacilo en los derivados **40** y **41**.

El desplazamiento a campo alto de la resonancia correspondiente al átomo de *Cipso* de un ligando iminoacilo que presenta un modo de coordinación η^1 respecto del que presenta un modo de coordinación η^2 , se pone de manifiesto en los desplazamientos químicos, correspondientes a ese núcleo, descritos en bibliografía para sistemas en los que el ligando iminoacilo adopta un modo de coordinación η^1 por razones estructurales,⁴ si lo comparamos con los observados en complejos metalloceno en los que se asume una coordinación η^2 del ligando iminoacilo,⁸² **Figura 33**.

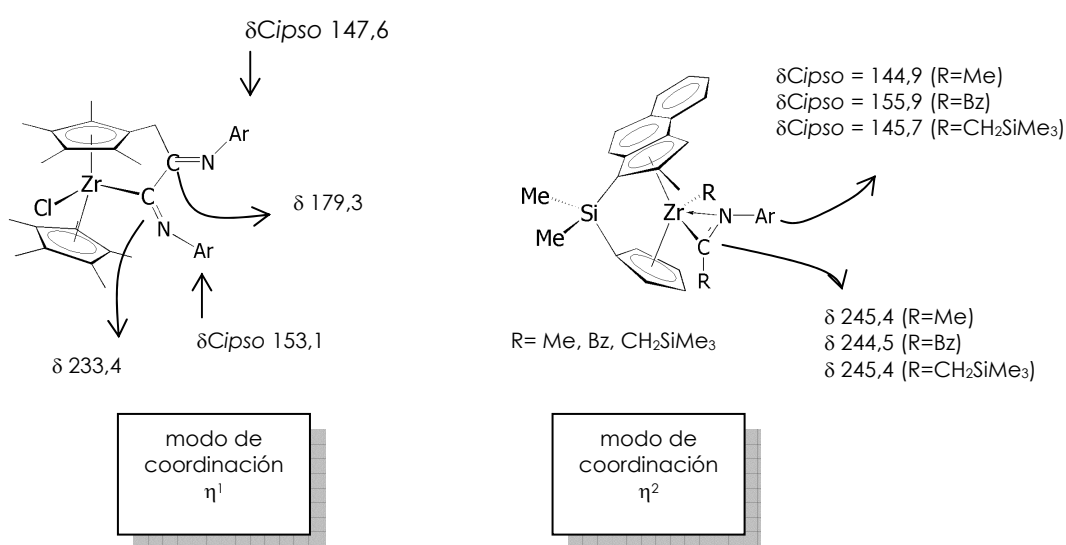


Figura 33. Izda. complejo de zirconio en el que el ligando iminoacilo se encuentra obligado por cuestiones de estructura a adoptar un modo de coordinación η^1 . Dcha. metalloceno en el que el ligando iminoacilo adopta un modo de coordinación η^2 .

Complejos de triple inserción zirconaciclopenteno 43 y 44

Los desplazamientos químicos de las señales observadas para la mezcla de los complejos de triple inserción **43** y **44**, así como las asignaciones realizadas, se recogen en la **Tabla 12**.

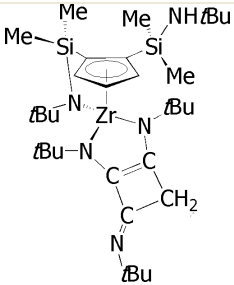
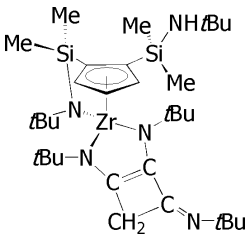
ppm	44		43	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
C₆D₆				
-SiMe-	0,50 (s, 3H) 0,56 (s, 3H) 0,71 (s, 3H) 0,94 (s, 3H)	4,0 4,1 5,5 6,1	0,54 (s, 3H) 0,62 (s, 3H) 0,70 (s, 3H) 0,96 (s, 3H)	3,9 4,2 5,5 5,9
-N-C(CH₃)₃ tBu (tBuCN)	1,32 (s, 9H) 1,21 (s, 9H) 1,68 (s, 9H) 1,35 (s, 9H) 1,24 (s, 9H)	31,5 32,8 33,8 34,7 50,2	1,31 (s, 9H) 1,21 (s, 9H) 1,73 (s, 9H) 1,26 (s, 9H) 1,25 (s, 9H)	32,2 33,0 33,7 34,8 50,2
C₅H₃	5,70 (m, 1H) 5,99 (m, 1H) 7,04 (m, 1H)	113,6 122,3 123,3 129,8 Cipso	5,35 (m, 1H) 6,19 (m, 1H) 6,78 (m, 1H)	113,5 121,9 124,2 130,6 Cipso
-CH₂-	2,92 (d, 1H, 13,1Hz) 3,59 (d, 1H, 13,1Hz)	43,5 (resonancia ancha)	2,92 (d, 1H, 13,1Hz) 3,64 (d, 1H, 13,1Hz)	43,5 (resonancia ancha)
Resonancias de RMN-¹³C adicionales				
tBu Cipso	sililamido, sililamino, CNf-Bu 55,8; 55,9; 56,0; 56,1; 56,1; 56,2; 56,3; 56,4			
C=CMe	110,6 =C(CH ₂) 125,4 C=C(CH ₂)		110,1 =CMe 125,6 C=CMe	
-C=C-C(=NtBu)-	156,8		156,8	
-C-SiMe₂(NtBu)	114,0		114,0	

Tabla 12. Desplazamientos químicos (en ppm) de las resonancias de los espectros de RMN-¹H y ¹³C y asignaciones realizadas para las especies **43** y **44**.

Los complejos **43** y **44** son moléculas asimétricas por lo que presentan un sistema de señales debido al ligando ciclopentadienilo disustituido análogo al descrito para el complejo **42**.

Adicionalmente, el espectro de RMN-¹H muestra señales que aparecen a un desplazamiento químico característico de grupo *t*-Bu, correspondientes a las moléculas de CN*t*-Bu insertadas, y cuatro dobletes que integran cada uno de ellos para un protón, característicos de los protones diastereotópicos de un grupo metileno (-CH₂-). Este comportamiento avala por una parte la asimetría ya comentada, y por otra, la propuesta de que una etapa de la reacción consiste en la activación de un enlace C-H del grupo metilo unido al átomo de *Cipso* del fragmento imino en el derivado (imino)iminoacilo **41**. Dicha activación supone la apertura de uno de los dos puentes sililamido, como se deduce de los valores de desplazamiento químico observados para los átomos de *Cipso* del anillo ciclopentadienilo, que soportan la función sililamido (δ 114,0(**43** y **44**)), y sililamino (δ 130,6(**43**) δ 129,8(**44**)).

La complejidad de los espectros de RMN-¹H y -¹³C en la región en la que se observan las señales (¹H) y resonancias (¹³C) de los diferentes grupos *t*-Bu, dificulta la asignación de las mismas, aunque se realizaron experimentos NOESy y bidimensionales en los que se detectan los acoplamientos a corta y a larga distancia, g-HMQC y g-HMBC, respectivamente. Sin embargo, es importante señalar que en el espectro de RMN-¹³C no se observa la resonancia característica que correspondería al átomo de *Cipso* de un fragmento iminoacilo unido directamente al centro metálico y sólo se observan dos resonancias, debidas cada una de ellas a cada una de las especies **43** y **44**, a un desplazamiento químico característico de un átomo de *Cipso* de fragmento imino, lo que podría estar de acuerdo con la propuesta de formación del enlace C=C, y con el hecho de que adicionalmente quede en la estructura únicamente un fragmento imino.

La formación de la estructura bicíclica (5+4), se confirma mediante el experimento g-HMBC, que permite asignar al sistema quelato asimétrico -N1-C=C-N2- del derivado **43** las resonancias que aparecen a δ 110,1 y a δ 125,6, y al sistema quelato análogo del complejo **44** las resonancias que aparecen a δ 110,6 y a δ 125,4. Por otro lado, la resonancia que aparece a δ 156,8 se asigna al átomo de carbono electrófilo, tanto del compuesto **43** como del derivado **44**, del fragmento imino que no ha participado en la formación del doble enlace C=C, APÉNDICE 1-A4-a y-b (pp. 306,307). Cabe señalar que la asignación de las resonancias correspondientes a los átomos señalados del siguiente sistema de enlace -C=C-CH₂-C[=N*t*Bu]- para cada uno de los complejos **43** y **44**, se hace en base a la diferente intensidad observada en el espectro de RMN-¹³C para las resonancias correspondientes, no siendo posible establecer dicha diferenciación a partir del espectro bidimensional g-HMBC por tratarse de resonancias que aparecen a valores próximos de desplazamiento químico.

El experimento NOESy realizado, permite determinar que de las dos especies, la mayoritaria se corresponde con el complejo **44**. Adicionalmente, parece indicar que el ligando 1,4-diaza-2-buteno se encuentra doblado a lo largo del eje N-N (Figura 35), comportamiento que por otro lado es común en sistemas análogos. En ambos complejos **43** y **44**, se observa que la disposición adoptada por el ligando diazabuteno no es única. El experimento NOESy muestra que en disolución dicho ligando se dispone prono y supino respecto del anillo ciclopentadienilo, si bien no se han realizados estudios del posible comportamiento dinámico en disolución.

COMPLEJO 44 (en disolución)

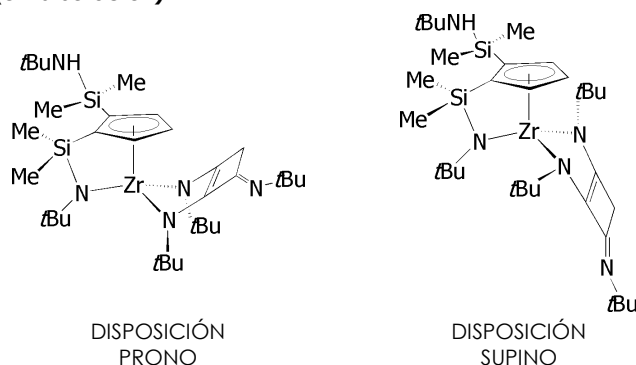


Figura 35. El ligando diazabuteno está doblado a lo largo del eje N-N. En disolución son detectadas las disposiciones *prono* y *supino* respecto del anillo ciclopentadienilo.

Como se dijo anteriormente, la hidrólisis de la mezcla de diastereómeros **43** y **44**, conduce a una especie única cuyos datos de RMN- ^1H y ^{13}C se recogen en la tabla 13 y, aunque no permiten la identificación de su estructura, avalan que la mezcla de los complejos metalociclopenteno resulta de la inserción de 3eq. de isocianuro, puesto que el compuesto orgánico obtenido presenta tres grupos *t*-Bu, detectados en los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C .

PRODUCTO DE HIDRÓLISIS DE LA MEZCLA DE 43 Y 44						
ppm	C ₆ D ₆			CDCl ₃		
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C		RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	
CN- <i>t</i> Bu	0,76 (s, 9H)	C(CH ₃) ₃	28,3	1,21 (s, 9H)	C(CH ₃) ₃	30,3
	1,39 (s, 9H)		30,6			1,30 (s, 9H)
	1,77 (s, 9H)	C(CH ₃) ₃	31,5		1,40 (s, 9H)	C(CH ₃) ₃
	51,2			54,5		
			54,8			51,9
			55,8			55,3
-C=C-H	6,48 (s, 1H)	122,8		6,55 8s, 1H)	123,4	
C-NH- <i>t</i> Bu	5,20 (sa, 1H)			5,14 (sa, 1H)		
C-N- <i>t</i> Bu		165,8	162,7		161,4	165,0

Tabla 13. Resonancias observadas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C para el producto de hidrólisis de la mezcla de **43** y **44**, en C₆D₆ y CDCl₃.

Complejos de doble inserción imino- η^2 -iminoacilo **45 y triple inserción di(imino)- η^2 -iminoacilo **46****

El sistema de señales observado en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C para los complejos **45** y **46** (Tabla 14) se corresponde con el que cabe esperar para moléculas con simetría C_s, como se pone de manifiesto en las resonancias debidas al ligando ciclopentadienilo.

Así los espectros de RMN-¹H presentan dos señales para los grupos metilo unidos a silicio, una debida a los dos grupos *t*-Bu y un sistema de señales doblete-triplete correspondiente a los protones del anillo ciclopentadienilo. El espectro de RMN-¹H, correspondiente a la especie **45**, presenta adicionalmente, tres señales que integran para 9H, 6H y 3H, asignadas a los grupos *t*-Bu y metilo, de los fragmentos CN*t*-Bu y CN(Me₂C₆H₃) insertados, y al grupo metilo (que previo a la inserción de la primera molécula de isocianuro se encuentra unido al metal), respectivamente. El correspondiente a la especie **46** muestra cuatro resonancias adicionales que integran, una para 9H asignada al sustituyente *t*-Bu del fragmento CN*t*-Bu insertado, dos para 6H asignadas a cuatro grupos metilo correspondientes a dos fragmentos Me₂C₆H₃, y la que resta para 3H asignada al ligando metilo, que emigra en la primera etapa de inserción.

Todo ello se encuentra de acuerdo con la simetría comentada inicialmente, y permite proponer que la especie **45** es la que resulta de la inserción de dos equivalentes de

isocianuro, uno de CN*t*-Bu y otro de CN(2,6-Me₂C₆H₃), y que la especie **46** es la que resulta de la inserción de un equivalente de CN*t*-Bu y dos equivalentes de CN(2,6-Me₂C₆H₃).

C₆D₆			
ppm	45	46	
	RMN-¹H	RMN-¹H	RMN-¹³C
-SiMe-	0,66 (s, 6H) 0,78 (s, 6H)	0,70 (s, 6H) 0,78 (s, 6H)	4,0 5,8
-N-C(CH₃)₃	1,30 (s,18H)	1,29 (s,18H)	35,1 C(CH ₃) ₃ 55,2 C(CH ₃) ₃ Δδ=20,1
C₅H₃	6,78-6,90 (m)	6,93 (d,2H) 6,98 (t,1H)	118,3 <i>Cipso</i> 123,4 125,4
CMe	1,57 (s, 3H) 166,5 CMe	1,63 (s,3H)	19,9 CMe 161,4 CMe
-CMe(=N<i>t</i>Bu)	1,01 (s, 9H)	0,96 (s,9H)	29,8 C(CH ₃) ₃ 56,3 C(CH ₃) ₃ Δδ=26,5
-(C=N)2,6Me₂C₆H₃	2,01 (s, 6H, Me) 6,78-6,90 (m)	1,91 (s,6H,Me) 2,13 (s,6H,Me) 6,82-6,87 (m,6H)	18,4 <i>Me</i> 19,5 <i>Me</i> 125,7 C ₆ H ₃ 126,5 C ₆ H ₃ 127,8 C ₆ H ₃ 128,3 C ₆ H ₃ 128,5 C ₆ H ₃ 129,3 C ₆ H ₃ 148,1 C ₆ H ₃ <i>ipso</i> 148,7 C ₆ H ₃ <i>ipso</i>
Zr-C-C-CMe			172,7
ZrC	255,2		253,3

Tabla 14. Desplazamientos químicos (en ppm) de las resonancias observadas en RMN-¹H y ¹³C y las asignaciones realizadas para **45** y **46**.

Tanto en el derivado **45** como en el derivado **46** los sistemas de enlace C-C[=N-C]-C[=N-C]- (**45**) y C-C[=N-C]-C[=N-C]-C[=N-C]- (**46**) han de disponerse de tal manera que

mantienen la simetría mencionada, de lo que se deduce que formalmente dichos sistemas han de estar contenidos en el propio plano de simetría de la molécula.

Para determinar la disposición adoptada por el ligando di(imino)-iminoacilo en el complejo **46** se realiza un experimento NOESy. En el caso del complejo **45** no se lleva a cabo dicho estudio puesto que no llega a observarse como especie única. Los resultados experimentales que se obtienen y se recogen en el APÉNDICE 1-C3 (p. 326), ponen de manifiesto que el ligando di(imino)-iminoacilo no presenta una disposición única. Sin embargo, considerando únicamente las señales sobre las que las irradiaciones realizadas ejercen un efecto *NOE fuerte*, se puede proponer que la disposición preferente que adopta el ligando di(imino)-iminoacilo, es la representada en la Figura 34. En ella, el grupo imino unido directamente al metal, se dispone de manera que sitúa el átomo de carbono en una posición *pseudoaxial*, mientras que el N se dispone orientándose hacia el anillo ciclopentadienilo. Los dos grupos 2,6-dimetilfenilimino presentan una disposición relativa *cis* (situándose del mismo lado respecto del enlace *Cipso-Cipso*), mientras que el fragmento *terc*-butilimino se sitúa *trans* (del lado contrario respecto del enlace *Cipso-Cipso*) respecto del fragmento (2,6-dimetilfenil)imino contiguo.

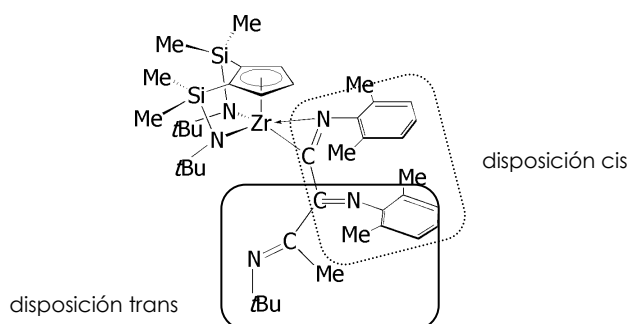


Figura 34. Disposición *cis-trans* preferente del ligando iminoacilo-diiimino **46** en disolución.

Los puentes sililamido del complejo de partida **24** permanecen inalterados en las especies **45** y **46**, como queda avalado por la presencia de un plano de simetría, junto con los valores de desplazamiento químico correspondientes a las resonancias, en RMN-¹³C, de los grupos *t*-Bu del puente sililamido **45** [$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 35,5$, $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 55,6$]; **46** [$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 35,1$, $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 55,2$] y del *Cipso* de anillo ciclopentadienilo δ 118,3, en **45** y **46**.

La asignación, en el espectro de RMN-¹³C, de las resonancias que aparecen a valores de desplazamiento químico δ 253,3 ([Zr]-C(=NAr)-C(=NAr)-C(Me)=N*t*-Bu), δ 172,2 ([Zr]-C(=NAr)-C(=NAr)-C(Me)=N*t*-Bu), y δ 161,4([Zr]-C(=NAr)-C(=NAr)-C(Me)=N*t*-Bu), está de acuerdo con que la inserción de un equivalente de CN*t*-Bu y de dos equivalentes de CN(2,6-

Me₂C₆H₃), tiene lugar por etapas. Dichos valores de desplazamiento químico son análogos a los correspondientes en complejos similares, **Figura 35**.

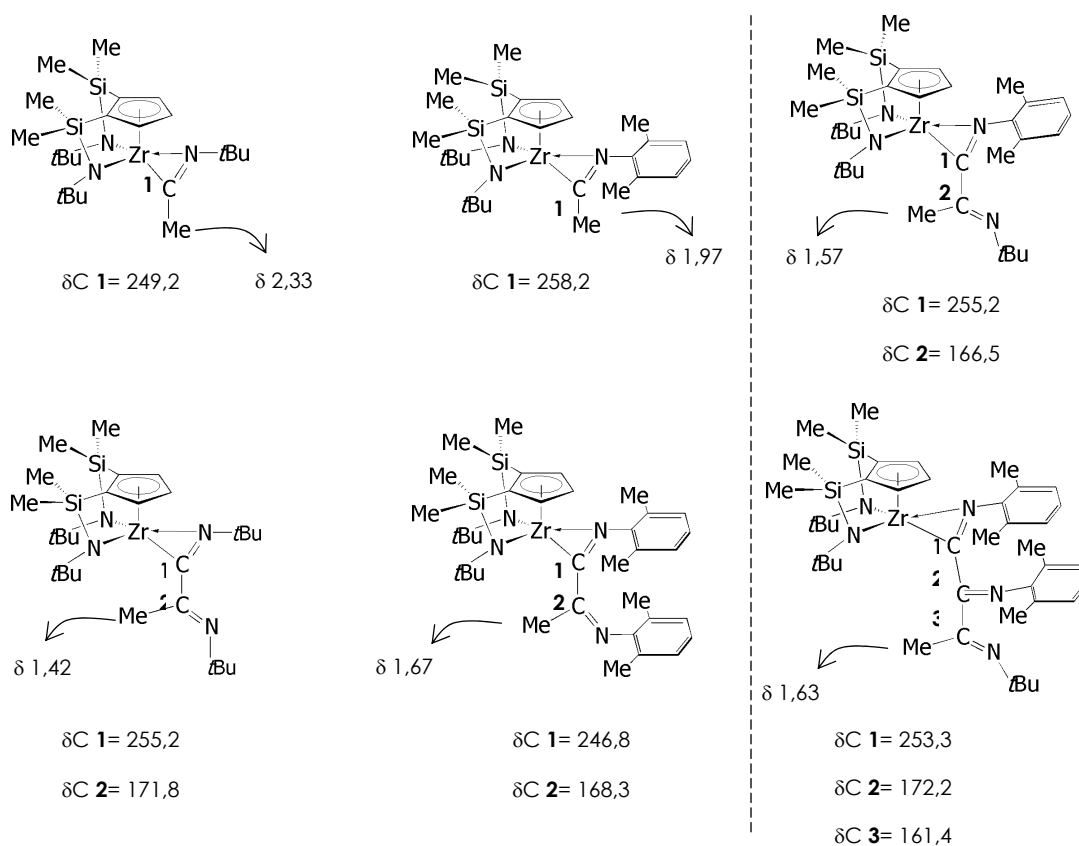


Figura 35. Desplazamientos químicos de las resonancias correspondientes a los átomos de C_{ipso} de los fragmentos isocianuro insertados (en RMN-¹³C) y de la correspondiente a la resonancia de ligando metilo (en RMN-¹H).

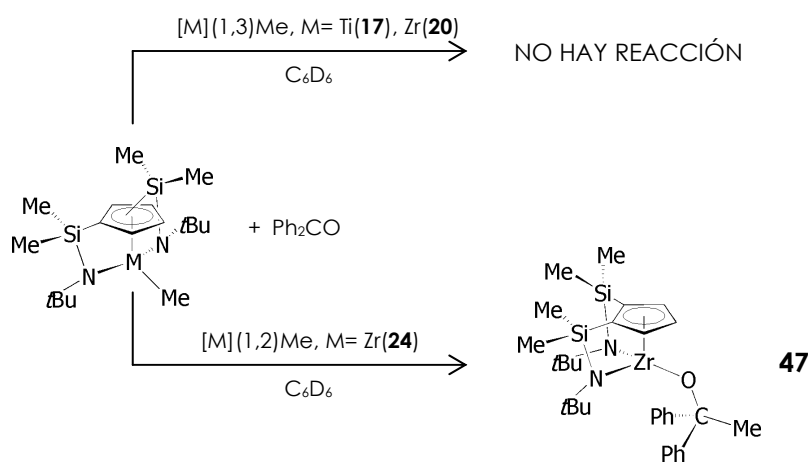
REACCIÓN DE INSERCIÓN DE Ph₂CO EN EL ENLACE M-Me DE LOS COMPLEJOS **17**, **20** Y **24**. SÍNTESIS DEL COMPLEJO [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}{η¹-OC(Ph)₂Me}] **47**

Los ensayos previos de las reacciones de los complejos di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo [M](1,3)Me, siendo M= Ti (**17**) y Zr (**20**) frente a difenilcetona, se realizan a escala de tubo de RMN. No se observa reacción alguna, y aun cuando se intentan forzar las condiciones de reacción, ya sea añadiendo al medio un exceso de cetona y/o sometiendo a tratamiento térmico la mezcla de reacción, el registro del espectro de RMN-¹H, muestra, en todo momento, las resonancias correspondientes a los compuestos de partida.

Sin embargo, el registro del espectro de la mezcla de reacción preparada por adición a temperatura ambiente de un equivalente de difenilcetona, sobre una disolución en C₆D₆ del complejo **24**, muestra el sistema de señales de una especie que presenta un plano de

simetría y que se identifica como el complejo alcoxo **47**, resultado de la inserción de un equivalente de cetona en el enlace Zr-Me. La reacción es inmediata, lo que pone de manifiesto nuevamente la mayor reactividad del complejo metilo (1,2)-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo **24** respecto del derivado metilo (1,3)-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo **20**,

Esquema 15.



Esquema 15. Ensayo a escala de tubo valvulado con cierre de teflón. Reacción de $[\text{M}]\text{Me}$ frente a OCPh_2 .

Teniendo en cuenta la información que propocionan estos resultados, la única reacción que se lleva a cabo a escala preparativa es la que conduce al aislamiento del complejo alcoxo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^1\text{-OC(Ph)}_2\text{Me}\}]$ **47**.

Así, es posible aislar el complejo alcoxo **47** en forma de un aceite de color marrón y con un rendimiento cuantitativo, cuando sobre una disolución en tolueno del complejo metilo **24** se añade a temperatura ambiente un equivalente de difenilcetona y se mantiene la agitación durante 12 horas. El compuesto **47** es sensible en contacto con el H_2O y el aire, por lo que se almacena en la caja seca donde permanece inalterado durante largos períodos de tiempo. Es soluble, al igual que todos los productos de inserción aislados, en todos los disolventes de uso común en el laboratorio.

○ Caracterización estructural del complejo alcoxo **47**

La caracterización estructural de **47** ha sido realizada mediante análisis elemental de C, H y N y espectroscopía de RMN- ^1H y ^{13}C .

> **Espectroscopía de RMN**

Los valores de desplazamiento químico para las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C de **47**, así como las asignaciones realizadas, se recogen en la **Tabla 15**.

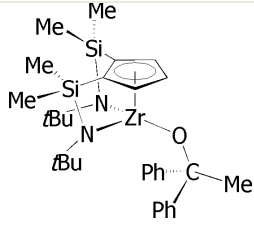
ppm	47	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
C₆D₆		
-SiMe-	0,59 (s, 6H) 0,63 (s, 6H)	3,7 5,8
-N-C(CH₃)₃	1,30 (s, 18H)	35,4 C(CH ₃) ₃ 54,6 C(CH ₃) ₃ Δδ=19,2
C₅H₃	6,35 (t, 1H, J _{H-H} = 2,9Hz) 6,75 (d, 2H, J _{H-H} = 2,9Hz)	118,5 <i>Cipso</i> 124,3 126,9
Zr-O-CMePh₂	1,79 (s, 3H)	33,1 84,1 C(Ph) ₂ Me 126,6 C ₆ H ₄ 128,0 C ₆ H ₄ 128,6 C ₆ H ₄ 150,0 C ₅ H ₄ <i>Cipso</i>

Tabla 15. Desplazamientos químicos δ(en ppm) y asignaciones realizadas de las resonancias observadas en RMN-¹H y ¹³C para el complejo alcoxo **47**.

El comportamiento espectroscópico observado se corresponde con el que cabe esperar para una especie que presenta un plano de simetría, de modo que los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C presentan las siguientes resonancias correspondientes al ligando ciclopentadienilo disustituido: dos señales (¹H) y dos resonancias (¹³C) para los grupos metilo unidos a silicio, una señal (¹H) y dos resonancias (¹³C) para los grupos *t*-Bu de puente sililamido y un sistema de dos señales doblete-triplete (¹H) y tres resonancias (¹³C) para los protones y carbonos de anillo ciclopentadienilo.

Las resonancias que avalan la propuesta de formación de la especie alcoxo son las que aparecen, en el espectro de RMN-¹H, a δ 1,79 asignada al grupo metilo, que aparece desplazada a campo bajo respecto del desplazamiento químico que presenta en el complejo

de partida **24** (δ -0,01) y, la observada en el espectro de RMN- ^{13}C a δ 84,1 asignada al *Cipso* del ligando alcoxo. Este desplazamiento químico es análogo al observado en el complejo ciclopentadienil-1,3-di[sililamido] $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\text{O}(\text{Ph})_2\text{Bz}\}]^{54}$ RMN- ^{13}C δ (O-CPh $_2$ Bz): 88,3 ppm.

II.2- REACCIONES DE FORMACIÓN DE ESPECIES CATIONICAS

II. 2. 1. INTRODUCCIÓN

La especie alquil metaloceno catiónica Cp_2MR^+ electrónicamente deficiente, se considera que es la *especie activa* en el proceso de polimerización de olefinas, independientemente de la naturaleza del activador o cocatalizador empleado.^{83,84,85,86}

El agente que actúa como cocatalizador⁸⁷ es uno de los componentes importantes que constituyen el sistema catalítico de sitio único (sistema catalítico homogéneo) para la polimerización de olefinas. Entre los cocatalizadores empleados actualmente se encuentran el metilaluminoxano (MAO), tris-pentafluorofenilborano, $B(C_6F_5)_3$,^{88,89} y otros derivados perfluoroboranos, sales de amonio o tritilo de $[B(C_6F_5)_4]^-$ y derivados perfluoroarilboratos, y aluminatos. Todos ellos por reacción con el derivado metaloceno generan complejos catiónicos que se comportan como agentes activos en los procesos de polimerización de olefinas.

De todos los cocatalizadores, MAO es el más ampliamente utilizado y el que produce una mayor efectividad en la activación del precursor neutro, aunque presenta inconvenientes como los que se mencionan a continuación:

- El encarecimiento del proceso de polimerización, puesto que la obtención de altos niveles de productividad requiere una elevada concentración de cocatalizador (la proporción relativa MAO:M que normalmente se emplea es 10^3 - 10^4 :1).
- Parece estar bien establecido que el MAO participa en el proceso de polimerización como agente alquilante, ácido de Lewis, "proveedor" de un contraanión que estabiliza la especie catiónica y como limpiador del medio. Sin embargo, dado que se desconoce con exactitud su composición y estructura, su empleo como cocatalizador, dificulta la caracterización y el conocimiento de la naturaleza de las especies activas.
- Aunque no se conoce la composición exacta del metilaluminoxano (MAO), es sabido que tras su preparación contiene $AlMe_3$ ocluido. Dicho reactivo se ha observado que puede participar en reacciones indeseadas en las que se produce, en lugar de la activación del precatizador, la ruptura de algunos de sus enlaces. Así, $AlMe_3$ participa en reacciones que suponen la ruptura de enlaces Ti-N, con transferencia de ligandos diamido de titanio a aluminio. Este tipo de reacciones se han descrito en la bibliografía para sistemas análogos a los estudiados en esta Memoria, en los que en la esfera de coordinación del centro metálico se encuentran presentes ligandos ciclopentadienilo, cloro (alquilo) y amido,⁹⁰ así como en sistemas no ciclopentadienilo en los que en la esfera de coordinación del metal se sitúan ligandos amido y alquilo.⁹¹ Adicionalmente, se ha descrito la generación de una especie

metaloceno alquilcatiónica de zirconio cuando se aprovecha la capacidad del MAO para eliminar ligandos diamido quelato presentes en la esfera de coordinación del metal.⁹² **Figura 36.**

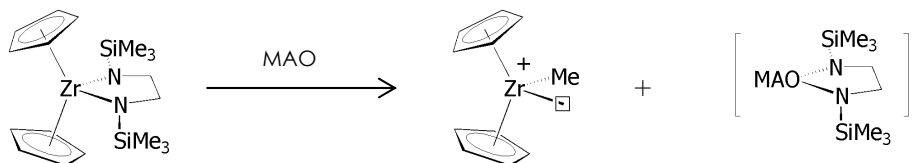


Figura 36. Ejemplo en el que se pone de manifiesto la capacidad de eliminación de ligandos diamido presentes en la esfera de coordinación del metal por parte del MAO. Alternativa al sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

El estudio de la naturaleza de la especie activa es importante, puesto que se ha observado que la estructura del par iónico que resulta de la reacción entre el cocatalizador y el precursor neutro, ejerce una influencia decisiva en la actividad, tiempo de vida, estabilidad y solubilidad de la misma, así como en los procesos de transferencia de cadena (pesos moleculares de la cadena de polímero) y en la posible estereorregulación de la cadena de polímero. Por este motivo, como alternativa al empleo de MAO, y asumiendo que el papel del cocatalizador consiste en facilitar la formación en el medio de reacción de una especie alquil-catiónica, electrónicamente deficiente y coordinativamente insaturada, Marks^{93,94} y colaboradores utilizaron, tris-pentafluorofenilborano, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, que en **reacciones estequiométricas** con compuestos alquilo genera, de forma efectiva, una especie catiónica, que es posible aislar y caracterizar, siendo numerosas las especies cuya estructura cristalina ha sido determinada mediante estudios de difracción de rayos X.

○ **Mecanismo de polimerización aceptado para los precatalizadores de tipo [M]R₂. Mecanismo Cossee-Arlman**

El *mecanismo de polimerización* hasta ahora reconocido en sistemas dialquilmetaloceno, y en general, en todos aquellos sistemas neutros en los que en el entorno del metal están presentes dos grupos alquilo, es el propuesto por Cossee-Arlman.^{95,96,97,98} Dicho mecanismo consta de tres etapas fundamentales, **Figura 37:**

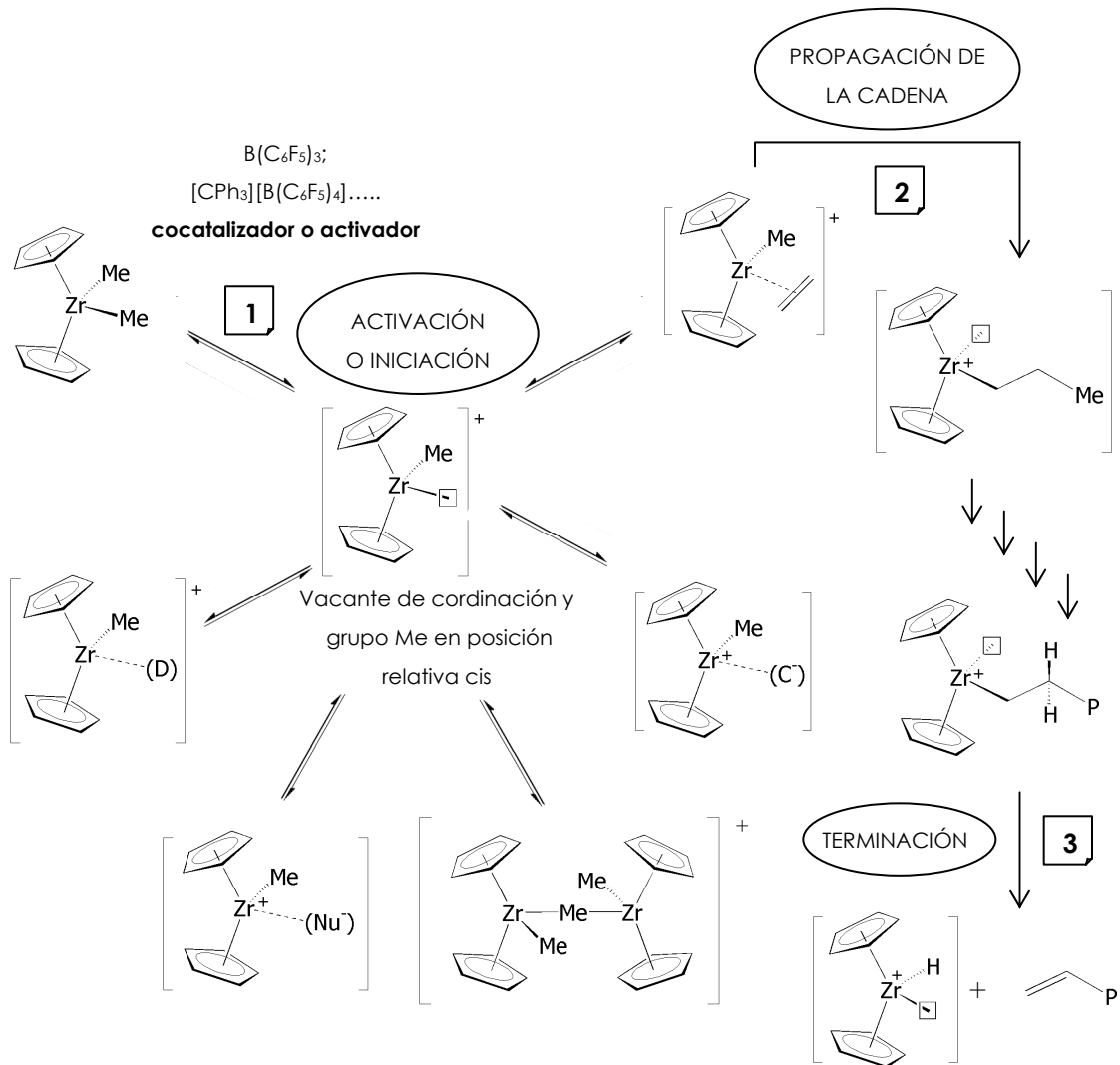


Figura 37. Mecanismo de polimerización propuesto por Cossee-Arlmann.

1. Etapa de *activación del precatalizador* por reacción con un ácido de Lewis que supone la generación de la especie activa de $14e^-$ que presenta una vacante de coordinación y, a su vez, en posición relativa *cis*, respecto de dicha vacante, un grupo alquilo.

El centro metálico de las especies catiónicas se caracteriza por ser un centro con características fuertemente electrófilas, por lo que es de esperar que se establezca en disolución un equilibrio en el que dicha especie interactúe con nucleófilos presentes en el medio de reacción, tales como el disolvente, el anión, el precursor metal alquilo neutro o el sustrato olefínico, dando lugar a especies temporalmente inactivas. En ausencia de un disolvente con capacidad coordinativa la interacción más importante es la que se establece entre el par iónico catión-anión.

2. Etapa de *propagación de la cadena polímera* en la que se suceden etapas de coordinación del sustrato olefínico en la vacante de coordinación del metal, que conducen a la formación de un complejo π , seguida de la inserción migratoria del ligando alquilo *cis*. Estudios experimentales^{99,100,101} y teóricos, posteriores a la propuesta del mecanismo de polimerización de Cossee-Arlmann, indican que las sucesivas inserciones que tienen lugar en la etapa de propagación de la cadena polimérica se encuentran asistidas por una interacción alquilo α -agóstica, **Figura 38**.

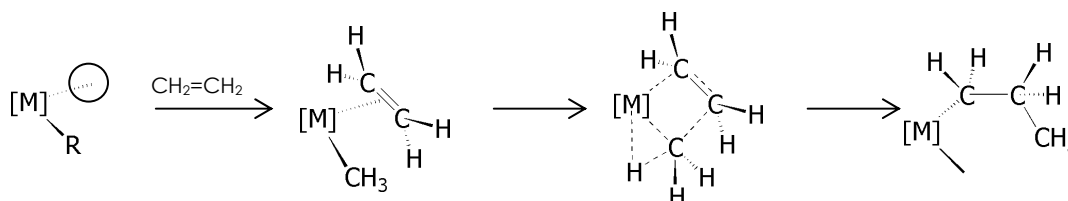


Figura 38. Inserción migratoria del grupo metilo vía asistencia interacción metilo α -agóstica.

En cada una de las reacciones de inserción de la etapa de crecimiento de la cadena polimérica se produce la alternancia de la vacante de coordinación, que es determinante en el control estereoquímico del proceso de polimerización.

3. Etapa de *terminación de la cadena* que comúnmente tiene lugar a través de un proceso de eliminación β -H. En sistemas en los que el centro metálico catiónico presenta una esfera de coordinación congestionada, $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{Me}_5\}_2\text{R}]^+$, se observa adicionalmente un proceso de eliminación β - CH_3 .^{102,103}

○ **Mecanismos de desactivación de la especie activa**

El estudio de los posibles mecanismos de descomposición de la especie activa, es importante, puesto que su aplicación en los procesos de polimerización depende, entre otros aspectos, de la estabilidad térmica que presenta. A continuación se enumeran los diferentes mecanismos de desactivación descritos en la bibliografía.

1- *Redistribución de ligandos* por transferencia de C_6F_5 desde el anión borato al centro metálico catiónico. Este mecanismo de desactivación es el más comúnmente observado.^{94,104,105,106} (**Figura 39**)

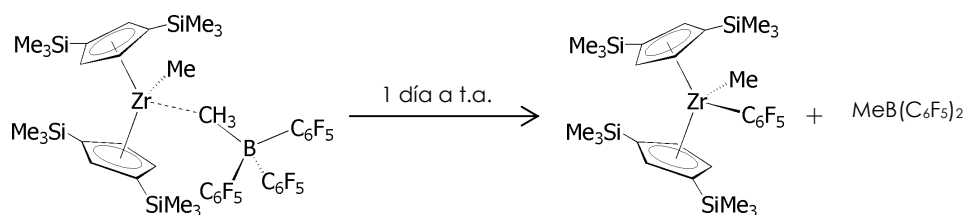


Figura 39. Transferencia de pentafluorofenilo desde el anión metilborato al centro metálico catiónico.

Entre las desactivaciones de la especie activa por transferencia final de $[\text{C}_6\text{F}_5]^-$ al centro metálico catiónico, en el caso de precatalizadores fundamentalmente dialquilo de titanio^{107,108,109} (si bien ha sido descrito algún sistema de zirconio¹¹⁰ que experimenta una desactivación análoga de la especie catiónica correspondiente), y concretamente dimetilo, se describe un posible modo de desactivación en el que se observa finalmente la formación de una especie neutra, en la que se unen al metal ligandos (bis-pentafluorofenil)boro-metileno y pentafluorofenilo. Este modo de desactivación, se propone que transcurre a través de una primera etapa de eliminación de alcano con formación de una especie intermedia alqueno, seguida de una segunda etapa en la que de forma simultánea se da la transferencia de $[\text{C}_6\text{F}_5]^-$ al metal y el ataque nucleófilo del ligando metileno al átomo de B (centro de naturaleza electrófila), **Figura 40**.

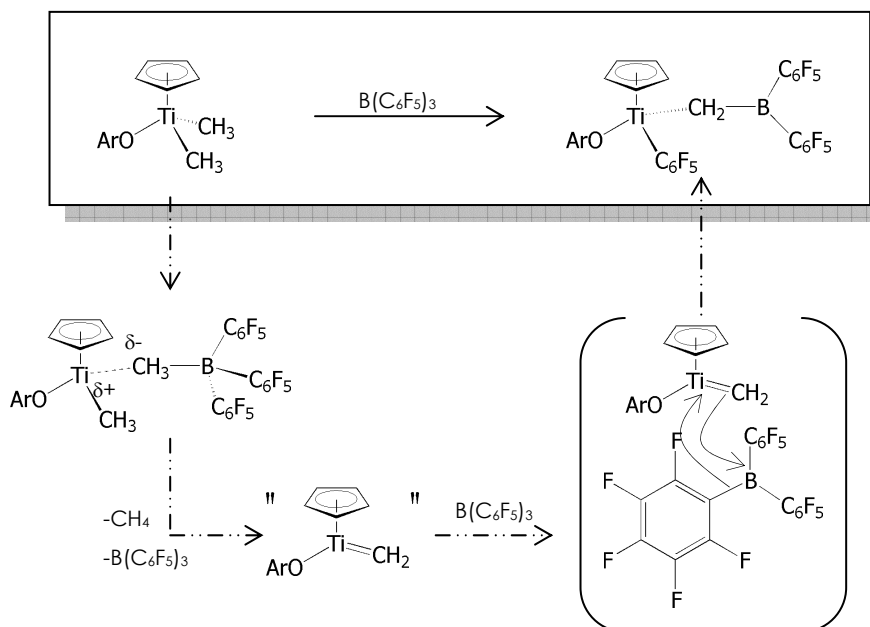


Figura 40. Desactivación de la especie catiónica en la que median procesos de eliminación de alcano y transferencia de pentafluorofenilo.

2- *Activación C-H intramolecular*^{94,111,112,113,114,115} que transcurre con la eliminación de alcano y conduce a la formación de un puente intramolecular entre el anillo ciclopentadienilo y el metal, **Figura 41**.

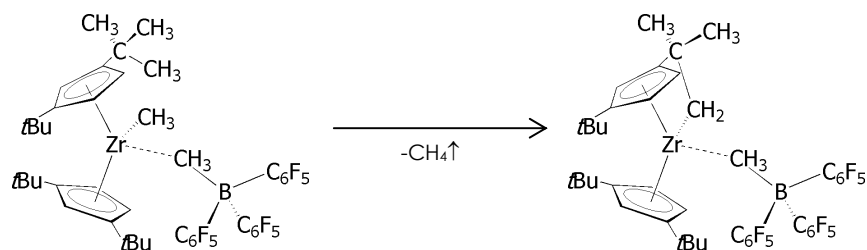


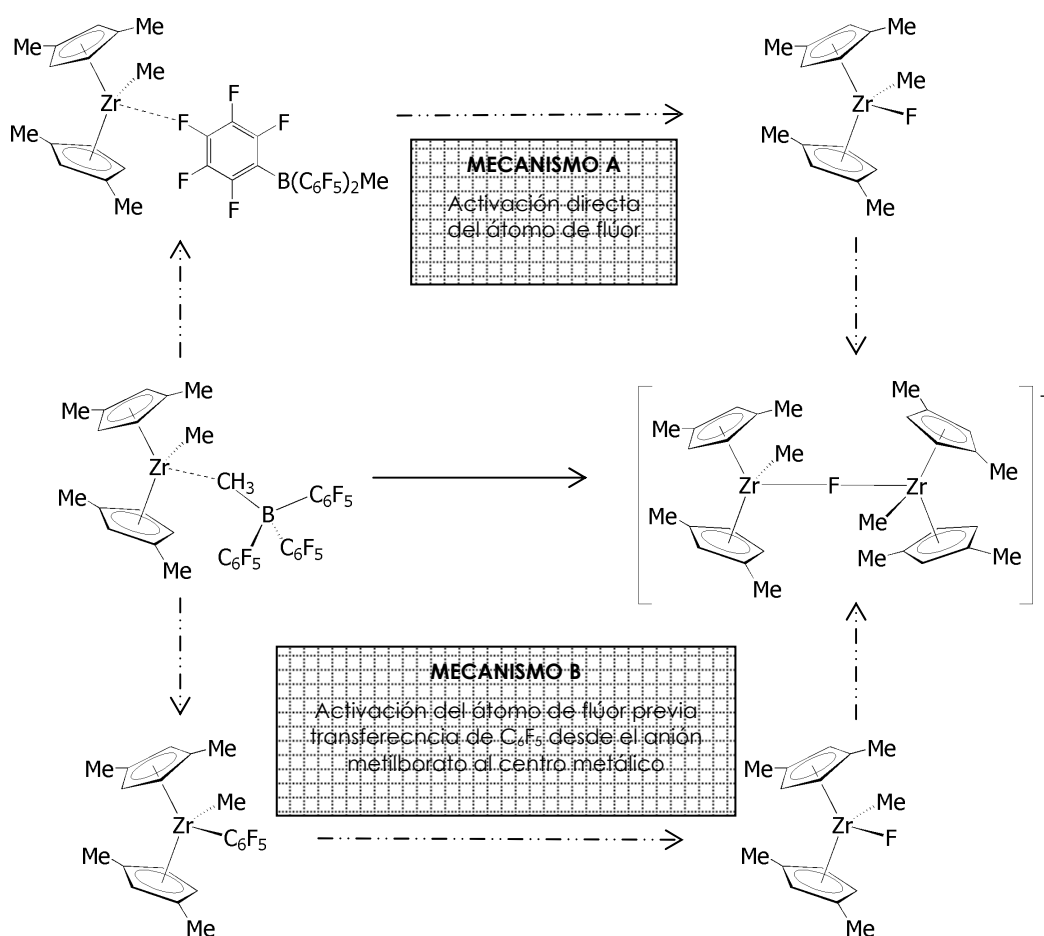
Figura 41. Eliminación de alcano intramolecular que genera puentes etileno entre el anillo ciclopentadienilo y el centro metálico al que se coordina.

3- *Desactivación de la especie catiónica mediante transferencia de anión fluoruro.* Comportamiento que hasta la fecha únicamente ha sido observado experimentalmente por Marks^{94,116} y colaboradores en sistemas metaloceno y que ha sido descrito como uno de los posibles mecanismos de desactivación de la especie catiónica en el estudio teórico recientemente publicado por Ziegler¹¹⁷ y colaboradores.

Aunque se desconoce el mecanismo por el cual se produce la activación de uno de los átomos de flúor por parte del centro metálico catiónico, dos son los propuestos hasta la fecha, **Esquema 16**:

1- Mecanismo A (ó directo), en el que el centro metálico catiónico que presenta una elevada insaturación electrónica y estérica, participa eliminando directamente uno de los átomos de flúor del anión metilborato.

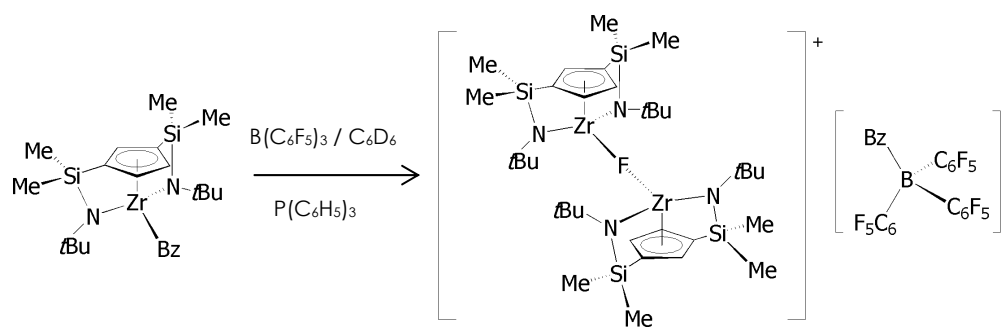
2- Mecanismo B (ó indirecto), que consiste en la transferencia previa de "C₆F₅" desde el anión borato al centro metálico catiónico y posterior activación del átomo de flúor en posición orto. Esta última etapa, en el caso concreto del sistema metaloceno [Zr{ η^5 -Me₂C₅H₃}Me{C₆F₅}] descrito por Marks, se propone que se encuentra favorecida por la generación de una nueva especie catiónica [Zr{ η^5 -Me₂C₅H₃}{C₆F₅}][Me₂B(C₆F₅)₂]⁹⁴ mediante la eliminación del otro ligando metilo presente en la esfera de coordinación del centro metálico en la que participa el borano MeB(C₆F₅)₂.



Esquema 16. Propuestas descritas por Marks al mecanismo de transferencia de flúor.

En los sistemas $[Zr\{\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{Me}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{94}$, $[Zr\{\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{Me}][\text{MeB}\{(p\text{-SiMe}_2\text{tBu})\text{C}_6\text{F}_4\}_3]^{118}$ y $[Zr\{\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{Me}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{116}$ en los que se ha observado la transferencia de fluoruro, el compuesto final aislado por cristalización es una especie dinuclear, que se puede describir como un aducto constituido por el complejo neutro fluorado $[Zr]\text{-F}$ y el fragmento cationico $[Zr]^+$ de $14e^-$.

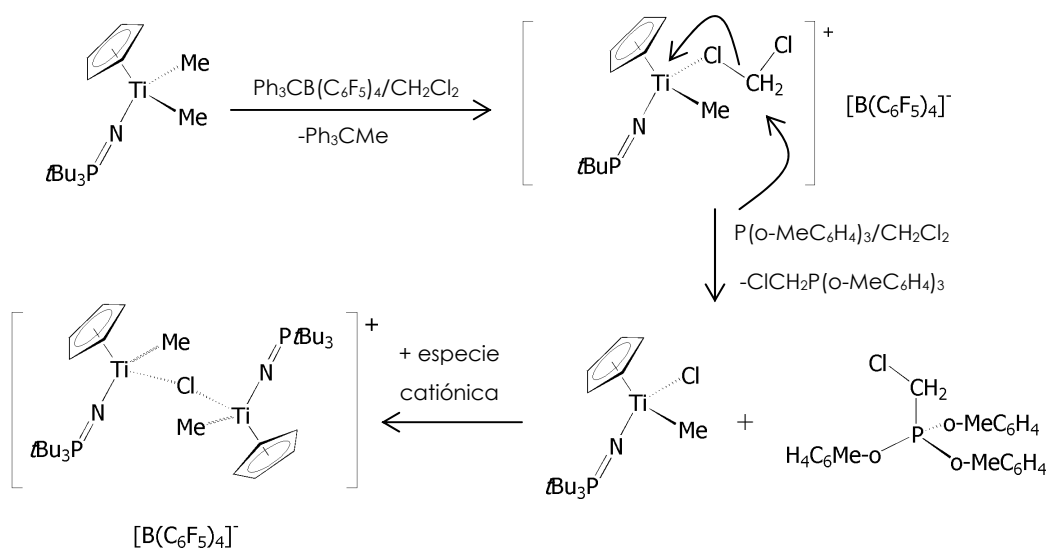
Una estructura bimetalica análoga, $[(Zr\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-Nt-Bu})_2\}_2\})_2(\mu\text{-F})]$, fue aislada recientemente en nuestro grupo de investigación, a partir de la mezcla de compuestos no identificados que se obtienen por calentamiento de la mezcla preparada mediante tratamiento de la especie cationica $[Zr\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-Nt-Bu})\}_2\}][\text{BBz}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ con $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ en proporción molar 1:1.¹¹⁹



ESTRUCTURA CRISTALINA

Esquema 17. Estructura bimetalica flúor puente.

En analogía, Stephan¹²⁰ y colaboradores han descrito recientemente un catión dinuclear de titanio con puente cloro formado por transferencia de cloruro a un centro metálico catiónico, en la que proponen que la fosfina añadida al medio de reacción en el que se genera la especie catiónica, asiste dicha transferencia como consecuencia del requerimiento estérico que ésta presenta, **Esquema 18**. Como subproducto de la reacción se libera la correspondiente sal de fosfonio.

**Esquema 18.** Transferencia de haluro a un centro metálico catiónico asistida por una fosfina.

II. 2. 2. REACCIÓN DE LOS COMPLEJOS METILO DI[SILIL(*tert*-BUTIL)AMIDO]-CICLOPENTADIENILO **17, 20 Y 24** CON $B(C_6F_5)_3$

A continuación se describen los ensayos correspondientes a las reacciones de los derivados metilo di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **17, 20 y 24** con $B(C_6F_5)_3$, como ácido de Lewis capaz de eliminar un grupo alquilo presente en la esfera de coordinación del centro metálico, generando en el medio de reacción una especie catiónica, que se asume que es la especie activa en el proceso de polimerización de olefinas.

El estudio de la naturaleza y estabilidad de dichas especies catiónicas es de interés puesto que, en caso de mantenerse los puentes sililamido intactos, quedaría únicamente una vacante en la esfera de coordinación de la especie activa, en la que se coordinaría la olefina. Sin embargo, dicho sistema carecería del grupo alquilo que es necesario para producir la inserción en la etapa de propagación de la cadena polímera (*Mecanismo Cossee-Arlmann*), por lo que, en ese caso, el mecanismo de Cossee-Arlmann no podría explicar la polimerización de olefinas por parte de los sistemas catalíticos en cuestión y se podría aproximar más al descrito por Gibson¹²¹ para sistemas de Co en los que de forma análoga el precatalizador únicamente dispone de un ligando alquilo, **Figura 42**.

MODO DE ACTIVACIÓN DEL PRECURSOR $[Co]Cl_2$ (II)

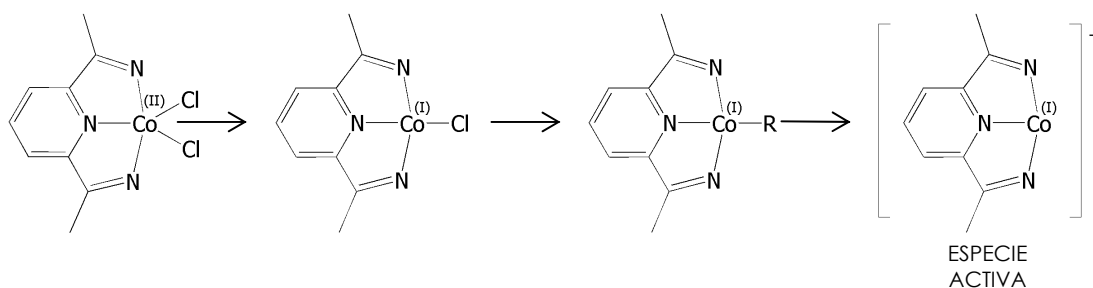


Figura 42. Sistema de cobalto descrito por Gibson en el que una vez activada por eliminación del ligando alquilo queda desprovisto de ligando alquilo alguno.

Los ensayos de generación de la especie catiónica se realizan a escala de tubo de RMN, con muestras preparadas en la caja seca, dada la elevada reactividad e inestabilidad que cabe esperar para la misma. Los estudios realizados se refieren a los siguientes aspectos:

1- Eliminación de ligando alquilo presente en la esfera de coordinación del centro metálico por reacción entre los derivados metilo y un ácido de Lewis, $B(C_6F_5)_3$, en un medio apolar (C_6D_6). Dichos ensayos, en los que se utilizan proporciones estequiométricas, se

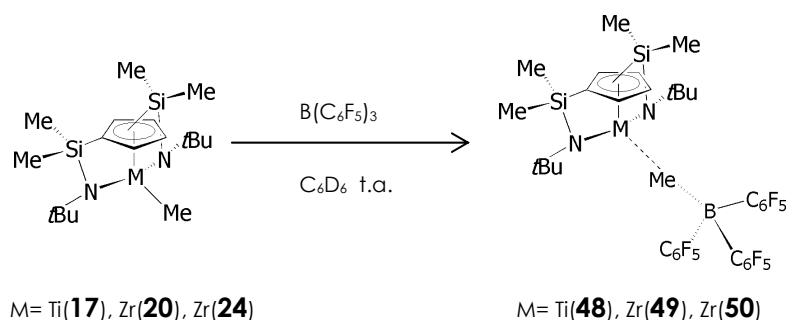
realizan con el propósito de poder establecer, si es posible, la naturaleza de la supuesta especie activa.

2-Estudio de la *estabilidad térmica de la especie catiónica* en presencia o no de ligandos dadores σ como; NC_5H_5 , $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ó $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. La adición de dichos ligandos al medio de reacción en el que se genera la especie activa, tiene como propósito el estudio de posibles transformaciones adicionales a la simple coordinación de los mismos al centro metálico catiónico, que pueden conducir a la desactivación de la especie catiónica. En el caso concreto del ligando isocianuro, el interés podría estar, en la posible simulación de las etapas iniciales del proceso de polimerización, es decir, la activación del precatalizador neutro y coordinación e inserción del sustrato insaturado en el enlace M-Me del precatalizador, que conducirían a la correspondiente especie iminoacilo cuyo comportamiento espectroscópico es bien conocido.

3-Estudio de la *formación y estabilidad* de la especie catiónica en un *disolvente polar clorado*, CD_2Cl_2 .

○ **Formación y estabilidad térmica de las especies catiónicas en disolventes apolares (C_6D_6)**

Se prepara inicialmente una disolución en C_6D_6 de cada uno de los derivados metilo ciclopentadienil-di[silil(*tert*-butil)amido] **17**, **20** y **24**, sobre la que posteriormente se añade un equivalente de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a temperatura ambiente, **Esquema 19**.

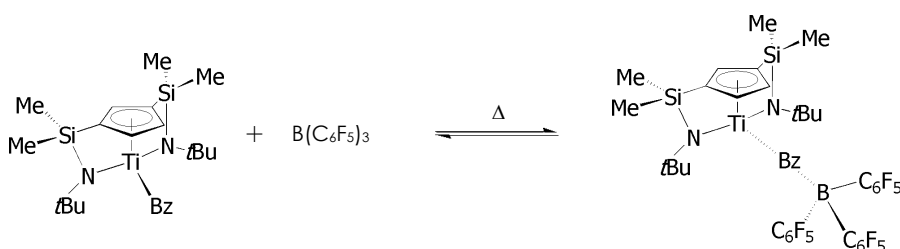


Esquema 19. Formación de las especies catiónicas $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1},n\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{-Bu})]_2\}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ siendo $n=3$ [M= Ti(**48**), Zr(**49**)] y $n=2$ [M= Zr(**50**)].

La formación de las especies catiónicas **48**, **49** y **50** es inmediata, observándose un cambio de color instantáneo de naranja a rojizo junto con la precipitación de un sólido cristalino de color rojo cuando el complejo de partida es el derivado **17**, mientras que en las

reacciones de formación de las especies catiónicas **49** y **50** no se aprecia cambio de color en la disolución, y sólo en el caso del derivado **49** tiene lugar la precipitación inmediata de un sólido incoloro cristalino.

Las especies catiónicas **48** y **49** son térmicamente estables hasta temperaturas de al menos 80°C. Así, el proceso de desactivación temporal dependiente de la temperatura, descrito para la especie catiónica de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{Bu})]_2\}\text{][BzB(C}_6\text{F}_5)_3]$,¹²² en el que tiene lugar una redistribución de ligandos por transferencia de alquilo desde el anión bencilborato al centro metálico catiónico (Esquema 20), no se observa para la especie análoga **48**.



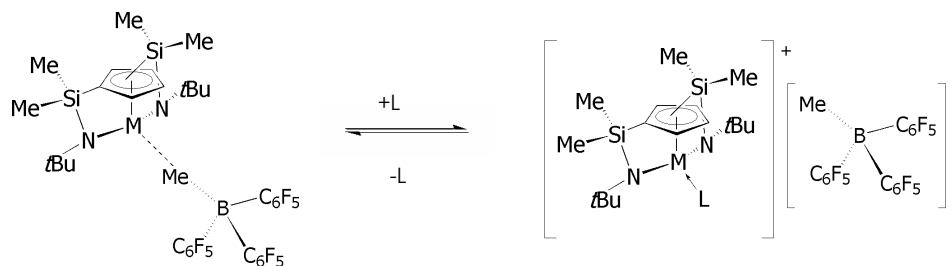
Esquema 20. Desactivación temporal de la especie catiónica por la redistribución de ligandos anión-catión en la que se regenera el complejo alquilo de partida.

Por el contrario, el complejo **50** es inestable a temperatura ambiente. Tras varios días se observa una transformación lenta, favorecida por el calentamiento final de la disolución, que supone la transferencia de $[\text{C}_6\text{F}_5]$ desde el anión metilborato, $[\text{MeB(C}_6\text{F}_5)_3]$, al centro metálico catiónico, y que conduce a la formación del complejo neutro pentafluorofenilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{Bu})]_2\}\text{C}_6\text{F}_5]$ (**51**). Como subproducto de la reacción se libera el borano en el que uno de los grupos $-\text{C}_6\text{F}_5$ del $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ inicial ha sido sustituido por un grupo metilo, $\text{MeB(C}_6\text{F}_5)_2$. La transformación de **50** en **51** se completa mediante calentamiento a 80°C durante 24 horas de una disolución de la especie **50** en C_6D_6 .

○ **Reactividad de la especie catiónica en C_6D_6 frente a ligandos σ -dadores**

Dada la escasa capacidad coordinativa del anión metilborato, es razonable pensar que sea fácilmente desplazado de la esfera de coordinación del centro metálico mediante la adición de diferentes ligandos dadores.

Cabe esperar que un ligando con capacidad coordinativa, presente en el medio en el que se genera la especie catiónica, compita con el anión metilborato en su coordinación con el fragmento catiónico, Esquema 21.



Esquema 21. Competencia entre el anión borato y un ligando dador σ .

Por esta razón es de interés estudiar el comportamiento de las especies **48**, **49** y **50** frente a distintos ligandos tales como: piridina, trifenilfosfina y 2,6-dimetilfenilisocianuro, que se describe a continuación:

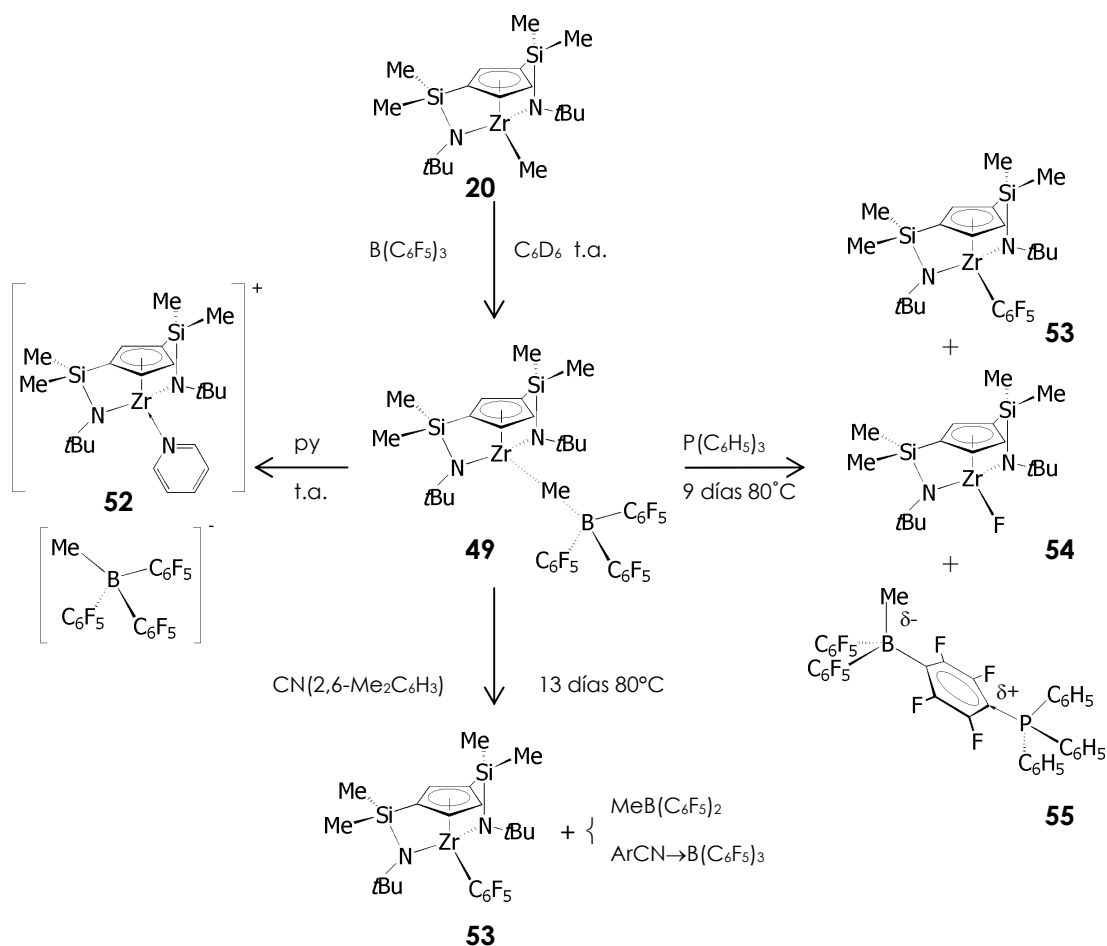
Complejo catiónico de titanio **48**

La adición de ligandos σ -dadores (NC_5H_5 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) a una disolución en C_6D_6 del complejo catiónico **48** conduce en todos los casos a una mezcla de especies sin identificar, que no es posible resolver aun después de someter las correspondientes mezclas de reacción a tratamiento térmico.

Complejo catiónico de zirconio **49**

El complejo **49** experimenta transformaciones que difieren en función del ligando añadido. La adición de **piridina** (py) a temperatura ambiente conduce a la formación del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\text{NC}_5\text{H}_5\}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**52**) que resulta de la coordinación de la py al centro metálico produciendo el **desplazamiento del anión borato**. *Se produce, por tanto, la desactivación de la especie catiónica mediante ocupación de la posición vacante de coordinación sin que se produzca alteración del carácter catiónico ni modificación del anión metilborato libre.* Cuando se adiciona **isocianuro** (CNAr) o **fosfina** ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), se necesita de un tratamiento térmico, de modo que sólo en ese caso tiene lugar una transformación de la especie catiónica inicial, que permite identificar especies puras en disolución. Así, en presencia de **isocianuro**, es observada como única especie final, la especie neutra que resulta de la **transferencia de $[\text{C}_6\text{F}_5]^-$** , $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\text{C}_6\text{F}_5\}]$ (**53**), desde el anión metilborato, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, al centro metálico catiónico con formación del aducto del borano neutro $\text{RCN} \rightarrow \text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Sin embargo, la adición de **trifenilfosfina** conduce a una mezcla en la que junto con el **derivado pentafluorofenilo** di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de zirconio **53** se observan dos especies, una de ellas que presenta la misma simetría y se identifica como el complejo que resulta de la

transferencia de fluoruro desde el anión metilborato al catión, $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{F}]$ (**54**), y la otra, una sal de fosfonio-borato, de naturaleza zwitteriónica, $\text{Me}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B-C}_6\text{F}_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**55**), cuya identificación fue posible gracias a que se obtuvieron monocristales adecuados para la resolución de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, **Esquema 22**. En este último caso se parte de una disolución en la que se detecta inicialmente una mezcla de especies, entre las que se encuentra la especie catiónica **49**.



Esquema 22. Generación de la especie catiónica **49** y adición de un ligando σ -dador al medio de reacción.

Aunque no disponemos de evidencia experimental, que permita explicar cómo se produce la transferencia de fluoruro en nuestro sistema ciclopentadienil-di[silil(*terc*-butil)amido], las observaciones que se enumeran a continuación, descartan la incidencia de un mecanismo de transferencia indirecta de fluoruro (p. 201) y avalan un posible mecanismo de transferencia directa:

1-La especie catiónica **49** es estable en C_6D_6 y tras el calentamiento de la disolución a 80°C , no se detecta transformación alguna mediante espectroscopía de RMN. Sin

embargo, en tolueno, se observa una transformación cuantitativa de **49** en **53**, después de transcurridos tres días a 85°C.

2-El complejo pentafluorfenilo **53** es térmicamente estable, descartándose la posibilidad de que el derivado fluoruro **54** proceda de la descomposición térmica de **53**, **Figura 43**.

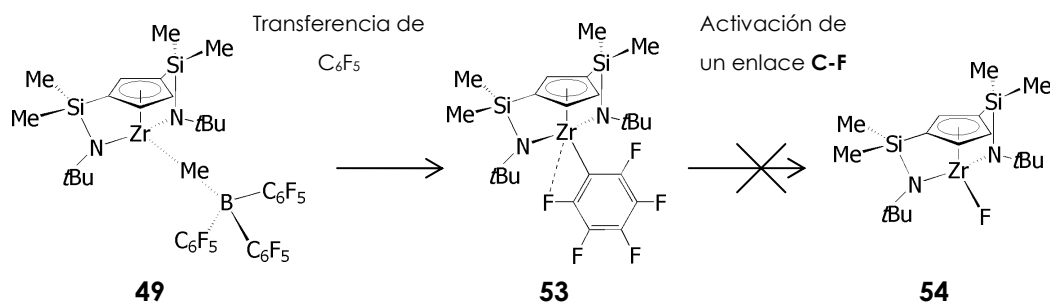
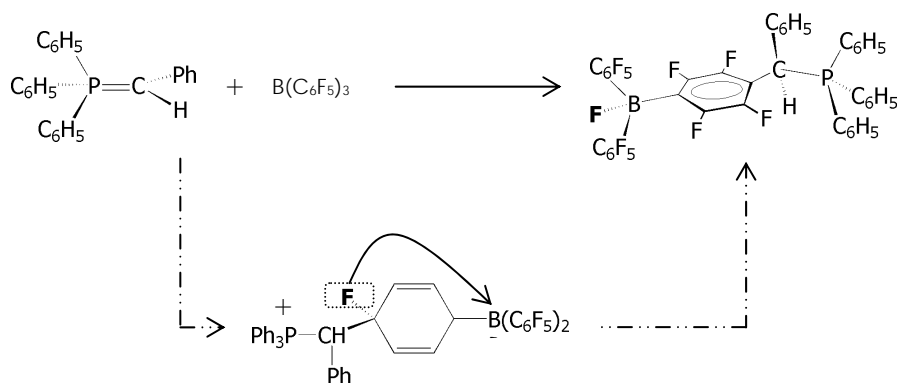


Figura 43. El complejo pentafluorfenilo no es precursor del complejo flúor

De hecho, el calentamiento de una disolución en C_6D_6 que contiene la mezcla de complejos fluoruro **54** y pentafluorfenilo **53** no altera la proporción del complejo fluoruro **54** no siendo posible observarlo como especie única.

3-La resolución de la estructura cristalina correspondiente a la especie zwitteriónica $[MeB(C_6F_5)_2(p\text{-}P(C_6H_5)_3)C_6F_4]$, permite descartar el mecanismo indirecto de transferencia de fluoruro que consistiría en la formación inicial del derivado $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}N\text{-}t\text{-}Bu)]_2\}\{C_6F_5\}]$ y la posterior activación del átomo de flúor en posición *orto*, y a su vez avalar el mecanismo de transferencia directa de fluoruro, en el que el centro metálico electrófilo de la especie catiónica, participa en la activación del átomo de flúor que ocupa la posición *para* del anillo pentafluorfenilo, siendo éste el más accesible desde un punto de vista estérico.

Una especie zwitteriónica análoga ha sido descrita por Erker¹²³ y colaboradores como resultado de la reacción de sustitución nucleófila en la que el anión F^- , que ocupa la posición *para* de uno de los sustituyentes $-C_6F_5$ del $B(C_6F_5)_3$ es sustituido por el iluro frente al que se hace reaccionar, atacando posteriormente el F^- al centro electrófilo presente en el medio, que en ese caso es el átomo de B, **Esquema 23**.

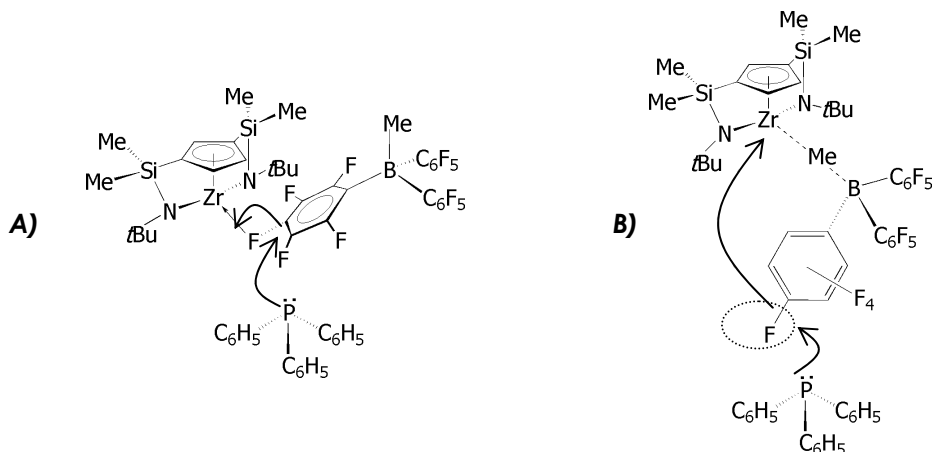


Esquema 23. Especie zwitteriónica preparada por reacción con un iluro de fósforo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

4-Adicionalmente, se ha observado que una adecuada separación de las dos fases que se forman inicialmente, tras la preparación de la mezcla de reacción ($[\text{Zr}](1,3)\text{Me}+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), permite aislar en la fase oleosa, una única especie *no identificada*. El calentamiento de la disolución de dicha especie en C_6D_6 conduce únicamente a la mezcla del complejo fluoruro **54** junto con la especie zwitteriónica $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{C}_6\text{F}_4]$ **55**. En ningún caso se observa la especie correspondiente a la transferencia de pentafluorofenilo **53**.

Se puede concluir, por tanto, que la formación del complejo fluoruro neutro **54**, **no** tiene lugar a través de la formación previa del complejo pentafluorofenilo **53**, sino que se produce en una reacción directa en la que el enlace C-F en posición *para* de uno de los anillos C_6F_5 del anión borato es susceptible de experimentar el ataque nucleofílico de la fosfina, PPh_3 . Aunque no se tienen evidencias experimentales, los dos posibles mecanismos que se proponen para la transferencia de fluoruro, son: **A)** mecanismo análogo al descrito por Stephan¹²⁰ (p. 202) para la transferencia de cloruro. Así, la especie nucleófila, inicialmente presente en el medio de reacción, es el anión metilborato (en lugar de CH_2Cl_2), y la fosfina, añadida al medio de reacción tras generar "in situ" la especie catiónica, es $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (en lugar de $\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_3$). En analogía a la especie catiónica de coordinación de CH_2Cl_2 al centro metálico propuesta por Stephan, se propondría una coordinación del anión metilborato al centro metálico catiónico a través de los átomos de flúor¹⁰⁴ de uno de los sustituyentes fenilo, concretamente de aquel que ocupa la posición *para* estéricamente menos impedida. Por tanto, tendría lugar la **activación del enlace C-F** correspondiente, en el que el átomo de C constituiría un centro de características electrófilas, susceptible de ataque nucleófilo por parte de la fosfina añadida al medio. Y **B)** mecanismo en el que la transferencia de fluoruro se produce sobre la especie que contiene el anión coordinado a través de un puente metilo. Así, el anión fluoruro, generado en la reacción de sustitución

nucleófila del átomo de flúor para (posición estéricamente menos impedida) en la que participa la fosfina, se coordina finalmente al centro metálico desplazando al anión metilborato de la esfera de coordinación del mismo.

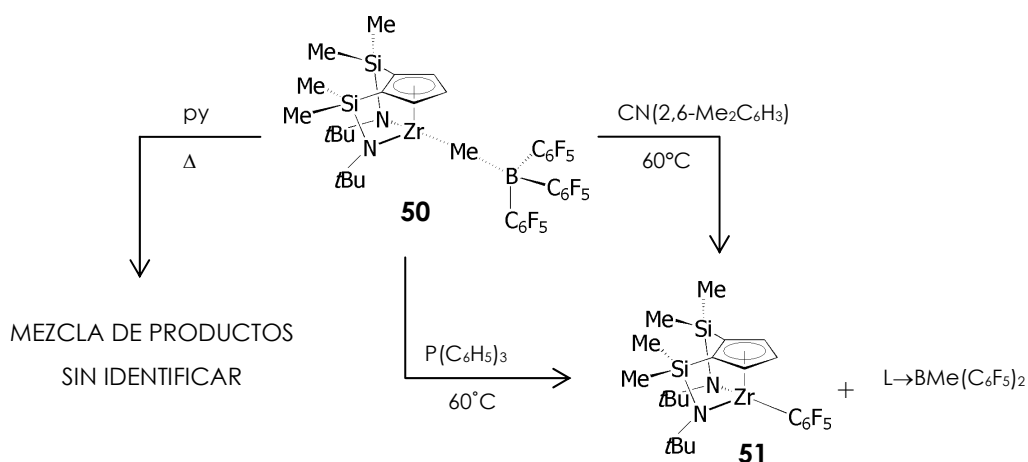


Esquema 24.

Complejo catiónico de zirconio **50**

La especie catiónica **50** en presencia de piridina, da lugar a una mezcla irresoluble de especies sin identificar aunque se someta a tratamiento térmico (80-100°C). Por el contrario, cuando una disolución de **50** en C₆D₆, se calienta a 60°C durante 12 horas, en presencia de isocianuro, CN(2,6-Me₂C₆H₃), ó fosfina, P(C₆H₅)₃, se observa una transformación cuantitativa en el derivado neutro pentafluorofenilo **51** descrito anteriormente, que resulta de la transferencia de [C₆F₅]⁻ desde el anión metilborato al metal,

Esquema 25.



Esquema 25. Reactividad de la especie catiónica **50** frente a py, P(C₆H₅)₃ y CN(2,6-Me₂C₆H₃) en C₆D₆.

De este modo, se demuestra que la desactivación de **50** por transferencia de $[\text{C}_6\text{F}_5]^-$ está favorecida tanto por tratamiento térmico como por la adición de ligandos dadores σ , como trifenilfosfina o 2,6-dimetilfenilisocianuro.

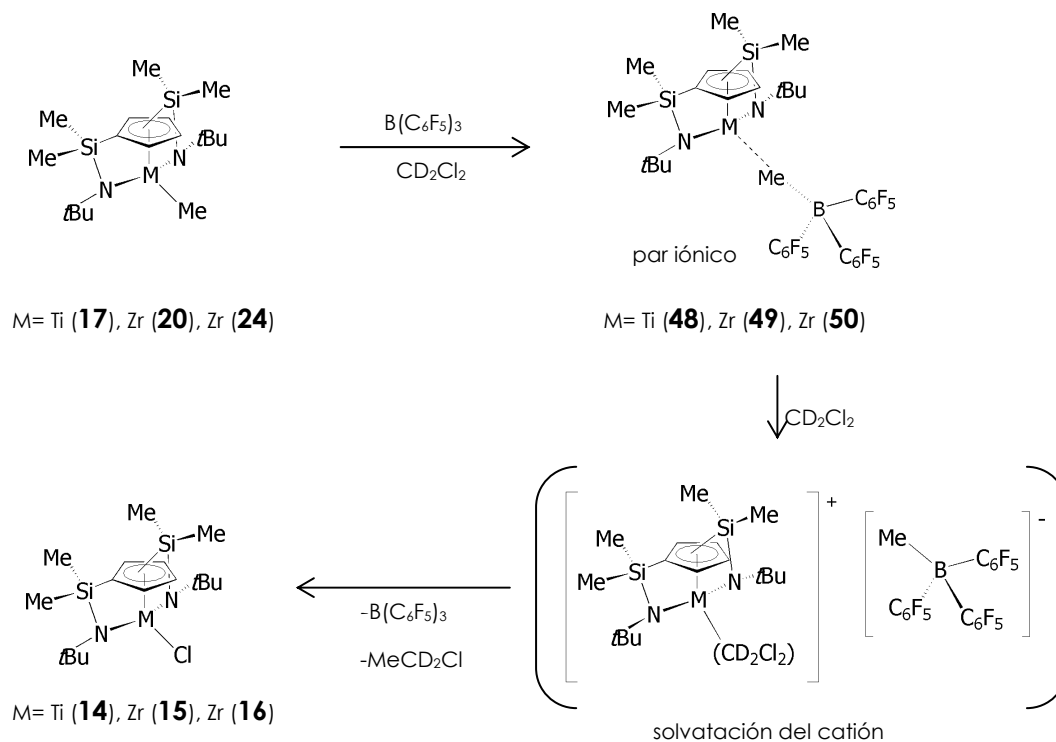
Es importante destacar que esta transformación tiene lugar en condiciones más suaves para el complejo **50** que tiene coordinado el ligando 1,2-di[silil- η -amido]-Cp, que para el complejo **49** con el ligando 1,3-di[silil- η -amido]-Cp, en el que sólo el tratamiento térmico de una disolución de **49**, en C_6D_6 , en presencia de CN-2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ a temperaturas entre 80° y 110°C durante un tiempo prolongado, conduce a una transformación completa en el complejo neutro pentafluorofenilo **53**.

o *Formación y estabilidad térmica de las especies catiónicas en CD_2Cl_2*

El comportamiento de las especies catiónicas **48**, **49** y **50** en C_6D_6 es diferente del que se observa cuando se utiliza CD_2Cl_2

Cuando se añade el disolvente (CD_2Cl_2) a temperatura ambiente sobre la mezcla sólida equimolar del complejo metilo de partida **17**, **20** ó **24** y de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, se confirma la formación inmediata de los complejos **48**, **49** y **50** mediante el registro de los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{19}F . Así, la eliminación del grupo alquilo de la esfera de coordinación del centro metálico se pone de manifiesto, por la aparición en el espectro de RMN- ^1H de una señal ancha característica del grupo metilo unido a B ($\delta(\text{CH}_3\text{-[B]}) = 0,10$ (**48**); $0,86$ (**49**); $0,76$ (**50**) ppm) y en el espectro de RMN- ^{19}F , del sistema de tres señales que se corresponde con la formación del anión $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, cuyos desplazamientos químicos permiten formular una interacción catión-anión de par iónico ($\Delta\delta(\delta\text{F}_m - \delta\text{F}_p) = 4,5$ (**48**); $4,8$ (**49**); $4,5$ (**50**)).

Como era de esperar, los complejos **48**, **49** y **50** son inestables en CD_2Cl_2 , y se transforman para dar los correspondientes complejos cloruro de titanio **14**, zirconio **15** y zirconio **16**, respectivamente. El seguimiento por espectroscopía de RMN- ^1H y RMN- ^{19}F pone de manifiesto que la transformación de la especie catiónica en el complejo cloruro neutro transcurre de forma análoga, independientemente del centro metálico y del isómero del ligando ciclopentadienilo coordinado al mismo, Esquema 26. Dicha transformación intermolecular tiene lugar a través de un proceso previo de solvatación del catión,^{124,125} que ejerce el control cinético de esta reacción, y va seguido de la transferencia de cloruro al centro metálico. De este modo, se observa que la transformación es más lenta para el complejo de titanio **48**, cuyo menor tamaño ofrece mayor impedimento estérico y exige un tratamiento térmico prolongado (6 días) a 80°C . Por el contrario los complejos de zirconio **49** y **50** reaccionan más rápidamente por disponer de un hueco de coordinación más abierto (tratamiento térmico a 60°C durante 2 días).



Esquema 26. Evolución de las especies catiónicas **48**, **49** y **50** en CD_2Cl_2 .

○ Caracterización estructural de las especies 48-55

La caracterización estructural de las especies catiónicas **48-50**, **52**, así como de las especies neutras **51**, **53** y **54** se ha realizado mediante aplicación de técnicas espectroscópicas de RMN^{-1}H , ^{-13}C y ^{-19}F . Adicionalmente, en el caso de las especies **48**, **49** y **50** fue posible el estudio de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X.

La especie zwitteriónica $[\text{Me}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ **55** fue caracterizada por RMN^{-1}H , RMN^{-19}F , y adicionalmente se estudió su estructura mediante difracción de rayos X al ser posible disponer de monocristales adecuados para su resolución.

> Espectroscopía de RMN

En las Tablas 16, 17 y 18, se recogen los datos de RMN^{-1}H , ^{-13}C y ^{-19}F para los complejos catiónicos de titanio **48** y zirconio **49**, **50**, **52**, y en las Tablas 19 y 20 los correspondientes a las especies neutras de zirconio **51**, **53** y **54**. En la Tabla 21 se recogen los

desplazamientos químicos de las señales de RMN-¹H y RMN-¹⁹F correspondientes a la especie zwitteriónica **55**.

C₆D₆			
	48	49	50
δ(ppm)	RMN-¹H	RMN-¹H	RMN-¹H
-SiMe-	0,15 (s, 6H) 0,37 (s, 6H)	0,21 (s, 6H) 0,33 (s, 6H)	0,22 (s, 6H) 0,30 (s, 6H)
-N-C(CH₃)₃	1,01 (s, 18H)	0,94 (s, 18 H)	0,97 (s, 18H)
C₅H₃	6,14 (t, 1H) 6,45 (d, 2H)	6,31 (t, 1H) 6,48 (d, 2H)	6,68 (d, 2H, 2,9Hz) 6,85 (t, 1H, 2,9Hz)
CH₃- B(C₆F₅)₃			0,93 (s, 3H)
RMN-¹⁹F	132,5(o); 159,0(p); 163,9(m) Δδ_{m-p} = 4,9	132,8(o); 158,3(p); 163,6(m) Δδ_{m-p} = 5,3	133,0(o), 158,4(p), 163,6(m) Δδ_{m-p} = 5,2
δ(ppm)	RMN-¹³C	RMN-¹³C	RMN-¹³C
-SiMe-	0,58 1,19	-	2,4 4,8
-N-C(CH₃)₃	34,3 -C(CH ₃) ₃ 64,2 -C(CH ₃) ₃ Δδ = 29,9	-	34,3 C(CH ₃) ₃ 57,6 C(CH ₃) ₃ Δδ = 23,3
C₅H₃	122,6 <i>Cipso</i> 129,4 138,1	-	120,5 <i>Cipso</i> 129,6 132,6
CH₃- B(C₆F₅)₃	-	-	34,8 135,5 139,9 147,1 150,2

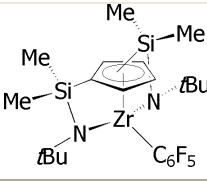
Tabla 16. Desplazamientos químicos (δ en ppm) y asignaciones realizadas de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C de los complejos catiónicos **48**, **49** y **50**.

CD_2Cl_2			
	48	49	50
$\delta(\text{ppm})$	RMN-¹H		
-SiMe-	0,68 (sa, 12H)	0,62 (s, 6H) 0,66 (s, 6H)	0,57 (s, 6H) 0,66 (s, 6H)
-N-C(CH ₃) ₃	1,35 (s, 18H)	1,28 (s, 18H)	1,30 (s, 18H)
C ₅ H ₃	6,60 (sa, 3H)	6,70 (sa, 3H)	7,20 (sa, 3H)
[CH ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	0,10 (sa, 3H)	0,86 (sa, 3H)	0,76 (sa, 3H)
RMN- ¹⁹ F	131,0(o); 158,8(p); 163,3(m) $\Delta\delta_{m-p} = 4,5$	131,4 (o); 158,2 (p); 163,0 (m) $\Delta\delta_{m-p} = 4,8$	131,8 (o); 158,7 (p); 163,2 (m) $\Delta\delta_{m-p} = 4,5$

Tabla 17. Desplazamientos químicos (ppm) y asignaciones realizadas, de la señales observadas en el espectro de RMN-¹H de las especies catiónicas **48**, **49** y **50** en CD_2Cl_2 .

C_6D_6			
	52	RMN-¹³C	
$\delta(\text{ppm})$	RMN-¹H		
-SiMe-	0,37 (s, 3H)	0,41 (s, 3H)	1,0 1,6
-N-C(CH ₃) ₃	1,06 (s, 18H)		35,0 C(CH ₃) ₃ 58,1 C(CH ₃) ₃ $\Delta\delta = 23,1$
C ₅ H ₃	6,12 (d, 2H, 2,1Hz) 6,42 (t, 1H, 2,1Hz)	120,3 <i>Cipso</i> 126,7 136,2	
[CH ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	-		-
py	6,58 6,71 8,49	123,1 135,0 149,7	
RMN- ¹⁹ F	131,5(o); 164,0(p); 166,5(m)		$\Delta\delta_{m-p} = 2,5$ [MeB(C ₆ F ₅) ₃] ⁻

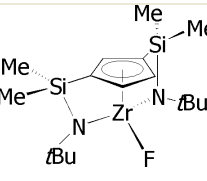
Tabla 18. Desplazamientos químicos de las resonancias encontradas en RMN-¹H y RMN-¹³C y asignaciones realizadas para el complejo **52**.



The chemical structure shows a zirconium atom coordinated to a cyclopentadienyl ring. The ring is substituted with two methyl groups and a tert-butyl group. The zirconium atom is also coordinated to a nitrogen atom bonded to a tert-butyl group and a C₆F₅ group. Two additional methyl groups are bonded to the silicon atoms of the ring.

Compuesto	Zr(1,2)C ₆ F ₅ 51		Zr(1,3)C ₆ F ₅ 53	
δ(ppm)	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)	RMN- ¹ H (C ₆ D ₆)	RMN- ¹³ C (C ₆ D ₆)
-SiMe-	0,48 (s, 6H) 0,51 (s, 6H)	2,9 5,2	0,45 (s, 6H) 0,54 (s, 6H)	1,9 2,5
-N-C(CH ₃) ₃	1,30 (s, 18H)	34,7 C(CH ₃) ₃ 57,4 C(CH ₃) ₃ Δδ= 22,7	1,24 (s, 18H)	35,4 C(CH ₃) ₃ 57,1 C(CH ₃) ₃ Δδ= 21,7
C ₅ H ₃	6,79 (s aparente, 3H) Δδ= 0,0	117,2 <i>Cipso</i> 128,2 131,3	6,36 (d, 2H) 6,69 (t, 1H) Δδ= 0,33	116,8 <i>Cipso</i> 124,5 133,9
RMN- ¹⁹ F	116,1(o) 153,6(p) 160,9(m)		109,2(o) 155,9(p) 162,6(m)	

Tabla 19. Desplazamientos químicos, en ppm, de las resonancias encontradas en RMN-¹H y RMN-¹³C, y asignaciones realizadas para las especies neutras **51** y **53**.



The chemical structure shows a zirconium atom coordinated to a cyclopentadienyl ring. The ring is substituted with two methyl groups and a tert-butyl group. The zirconium atom is also coordinated to a nitrogen atom bonded to a tert-butyl group and a fluorine atom. Two additional methyl groups are bonded to the silicon atoms of the ring.

C ₆ D ₆	54	
δ(ppm)	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiMe-	0,52 (s, 6H) 0,60 (s, 6H)	2,5 5,1
-N-C(CH ₃) ₃	1,30 (s, 18H)	36,4 -C(CH ₃) ₃ 56,8 -C(CH ₃) ₃ Δδ= 20,4
C ₅ H ₃	6,69 (d, 2H) 6,87 (t,1H) Δδ= 0,18	120,8 <i>Cipso</i> 124,5 127,6
RMN- ¹⁹ F	No se observa la señal Zr-F	

Tabla 20. Desplazamientos químicos, en ppm, encontrados para las resonancias observadas en RMN-¹H y RMN-¹³C, y asignaciones realizadas para el complejo **54**.

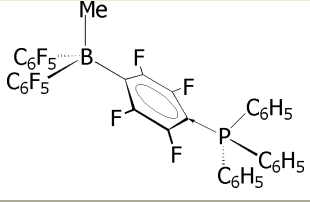
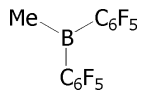
C_6D_6		
ppm	RMN-¹H 55	RMN-¹H
Me	1,47 s ancho	1,33 (s ancho)
-P(C₆H₅)₃	6,6-7,0	
RMN-¹⁹F	124,5 C ₆ F ₄ 128,4 C ₆ F ₄ 131,8 C ₆ F ₅ 162,5 C ₆ F ₅ 165,8 C ₆ F ₅	129,5(o); 146,6(p); 160,9(m)

Tabla 21. Desplazamientos químicos, en ppm, observados para las resonancias encontradas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C para la especie zwitteriónica **55**.

El comportamiento espectroscópico observado para todos los complejos catiónicos y neutros citados (los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C muestran la equivalencia de los sustituyentes *t*-Bu, de los grupos metilo unidos a silicio dos a dos, y de dos de los tres protones del anillo ciclopentadienilo) evidencia que son moléculas de simetría Cs.

La formación de las especies catiónicas, se suele poner de manifiesto en los espectros de RMN-¹H por el desplazamiento característico a campo bajo de la resonancia correspondiente al grupo metilo, con respecto al desplazamiento químico que se observa para ese mismo grupo en el complejo neutro, [Zr]Me(**24**) $\delta(\text{Me})$: -0,01 / [Zr]...MeB(**50**) $\delta(\text{Me})$: 0,93ppm. En el caso de los derivados catiónicos **48** y **49**, la señal del grupo metilo, que es ancha debido al momento cuadrupolar del átomo de B, no se puede asignar de forma inequívoca, probablemente por quedar solapada con la señal intensa correspondiente a los grupos *t*-Bu de los puentes sililamido. Sin embargo, la ausencia de la señal que corresponde al grupo metilo cuando éste se encuentra coordinado al metal, indica que se ha producido su eliminación por parte del borano.

Adicionalmente, en el espectro de RMN-¹⁹F se observa un sistema de tres resonancias característico del anión metilborato, según las cuales la diferencia de desplazamiento químico de las señales debidas a los átomos de flúor en posición *para* y *meta*, y según los criterios descritos por Horton [$\Delta(\delta F_m - \delta F_p) > 3$ (interacción de par iónico)],¹²⁶ avala que las especies **48** ($\Delta(\delta F_m - \delta F_p) = 4,9$ ppm (C₆D₆) ó 4,5ppm (CD₂Cl₂)), **49** ($\Delta(\delta F_m - \delta F_p) = 5,3$ ppm(C₆D₆) ó 4,8 ppm(CD₂Cl₂)) y **50** ($\Delta(\delta F_m - \delta F_p) = 5,2$ ppm(C₆D₆) ó 4,5ppm(CD₂Cl₂)), deban formularse en disolución, y en ausencia de ligandos con capacidad coordinativa, como pares iónicos ó especies zwitteriónicas. Esta formulación es la misma que

se puede mantener en estado sólido como se confirma por el estudio de las correspondientes estructuras cristalinas (p. 220).

Por otro lado, se observa un desplazamiento a campo alto de las resonancias debidas al ligando ciclopentadienilo coordinado al metal, es decir, a los sustituyentes *t*-Bu, a los grupos metilo unidos a silicio y a los protones del anillo, respecto de las observadas en los complejos metilo **17**, **20** y **24**, **Tabla 22**. Este comportamiento es contrario a lo que cabe esperar si se tiene en cuenta que la mayor electrofilia que ha de presentar el centro metálico catiónico y que en principio sería compensada con una mayor contribución de la interacción π , tanto en la coordinación del anillo, como en la de los átomos de nitrógeno, debería ponerse de manifiesto en un desplazamiento de las resonancias mencionadas en sentido contrario al observado, es decir, a campo bajo. Sin embargo, el efecto anisotrópico de los sustituyentes pentafluorofenilo del anión metilborato podría ser responsable del desplazamiento observado. Un comportamiento análogo se observa en los derivados monobencilo neutro y catiónico aislados en un trabajo de investigación anterior.¹²⁷

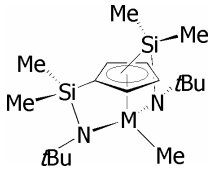
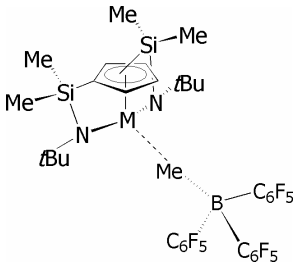
RMN- ¹ H(C ₆ D ₆)				
Compuestos	M	-SiMe ₂	-C(CH ₃) ₃	C ₅ H ₃
	Ti(17)	0,41ppm 0,42ppm	1,40ppm	6,46(t) 6,6(d)
	Zr(20)	0,45ppm 0,46ppm	1,28ppm	6,58(sa)
	Zr(24)	0,50ppm	1,31ppm	6,75(d) 7,17(t)
	Ti(48)	0,15ppm 0,37ppm	1,01ppm	6,14(t) 6,45(d)
	Zr(49)	0,21ppm 0,33ppm	0,94ppm	6,31(t) 6,48(d)
	Zr(50)	0,22ppm 0,30ppm	0,97ppm	6,68(d) 6,85(t)

Tabla 22. Desplazamientos químicos debidos al ligando ciclopentadienilo disustituido en los complejos neutros **17**, **20** y **24**, y en sus correspondientes especies catiónicas **48**, **49** y **50**.

Por el contrario, los espectros de RMN-¹³C, en los que también se pone de manifiesto la presencia de un plano de simetría, presentan las señales correspondientes al ligando ciclopentadienilo, desplazadas a campo bajo como cabe esperar considerando la mayor electrofilia del centro metálico en la especie catiónica. Los desplazamientos más

significativos, que muestran la mayor contribución de la interacción π en la coordinación, tanto de los fragmentos amido como del anillo ciclopentadienilo, se dan en las resonancias correspondientes al átomo de *Cipso* de grupo *t*-Bu [δ 64,2 (**48**) frente a δ 58,4 (**17**), y δ 57,6 (**50**) frente a δ 54,9 (**24**)] y en las correspondientes a los carbonos del anillo [δ 122,6 C_{ipso} 129,4 y 138,1 (**48**) frente a δ 116,5 C_{ipso} 127,8 y 131,3 (**17**); δ 120,5 C_{ipso} 129,6, 132,6 (**50**) frente a δ 115,7 C_{ipso} 126,4 y 130,4 (**24**)].

En la especie catiónica **52** (Tabla 18), el ligando piridina coordinado al metal, debería compensar parcialmente la electrofilia que presenta la especie **49**. Sin embargo, el comportamiento observado es de nuevo contrario al que cabe esperar y, en el espectro de RMN- ^1H , las resonancias debidas al ligando ciclopentadienilo disustituido se desplazan hacia valores de campo bajo. En el espectro de RMN- ^{19}F , la diferencia de desplazamiento químico observada para las resonancias debidas a los átomos de flúor en posiciones *para* y *meta*, $\Delta(\delta_{\text{F}_p} - \delta_{\text{F}_m}) = 2,5$, avala la propuesta de desplazamiento del anión metilborato por parte del ligando dador- σ (py), quedando éste como anión libre. A su vez, la formulación del anión metilborato como anión libre se encuentra avalada por la observación del mismo desplazamiento químico para el mismo sistema de señales observado en el espectro de RMN- ^{19}F de diferentes complejos de coordinación generados en CD_2Cl_2 mediante adición de isocianuro, siendo independiente del centro metálico, titanio o zirconio, APÉNDICE 1-D(p. 329).

El comportamiento espectroscópico de las especies neutras **51**, **53** (Tabla 19) es análogo al observado anteriormente para los complejos bencilo. Así, la diferencia calculada de desplazamiento químico, de las señales debidas a los protones del anillo ciclopentadienilo de $\Delta\delta$ 0,00 (**51**) y $\Delta\delta$ 0,33 (**53**), respectivamente, es comparable a la observada en los complejos bencilo $\Delta\delta$ 0,07 ([Zr](1,2)Bz) y $\Delta\delta$ 0,39 ([Zr](1,3)Bz). La mayor diferencia de desplazamiento químico se observa en el complejo en el que el ligando se coordina como isómero (1,3). Sin embargo, en los complejos en los que el ligando alquilo unido al metal es de naturaleza alifática, la mayor diferencia de desplazamiento se observa en los complejos en los que el isómero del ligando coordinado al metal es el (1,2). Este comportamiento, como se dijo anteriormente, es posiblemente debido al efecto anisotrópico ejercido por el anillo aromático pentafluorofenilo (p. 101).

Por otra parte, las señales observadas en los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C para el derivado neutro **54** aparecen ligeramente desplazadas a campo bajo respecto a las observadas para el derivado **16**, excepto la señal (^1H) correspondiente a los grupos *t*-Bu del puente sillamido, y dos de las tres resonancias (^{13}C) debidas a los carbonos del anillo

ciclopentadienilo, **Tabla 23**. Estas diferencias se deben a la mayor electronegatividad relativa del ligando fluoruro, en el compuesto **54**, respecto del ligando cloruro, en el derivado **16**.

	Zr(1,3)Cl (16)		Zr(1,3)F (54)	
	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
-SiMe-	0,42 (s, 6H)	2,4	0,52 (s, 6H)	2,5
	0,44 (s, 6H)	2,6	0,60 (s, 6H)	5,1
-N-C(CH ₃) ₃	1,30 (s, 18H)	35,3	1,30 (s, 18H)	36,4 -C(CH ₃) ₃
		55,9		56,8 -C(CH ₃) ₃
		Δδ= 20,6		Δδ= 20,4
C ₅ H ₃	6,62 (d, 2H)	118,9 <i>Cipso</i>	6,69 (d, 2H)	120,8 <i>Cipso</i>
	6,67 (t, 1H)	124,2	6,87 (t,1H)	124,5
	Δδ= 0,05	134,5	Δδ= 0,18	127,6

Tabla 23. Desplazamientos químicos, en ppm, observados en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C, debidos al ligando ciclopentadienilo disustituido en los halocomplejos **16** y **54**.

El sistema de señales observado en el espectro de RMN-¹⁹F correspondiente a la especie zwitteriónica **55** (**Tabla 21**, p. 216), pone de manifiesto la presencia de un plano de simetría que contiene el enlace C(Me)-B, a los átomos C1 y C4 del anillo tetrafluorofenilo, que queda dividido en dos partes iguales, y al átomo de fósforo. En efecto, se observan cinco resonancias, tres de ellas debidas a los átomos de flúor de los anillos pentafluorofenilo unidos a boro y las otras dos debidas a los cuatro átomos de flúor del anillo C₆F₄ puente a boro y fósforo, que son equivalentes dos a dos por verse reflejados en el plano de simetría mencionado, **Figura 44**.

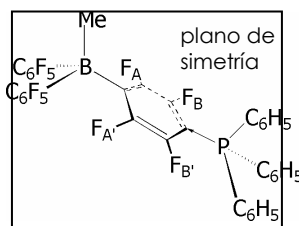


Figura 44. Plano de simetría que hace equivalentes dos a dos a los átomos de flúor del anillo C₆F₄ puente a boro y fósforo, en la especie **55**.

> **Estudio estructural por difracción de rayos X de las especies catiónicas 48,****49 y 50**

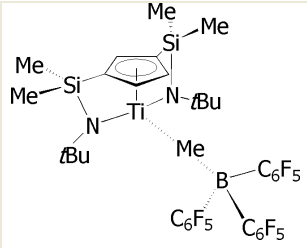
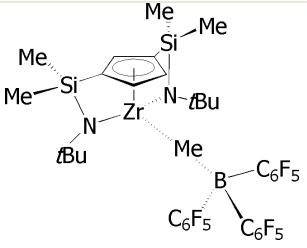
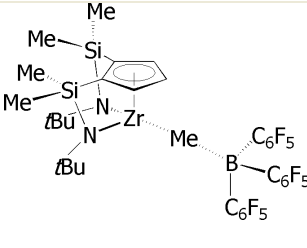
DISTANCIAS de enlace (Å)			
Compuesto	48	49	50
C1-C2	1,421(4)	1,432(6)	1,462(5)
C2-C3	1,408(4)	1,414(6)	1,432(5)
C3-C4	1,430(4)	1,431(6)	1,414(5)
C4-C5	1,419(4)	1,432(6)	1,406(5)
C5-C1	1,434(4)	1,435(6)	1,445(5)
Cg-M	2,020	2,1404	2,1814
M-C1	2,343(3)	2,460(4)	2,358(3)
M-C2	2,384(3)	2,481(4)	2,407(3)
M-C3	2,399(3)	2,484(4)	2,576(3)
M-C4	2,349(3)	2,459(4)	2,635(3)
M-C5	2,296(3)	2,423(4)	2,505(3)
M-N1	1,974(2)	2,102(4)	2,082(3)
M-N2	1,965(3)	2,100(4)	2,095(3)
M-C10	2,439(3)	2,522(5)	2,555(3)
C10-B	1,697(5)	1,684(6)	1,686(5)
B-C30	1,655(4)	1,656(6)	1,663(5)
B-C40	1,666(4)	1,665(6)	1,632(5)
B-C50	1,661(4)	1,668(6)	1,646(5)
M-H101	2,347	2,327	2,343
M-H102	2,378	2,468	2,297
M-H103	2,182	2,458	2,687
Si1-N1	1,779(3)	1,776(4)	1,759(3)
Si2-N2	1,790(3)	1,774(4)	1,750(3)
C1-Si1	1,875(3)	1,895(4)	1,908(4)
C4-Si2	1,868(3)	1,885(4)	1,886(4)

Tabla 24. Selección de distancias de enlace, en Å, observadas en las estructuras cristalinas de **48**, **49** y **50**.

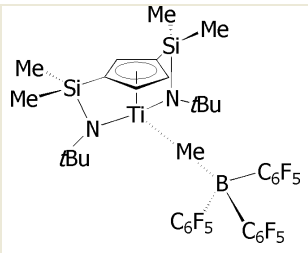
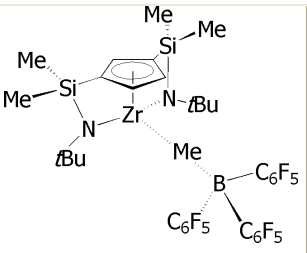
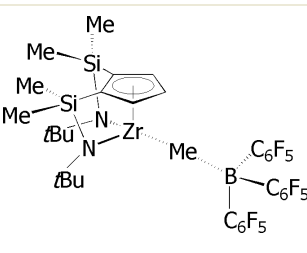
ÁNGULOS de enlace (°)			
Compuesto	48	49	50
Cg-M-C10	115,60(8)	110,64(11)	110,63(9)
Cg-M-N1	106,28(8)	101,55(12)	101,55(9)
Cg-M-N2	105,94(8)	101,26(11)	100,41(8)
N1-M-N2	125,77(10)	127,73(16)	108,60(11)
N1-M-C10	102,83(10)	107,49(14)	121,02(11)
N2-M-C10	100,95(10)	102,99(14)	112,20(12)
M-C10-B	176,13(18)	176,0(3)	159,5(2)
M-N1-C11	135,80(18)	131,4(3)	125,8(2)
M-N2-C21	135,21(19)	131,7(3)	131,3(2)
Si1-N1-C11	119,65(18)	122,9(3)	127,3(2)
Si2-N2-C21	120,18(19)	123,0(3)	126,2(2)
Si1-N1-M	104,52(12)	105,57(19)	102,11(14)
Si2-N2-M	104,54(12)	105,28(19)	106,56(14)
C10-B-C30	115,3(2)	113,8(3)	109,7(3)
C10-B-C40	108,9(2)	108,8(3)	103,2(3)
C10-B-C50	101,9(2)	101,3(3)	113,1(3)
C30-B-C40	105,3(2)	106,7(3)	115,1(3)
C40-B-C50	114,3(2)	115,3(3)	113,0(3)
C50-B-C30	111,4(2)	111,2(3)	103,1(3)

Tabla 25. Selección de los ángulos de enlace, en °, observados en las estructuras de las especies **48, 49** y **50**.

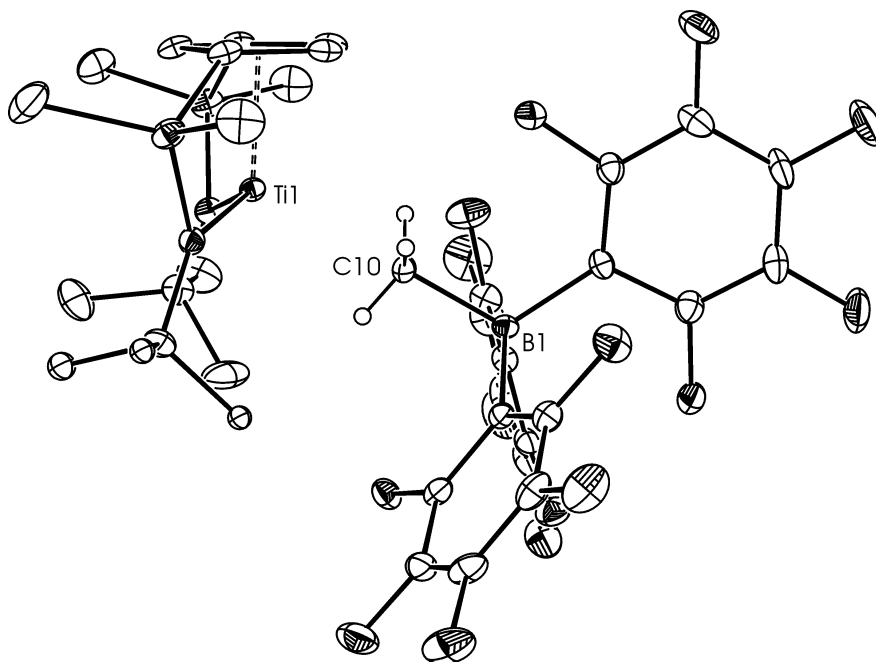


Figura 45. Vista lateral del complejo catiónico [Ti](1,3)Me[B] (**48**).

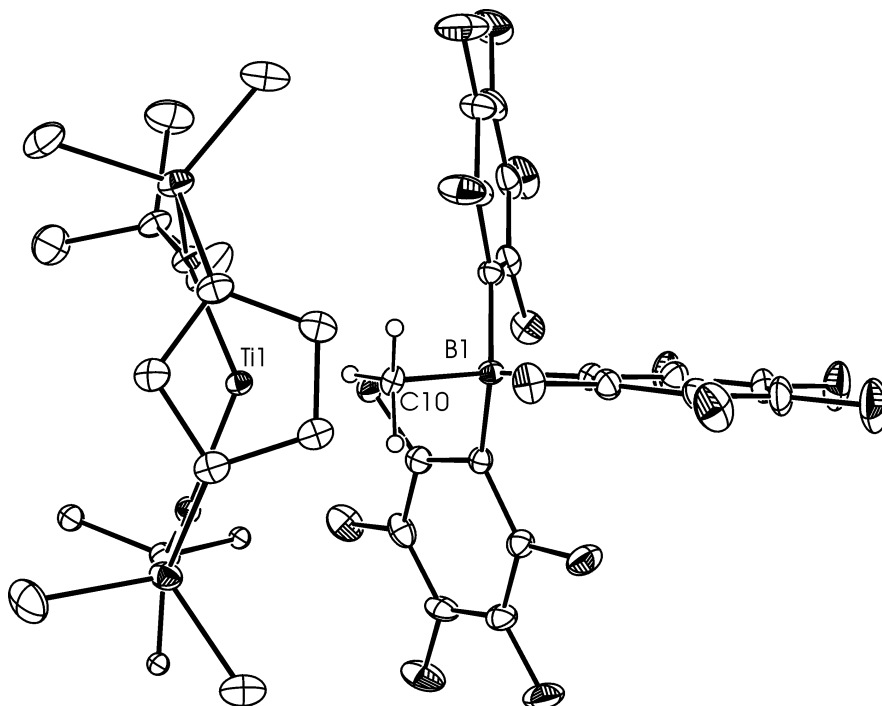


Figura 46. Vista superior del complejo catiónico [Ti](1,3)Me[B] (**48**).

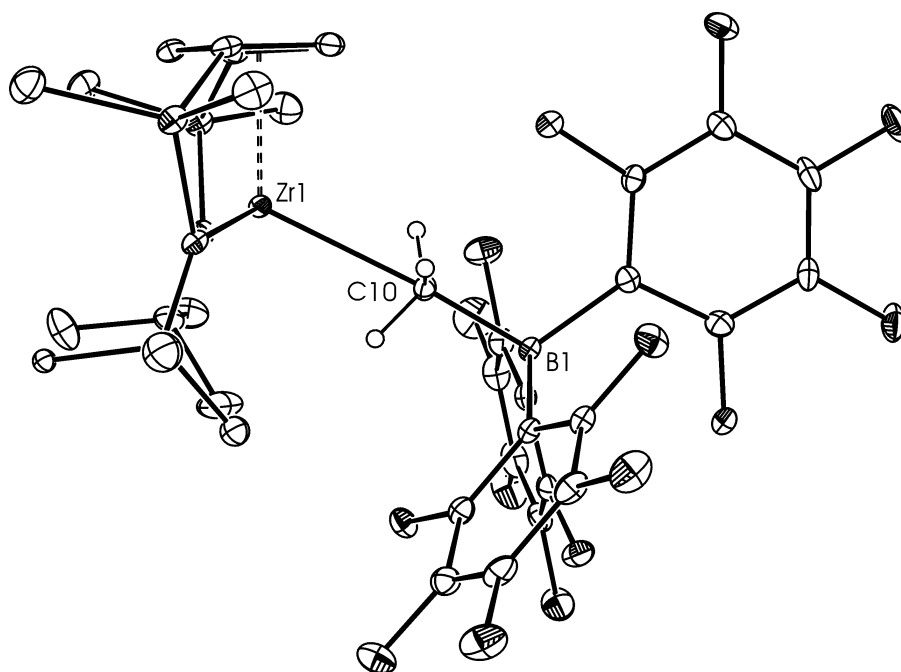


Figura 47. Vista lateral del complejo catiónico [Zr](1,3)Me[B] (**49**).

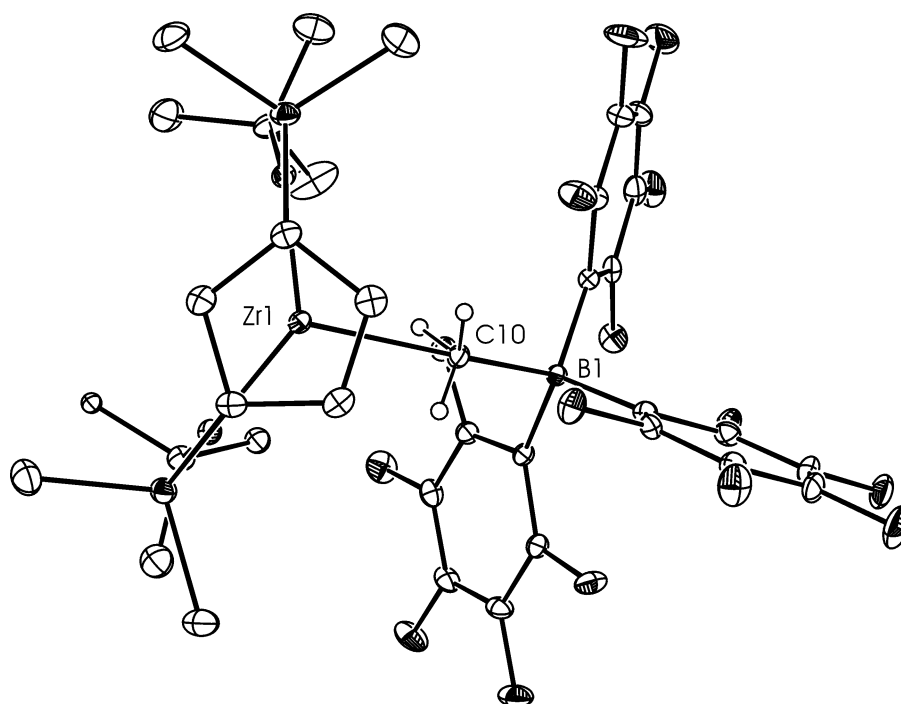


Figura 48. Vista superior del complejo catiónico [Zr](1,3)Me[B] (**49**).

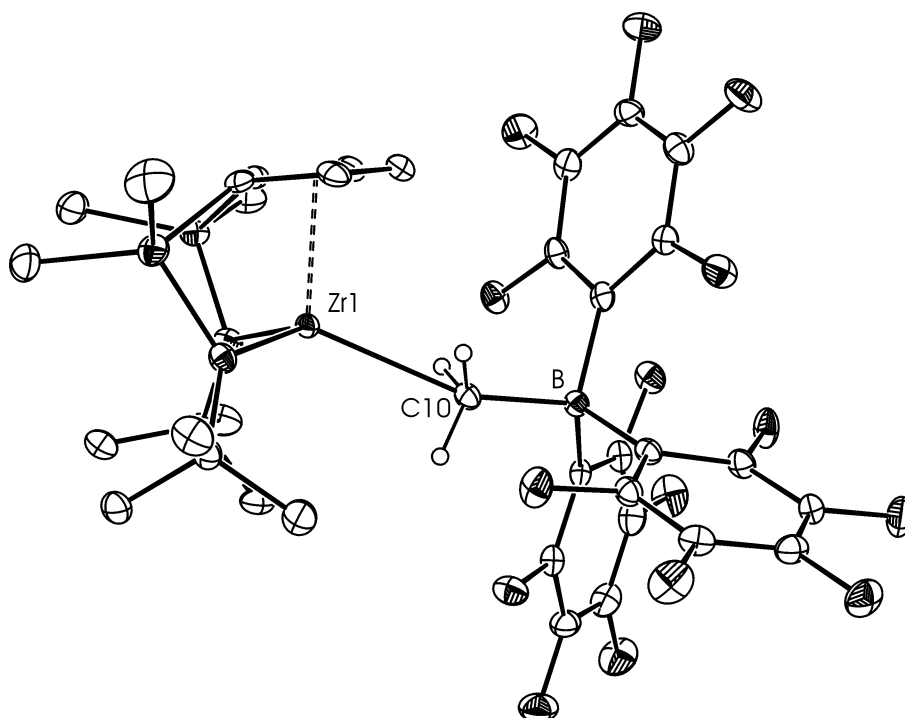


Figura 49. Vista lateral del complejo catiónico [Zr](1,2)Me[B] (**50**).

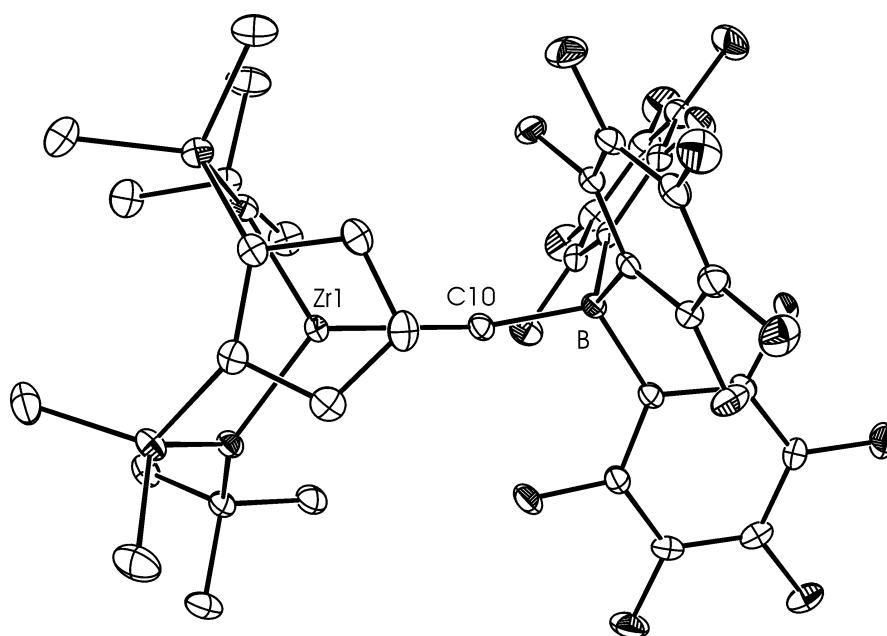


Figura 50. Vista superior del complejo catiónico [Zr](1,2)Me[B] (**50**).

Fue posible obtener monocristales adecuados para la caracterización de las especies catiónicas **48**, **49** y **50** mediante difracción de rayos X, a partir de disoluciones de las mismas en C₆D₆ a temperatura ambiente. Los datos de las distancias, en Å, y ángulos de enlace, en °, más significativos se recogen en las Tablas 25 y 26. En las Figuras 51 a 56 se muestran los diagramas ORTEP correspondientes a las vistas superior y lateral de cada una de ellas. Las Tablas 27 (Figura 51) y 28 (Figura 52) muestran una comparativa de algunas distancias y ángulos de enlace de los complejos de Zr **49** y **50** respecto de otros complejos de zirconio cuya estructura cristalina se encuentra descrita en la bibliografía y del complejo de Ti **48** respecto de otros complejos catiónicos del mismo metal, respectivamente.

Las estructuras cristalinas de las especies [M]Me[B], M= Ti (**48**) y Zr (**49**) y (**50**) confirman la formulación de las mismas como pares iónicos, deducida anteriormente a partir del estudio de espectroscopía de RMN, en las que los fragmentos catiónico, [M{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}⁺ y aniónico, [MeB(C₆F₅)₃]⁻, interaccionan a través de un puente metilo asimétrico M⁺⋯Me-B siendo las distancias [M]⁺⋯Me; **48** [2,439(3) Å]; **49** [2,552(5) Å]; **50** [2,555(3) Å], estas dos últimas, considerablemente más largas, como es de esperar, respecto a las observadas en los complejos neutros **21** [2,318(3) Å] y **25** [2,275(3) Å]. No se tiene evidencia de posibles interacciones M⁺⋯F_{orto}-C_{orto} como muestran las distancias [M]⁺⋯F_{orto} y C-F_{orto}; 4,071 Å y 1,369(4) Å en **48**; 4,114 Å y 1,374(4) Å en **49**; y 4,147 Å y 1,372(4) Å en **50**, comparadas con las observadas en los sistemas [Zr{η⁵-C₅Me₅}₂H][BH(C₆F₅)₃],¹²⁸ [Zr]⁺⋯F_{orto} 2,416(3) Å y C-F_{orto} 1,396(5) Å, [Zr{η⁵-C₅Me₅}₂(μ-O)B(C₆F₅)₃],¹²⁹ [Zr]⁺⋯F_{orto} 2,346(3) Å y C-F_{orto} 1,406(5) Å.

Los átomos de hidrógeno del grupo metilo eliminado han sido localizados. En los complejos **48** y **49**, una, y en **50**, dos de las tres distancias [M]⁺⋯H, muestran valores relativamente cortos, lo que podría deberse a la presencia de una interacción débil α-agóstica observada también en los complejos de zirconio [Zr{C₅H₃-1,3-[SiMe₃]₂}₂Me{μ-Me}B(C₆F₅)₃], M⁺⋯H 2,47(3) Å y 2,44(3) Å, y [Zr{C₅H₃-1,3-[SiMe₃]₂}₂Me{μ-Me}B(C₆F₅)₃], M⁺⋯H 2,25(3) Å y 2,30(3) Å.

En las tres especies catiónicas el entorno tanto del centro metálico **M**, definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo, los dos átomos de nitrógeno de los puentes sililamido y el ligando metilo puente, como del átomo de **B**, definido por el mismo grupo metilo y los tres sustituyentes pentafluorofenilo, es pseudotetraédrico.

La media de las distancias B-C(arilo) [1,660(4) Å] en **48**, [1,663(6) Å] en **49** y [1,647(5) Å] en **50**, y de los ángulos Me-B-C(arilo) [109,5°] en **48**, **49** y **50** no difieren significativamente de los observados en sistemas en los que se tiene el anión borato libre, en los que las distancias y ángulos medios que se observan son B-C_{arilo} 1,665(3) Å y Me-B-C_{arilo} 108,8° para el complejo catiónico [{Zr[η⁵-C₅H₃-1,3-Me₂]₂Me}₂{μ-F}][MeB(C₆F₅)₃],⁹⁴ y B-C_{arilo} 1,67(1) Å y Me-B-C_{arilo} 110,7° para el complejo catiónico [{Zr[Me₂C(Cp)(Flu)][C₆F₅]₂(μ-

F}}][MeB(C₆F₅)₃].¹¹⁶ Sin embargo, se observa una elongación significativa en las distancias Me-B en los complejos catiónicos Ti(**48**) 1,697(5) Å; Zr(**49**) 1,684(6) Å; Zr(**50**) 1,686(5) Å respecto de las que presenta el anión metilborato libre, siendo los valores de la distancia Me-B de 1,64(1) Å en [{Zr[Me₂C(Cp)(Flu)][C₆F₅]}₂(μ-F)][MeB(C₆F₅)₃]¹¹⁶ y de 1,638(5) Å en [{Zr[η⁵-C₅H₃-1,3-Me₂]₂Me}₂(μ-F)][MeB(C₆F₅)₃]⁹⁴ (Tabla 26) como consecuencia de la influencia que ejerce la interacción catión-anión en la estructura del fragmento aniónico.

ANIÓN [MeB(C ₆ F ₅) ₃] ⁻ LIBRE		
Compuesto	{Zr[η ⁵ -C ₅ H ₃ -1,3-Me ₂] ₂ Me} ₂ (μ-F)][MeB(C ₆ F ₅) ₃] ⁹⁴	{Zr[Me ₂ C(Cp)(Flu)][C ₆ F ₅]} ₂ (μ-F)][MeB(C ₆ F ₅) ₃] ¹¹⁶
d(Me-B) (Å)	1,638(5)	1,64(1)
d(B-C(aril)) (Å)	1,656(6) 1,671(5) 1,669(5)	1,69(1) 1,68(1) 1,64(2)
Me-B-C(arilo) (°)	111,3(3) 106,2(3) 108,8(3)	113,3(9) 102,2(9) 118,9(9)
C(arilo)-B-C(arilo)	112,6(3) 107,7(3) 110,3(3)	111,2(9) 104,5(9) 114,1(9)

Tabla 26. Distancias y ángulos de enlace correspondientes al anión metilborato libre en los sistemas [{Zr[η⁵-C₅H₃-1,3-Me₂]₂Me}₂(μ-F)][MeB(C₆F₅)₃] y [{Zr[Me₂C(Cp)(Flu)][C₆F₅]}₂(μ-F)][MeB(C₆F₅)₃].

En los sistemas [M]⋯Me-B(C₆F₅)₃ (M= Ti, Zr) descritos en la bibliografía y recogidos en las Tablas 27 (Figura 51) y 28 (Figura 52) se observa que el requerimiento estérico de los ligandos determina un ángulo M-(μ-CH₃)-B próximo a 180° en aquellos casos en los que éstos son voluminosos.

Las distancias de enlace [Zr]-Me recogidas en la Tabla 24 no muestran diferencias significativas de una especie a otra, **49** [2,522(5) Å] y **50** [2,555(3) Å]. Sin embargo, el ángulo de enlace M-(μ-CH₃)-B que en la especie catiónica **49** es de 176,0(3)°, en **50** es de 159,5(2)°, alejándose considerablemente de la linealidad. Ésto determina una mayor proximidad del anión borato al fragmento catiónico en **50** respecto de **49**, y pone de manifiesto que el requerimiento estérico del isómero (1,2) del ligando ciclopentadienilo disustituido es menor que el correspondiente para el isómero (1,3).

El resto de distancias de enlace (Å) del entorno del centro metálico son ligeramente más cortas que en los derivados metilo **20** y **24**, lo que está de acuerdo con el mayor carácter electrófilo del metal en las especies catiónicas. **24** [Cg-Zr 2,1942 Å, Zr-N1 2,104(2) Å, Zr-N2 2,0993(19) Å] frente a **50** [Cg-Zr 2,184 Å, Zr-N1 2,082(3) Å, Zr-N2 2,095(3) Å] y **20** [Cg-Zr 2,1457 Å, Zr-N1 2,123(2) Å, Zr-N2 2,112(2) Å] frente a **49** [Cg-Zr 2,1404 Å, Zr-N1 2,102(4) Å, Zr-N2 2,100(4) Å].

La suma de los ángulos de enlace del entorno de los átomos de nitrógeno N1 y N2 es de 355,21° y 364,06° en **50** y de 359,8° y 359,9° en **49**, respectivamente. Estos valores indican que los átomos de N de los puentes sililamido presentan un entorno trigonal plano

en la especie en la que el isómero del ligando coordinado al metal es el (1,3), mientras que se encuentran ligeramente piramidalizados cuando el isómero coordinado al metal es el (1,2), pudiendo deberse al volumen estérico del anión borato que en **50**, y como se indicó anteriormente, se sitúa más próximo al fragmento catiónico que en **49**. El requerimiento estérico del anión y la mayor proximidad del mismo, obliga a que los sustituyentes *t*-Bu se dispongan alejándose del mismo. Sin embargo, teniendo en cuenta los valores correspondientes a las distancias de enlace [M]-N, **49** [2,102(4) Å (N1), 2,100(4) Å (N2)] y **50** [2,082(3) Å (N1), 2,095 Å (N2)] la piramidalización de los átomos de N no parece determinar una menor participación de la interacción π en su coordinación con el metal.

En **50** el grupo metilo puente a Zr y B se encuentra ligeramente desviado de la línea que bisecta el ángulo N1-M-N2 lo que se pone de manifiesto en la diferencia observada en los valores de los ángulos de enlace N1-M-C10 y N2-M-C10 de 121,02°(11) y 112,20°(12) ($\Delta(^{\circ})=8,82$), respectivamente. En **49** la desviación observada es menor siendo los ángulos de enlace N1-M-C10 y N2-M-C10 de 107,49(14) y 102,99(14) ($\Delta(^{\circ})=4,5$)

En las especies neutras los valores de los ángulos de enlace N-M-C10 son, para **20** de 106,15(11) y 105,78(10) ($\Delta(^{\circ})=0,37$) y para **24** de 115,13(10) y 117,54(9) ($\Delta(^{\circ})=2,41$).

Compuestos de zirconio				
Compuesto (ref.)	M-C (Å)	CH ₃ -B (Å)	M-H (Å)	M-CH ₃ -B (°)
1 (93,94)	2,549(3)	1,663(5)	2,25(3) 2,30(3) 2,71(3)	161,8(2)
2 (94)	2,640(7)	1,66(1)		176,6(4)
3 (94)	2,625(5)	1,699(7)		171,1(3)
4 (94)	2,62(1)	1,66(1)		165,0(7)
5 (130)	2,60	1,69		
6 (131)	2,641(2)	1,692(3)	2,434 2,431 2,599	172,13(14)
3' (132)	2,667(5)	1,684(7)	2,44(3) 2,47(3) 2,73(3)	170,5(3)
7 (133)	2,521(4)	1,652(7)		165,5(3)
8 (134)	2,551(4)	1,664(6)		
9 (134)	2,548(2)	1,562(3)		
10 (110)	2,62(1)	1,67(2)	2,48(9) 2,44(9) 2,60(8)	166,0(8)
11 (135)	2,487(12)	1,69(2)		174,8(10)
[Zr(1,3)MeB 49]	2,522(5)	1,684(6)	2,327 2,468 2,458	176,0(3)
[Zr(1,2)MeB 50]	2,555(3)	1,686(5)	2,343 2,297 2,687	159,5(2)

Tabla 27. Distancias de enlace de algunas de las estructuras descritas en la bibliografía para especies catiónicas. Los compuestos se representan en la **Figura 51**.

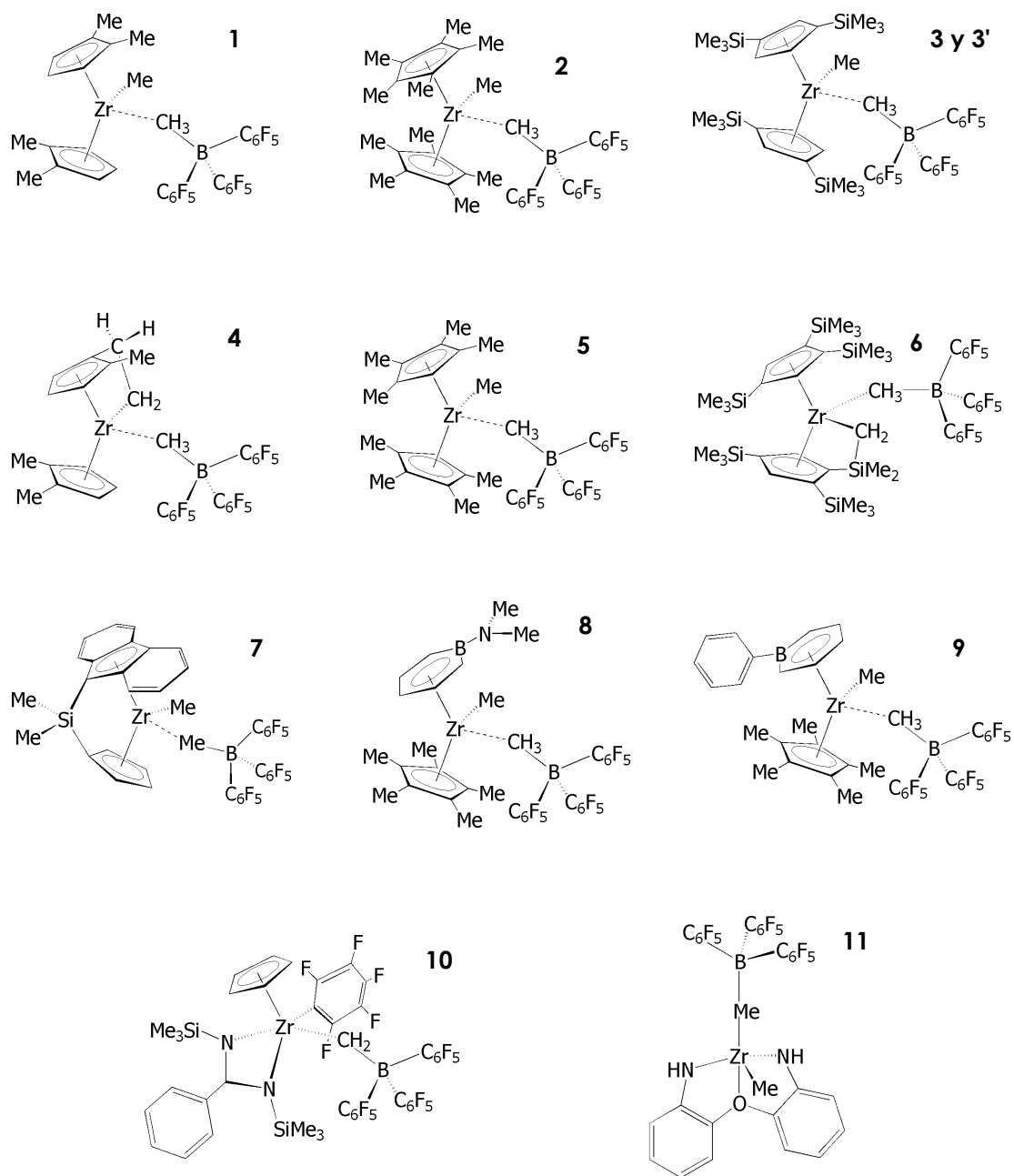


Figura 51. Algunas especies catiónicas descritas en bibliografía.

Compuestos de titanio				
Compuesto (ref.)	M-C (Å)	CH ₃ -B (Å)	M-H (Å)	M-CH ₃ -B (°)
1(136)	2,404(4)	1,655(5)	2,197(3) 2,257(3) 2,435(3)	167,2(3)
2(137)	2,333(7)			175,0(5)
3(138)	2,297(4)	-	-	-
4(139)				
5(140)	2,412(1)	1,680(6)	-	175,28(7)
Ti(1.3)MeB 49	2,439(3)	1,697(5)	2,327 2,468 2,458	176,13(18)

Tabla 28. Algunas de las distancias y ángulos de enlace más significativos de las especies catiónicas de titanio descritas en bibliografía. Los compuestos se representan en la **Figura 52**.

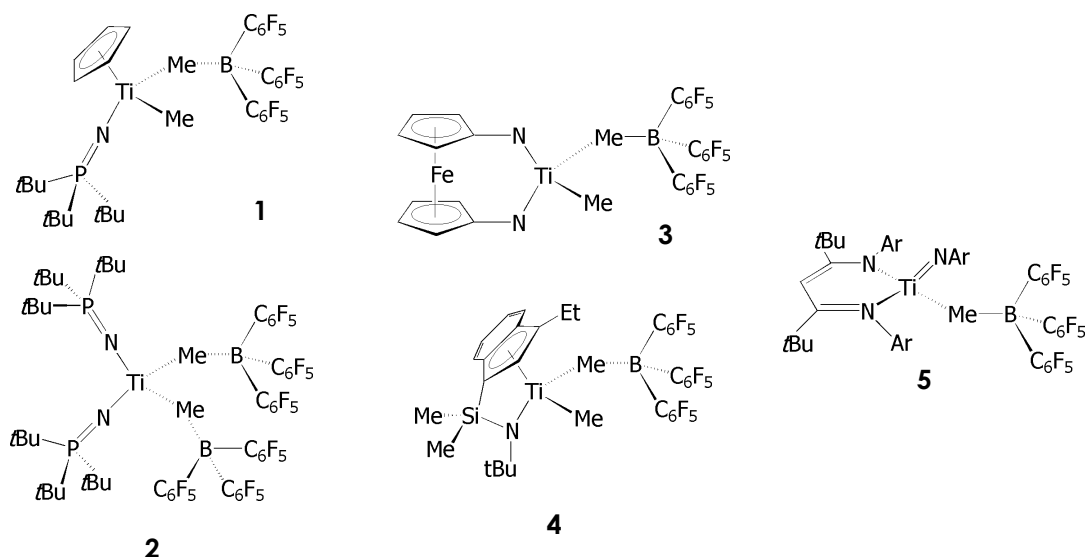


Figura 52. Especies catiónicas de titanio descritas en bibliografía.

> **Estructura cristalina de la especie zwitteriónica Me(C₆F₅)₂B-(C₆F₄)-P(C₆H₅)₃**

55

Se obtuvieron monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de la especie zwitteriónica tras enfriamiento a temperatura ambiente de una disolución, calentada previamente y durante varios días a 80 °C, en la que se tiene una mezcla de tres especies, los complejos **53** y **54**, y dicha especie zwitteriónica Me(C₆F₅)₂B-(C₆F₄)-P(C₆H₅)₃ **55**.

En la **Figura 53** se representa el diagrama ORTEP de la estructura correspondiente a **55** y en la **Tabla 29** se recogen las distancias, en Å, y los ángulos de enlace, en °, más significativos.

Por la estructura que presenta puede formularse como una *sal de fosfonio-borato* en la que los átomos de P y B, que presentan un entorno pseudotetraédrico siendo la media de los ángulos de enlace de dicho entorno de 109,4° y 109,3° respectivamente, se encuentran puenteados por un fragmento C₆F₄, anillo en el que ocupan las posiciones relativas (1,4).

Las distancias y ángulos de enlace se encuentran dentro del rango observado en la estructura análoga descrita por Erker, F(C₆F₅)₂B-(C₆F₄)-CH(C₆H₅)-P(C₆H₅)₃.¹²³

En el anillo aromático puente a P y B las distancias de enlace C-C en las que participan los átomos que soportan las funciones, C1 y C4, se elongan respecto de aquellas en las que no hay participación de éstos átomos C2-C3 y C5-C6, C1-C2 1,400(4) Å, C3-C4 1,404(4) Å, C4-C5 1,400(4) Å, C6-C1 1,402(4) Å frente a C2-C3 1,385(4) Å y C5-C6 1,391(4) Å.

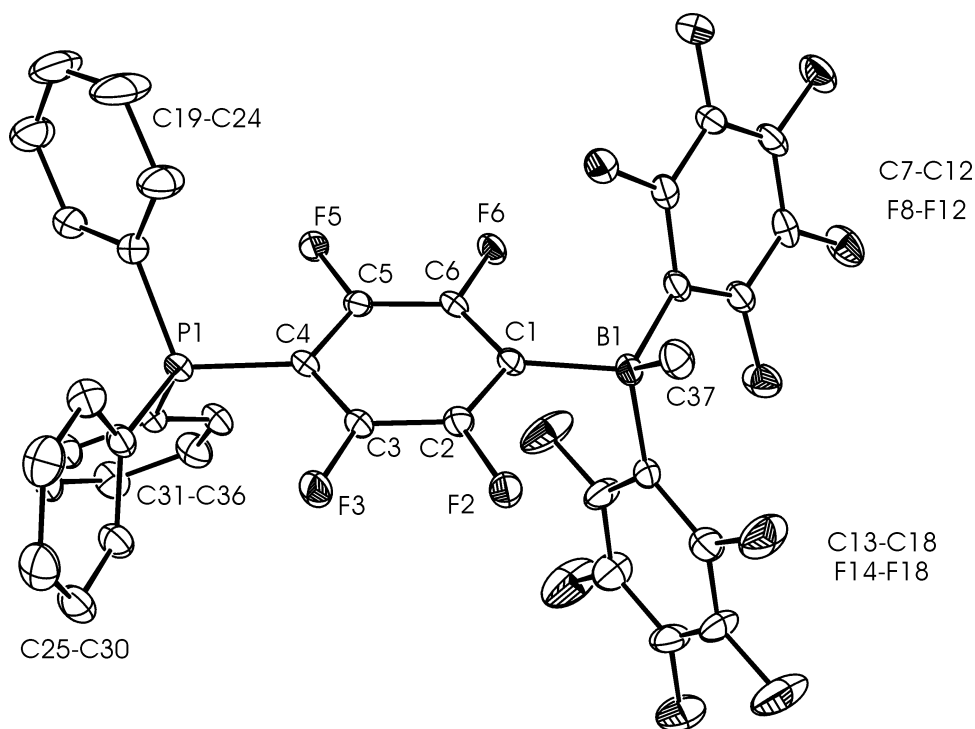


Figura 53. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de la especie zwitteriónica Me(C₆F₅)₂B-(C₆F₄)-P(C₆H₅)₃.

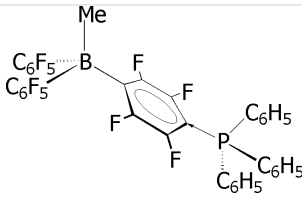
			
55			
DISTANCIAS de enlace (Å)			
C1-C2	1,400(4)	P1-C19	1,803(3)
C2-C3	1,385(4)	P1-C25	1,803(3)
C3-C4	1,404(4)	P1-C31	1,801(3)
C4-C5	1,400(4)	B-C37	1,650(5)
C5-C6	1,391(4)	B-C1	1,680(5)
C6-C1	1,402(4)	B-C7	1,657(4)
ÁNGULOS de enlace (°)			
C4-P1-C19	108,62(14)	C37-B-C1	108,0(3)
C4-P1-C25	109,66(14)	C37-B-C7	104,7(2)
C4-P1-C31	110,01(14)	C37-B-C13	113,8(3)
C19-P1-C25	110,80(14)	C1-B-C7	113,9(2)
C25-P1-C31	108,34(14)	C7-B-C13	111,8(3)
C31-P1-C19	109,40(14)	C13-B-C1	104,1(2)

Tabla 29. Distancias, en Å, ángulos de enlace, en °, más significativos de la estructura de **55**.

II.3.BIBLIOGRAFÍA

- 1 Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, **1988**.
- 2 Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077.
- 3 Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079.
- 4 Fandos, R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 2665-2671.
- 5 Santamaría, C.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Koch, R.; Saak, W.; Strauss, I. *Organometallics* **2001**, *20*, 1354-1359.
- 6 Seino, H.; Arita, C.; Nonokawa, D.; Nakamura, G.; Harada, Y.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 4165-4173.
- 7 Marsella, J. A.; Moloy, K. G.; Caulton, K. G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 389-398.
- 8 Carmona, E.; Sánchez, L.; Poveda, M. L.; Marín, J. M.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 161-162.
- 9 Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1989**, *8*, 2461-2470.
- 10 Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 3890-3895.
- 11 Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2928.
- 12 Fagan, P. J.; Manriquez, J. M.; Marks, T. J.; Day, V. W.; Vollmer, S. H.; Day, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5393.
- 13 Lappert, M.; Raston, C. L.; Engelhardt, L. M.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 521.
- 14 Radu, N. S.; Engeler M. P.; Gerlach, C. P.; Tilley T. D.; Rheingold A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3621-3622.
- 15 Evans, W. J.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 706.
- 16 Moloy, K. G.; Fagan, P. J.; Manriquez, J. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 56.
- 17 Valero, C.; Grehl, M.; Wingbermuehle, D.; Kloppenburg, L.; Carpenetti, D.; Erker, G.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 415-417.
- 18 Bashall, A.; Collier, P. E.; Gade, L. H.; McPartlin, M.; Mountford, P.; Pugh, S. M.; Radojevic, S.; Schubart, M.; Scowen, I. J.; Trösch, D. J. M. *Organometallics* **2000**, *19*, 4784-4794.
- 19 Gerlach, C. P.; Arnold, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4795-4805.
- 20 Clark, J. R.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1233-1235.
- 21 Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4440-4451.

- 22 Arnold, J.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J.; Arif, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 149-164.
- 23 Karsch H. H.; Müller, G.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 195-212.
- 24 Labinger, J. A.; Bonfiglio, J. N.; Grimmett, D. L.; Masuo, S. T.; Shearin, E.; Miller, J. S. *Organometallics* **1983**, *2*, 733-740.
- 25 Bocarsly, J. R.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Organometallics* **1986**, *5*, 2380-2383.
- 26 Planalp, R. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1983**, *2*, 1675-1680.
- 27 Lappert, M. F.; Raston, C. L.; Engelhardt, L. M.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 521-522.
- 28 Petersen J. L.; Egan, J. W. Jr. *Organometallics* **1987**, *6*, 2007-2008.
- 29 Erker, G.; Czisch, P.; Schlund, R.; Angermund, K.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 364-365.
- 30 Thorn, M. G.; Fanwick, P. E.; Rothwell I. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4442-4447.
- 31 Tomaszewski, R.; Lam, K-C.; Rheingold, A. L.; Ernst, R. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4174-4182.
- 32 Sánchez-Nieves, J.; Royo, P.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Organometallics*, **2000**, *19*, 3161-3169.
- 33 Feiken, N.; Frühauf, H-W.; Vrieze, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 2825-2832.
- 34 Bellachiona, G.; Cardaci, G.; Zanazzi, P.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 84.
- 35 Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 211.
- 36 Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3182.
- 37 Motz, P. L.; Alexander, J. J.; Ho, D. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2589-2601.
- 38 Gerlach, C. P.; Arnold, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4795-4805.
- 39 Carmona, E.; Marín, J. M.; Palma, P.; Poveda, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 157-169.
- 40 Bochmann, M.; Hawkins, I.; Sloan, M. P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 371-378.
- 41 Vicente, J.; Abad, J-A.; Martínez-Viviente, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 4454-4467.
- 42 Owen, G. R.; Vilar, R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 4800-4805.
- 43 Yamamoto, Y.; Tanase, T.; Yanai, T.; Asano, T.; Kobayashi, K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 287.
- 44 Tanase, T.; Ohizumi, T.; Kobayashi, K.; Yamamoto, Y. *Organometallics* **1996**, *15*, 3404-3411.
- 45 Ito, Y.; Ohara, T.; Shima, R.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9188-9189.
- 46 Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7962.
- 47 Deming, T. J.; Novak, B. M.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2366.

- 48 Takei, F.; Tung, S.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 91-96.
- 49 Yamamoto, M.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4669-4671.
- 50 Greidanus-Strom, G.; Carter, C. A. G.; Stryker, J. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 1011-1013.
- 51 Chamberlain, L. R.; Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Kobriger, L. M.; Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Steffey, B. D.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068-6067.
- 52 Gambarrota, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1690-1691.
- 53 Waldman, T. E.; Wilson, A. M.; Rheingold, A. L.; Melendez, E.; Ernst, R. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3201-3209.
- 54 Cano, J.; Sodupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2424-2432.
- 55 Kloppenburg, L.; Petersen, J.L. *Organometallics* **1997**, *16*, 3548-3556.
- 56 Lappert, M. F.; Luong-Thi, N. T.; Milne, C. R. C. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C35.
- 57 Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6450.
- 58 Lyszak, E. L.; O'Brien, J. P.; Kort, D. A.; Hendges, S. K.; Redding, R. N.; Bush, T. L.; Hermen, M. S.; Renkema, K. B.; Silver, M. E.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 338.
- 59 Roddick, D. M.; Bercaw, J.E. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1579.
- 60 Berg, F. J.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 1599-1607.
- 61 Martins, A. M.; Ascenso, J. R.; de Azevedo, C. G.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; da Silva, J. F.; Veiros, L. F.; Rodrigues, S. S. *Organometallics* **2003**, *22*, 4218-4228.
- 62 Alcalde, M. I.; Gómez-Sal, M. P.; Royo, P. *Organometallics* **2001**, *20*, 4623.
- 63 Amor, F.; Sánchez-Nieves, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2810.
- 64 Mingos, D. M. P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press **1998**, 368.
- 65 Spaniel, T.; Gorls, H.; Scholz, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1862.
- 66 Amor, F., Gómez-Sal, P.; Royo, P.; Okuda, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 5168.
- 67 Herrmann, W. A.; Denk, M.; Scherer, W.; Klingan, F. K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C21.
- 68 Aoyagi, K.; Gantzel, P. K.; Kalai, K.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 923.
- 69 Lappert, M. F.; Martin, T. R.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 476.

- 70 Lappert, M. F.; Martin, T.R.; Milne, C. R.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Pentilla, R. E., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, C35.
- 71 Meijboom, N.; Schaverien, C. J.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1990**, *9*, 774-782.
- 72 Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474.
- 73 Simpson, S. J.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4063.
- 74 Planalp, R. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1983**, *2*, 1675.
- 75 Dormond, A.; Bouadili, A. A. E.; Moise, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 914.
- 76 Manríquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J.; Day, C. S.; Day, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7112.
- 77 Sonnenberger, D. C.; Mintz, E. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3484.
- 78 Lappert, M. F.; Raston, C. L.; Engelhardt, L. M.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 521.
- 79 Kloppenburg, L.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 7-9.
- 80 Wu, Z.; Diminnie, J. B.; Xue, Z. *Organometallics* **1999**, *18*, 1002-1010.
- 81 Aoki, K.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 48.
- 82 Sebastián, A. *Tesis Doctoral* 2004. Universidad de Alcalá.
- 83 Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willet, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- 84 Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bajgur, C. S.; Echols, S. F.; Willet, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- 85 Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- 86 Taube, R.; Krukowka, L. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, C9.
- 87 Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- 88 Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- 89 Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218-225.
- 90 Taberner, V.; Cuenca, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 338-346.
- 91 Cortright, S. B.; Coalter III, J. N.; Pink, M.; Johnston, J. N. *Organometallics* **2004**, *23*, 5885-5888.
- 92 Mack, H.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 81-87.
- 93 Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- 94 Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- 95 Cossee, P. *Tetrahedron Lett.* **1960**, *12*, 12-16, 17-21.
- 96 Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88.
- 97 Arlmann, E. J. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89.
- 98 Arlmann, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.
- 99 Kraudelat, H.; Brintzinger, H. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1412.
- 100 Leclerc, M.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1651.

- 101 Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- 102 Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 362.
- 103 Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscono, G.; Abis, L.; Fioriani, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025-1032.
- 104 Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3910-3918.
- 105 Amo, V.; Andrés, R.; de Jesús, E.; de la Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gómez, R.; Gómez-Sal, M. P.; Turner, J. F. C. *Organometallics* **2005**, *24*, 2331.
- 106 Wondimagegn, T.; Xu, Z.; Vanka, K.; Ziegler, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 3847-3852.
- 107 Gómez, R.; Gómez-Sal, M. P.; Del Real, P. A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 22-27.
- 108 Thorn, M. G.; Vilardo, J. S.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Chem. Commun.* **1998**, 2427-2428.
- 109 Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 1810-1812.
- 110 Gómez, R.; Green, M. L. H.; Haggitt, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 939.
- 111 Choukroun, R.; Wolff, F.; Lorber, C.; Donnadiou, B. *Organometallics* **2003**, *22*, 2245-2248.
- 112 Bertuleit, A.; Fritze, C.; Erker, G.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 2891.
- 113 Horton, A. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3271.
- 114 Burlakov, V. V.; Pellny, M.-P.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Shur, V. B.; Roshental, U. *Chem. Commun.* **2000**, 241.
- 115 Bouwkamp, M. W.; de Wolf, J.; del Hierro Morales, I.; Gercama, J.; Meetsma, A.; Troyanov, S. I.; Hessen, B.; Teuben, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12956.
- 116 Chen, Y.-X. E.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287-6305.
- 117 Wondimagegn, T.; Xu, Z.; Vanka, K.; Ziegler, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 2076-2085.
- 118 Chen, Y. X.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- 119 Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 7572-7574.
- 120 Cabrera, L.; Hollink, E.; Stewart, J. C.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 1091-1098.
- 121 Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Gibson, V. C. *Organometallics* **2005**, *24*, 2039-2050.

- 122 Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripichio, A. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2563-2565.
- 123 Doring, S.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O.; Bergander, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 2183-2187.
- 124 Stoebenau, E. J.; Jordan, R. F. III *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3222-3223.
- 125 Wu, F.; Dash, A. K.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15360-15361.
- 126 Horton, A. D.; de With J. *Chem. Commun.* **1996**, 1375.
- 127 Cano, J. *Tesis Doctoral* **2002**. Universidad de Alcalá.
- 128 Stern, C. L.; Marks, T. J.; Yang, X. M. *Angew. Chem.* **1992**, *10*, 1375.
- 129 Siedle, A. R.; Newhark, R. A.; Lamanna, W. M.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 1491-1492.
- 130 Lui, Z.; Somsook, E.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2915.
- 131 Choukroun, R.; Wolff, F.; Lorber, C.; Donnadieu, B. *Organometallics*, **2003**, *22*, 2245.
- 132 Bochmann, M.; Lancaster, S. J.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2235.
- 133 Chen, M.-C.; Roberts, J. A. S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4605.
- 134 Bazan, G. C.; Cotter, W. D.; Komon, Z. J. A.; Lee, R. A. Lachicotte, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1371.
- 135 Baumann, R.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830.
- 136 Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guerin, F.; Spence, R. E. v. H.; Xu, W.; Harrison, D. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 1116.
- 137 Guerin, F.; Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1298.
- 138 Shafir, A.; Arnold, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9212.
- 139 Li, H.; Li, L.; Marks, T. J.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788.
- 140 Basuli, F.; Clark, R. L.; Bailey, B. C.; Brown, D.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Chem. Commun.* **2005**, 2250.

PARTE EXPERIMENTAL

CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO

Todas las operaciones que se describen en esta Memoria han sido realizadas bajo atmósfera inerte (argón ALPHAGAZ™ de calidad 1 con un contenido en O₂ < 2ppm y H₂O < 3 ppm), empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La caracterización, manipulación y conservación de algunos de los compuestos sintetizados se ha realizado en una caja seca MBraun modelo 150-BG con un contenido en oxígeno y agua inferior a 1ppm.

Los disolventes empleados se purificaron según los métodos descritos en bibliografía, siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte antes de su utilización.

TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C, ¹⁹F se registraron en espectrómetros Gemini-200, Varian-Unity FT-300 y Varian-Mercury FT-300. Los desplazamientos químicos se dan en ppm respecto al TMS, tomando como referencia interna el disolvente deuterado para RMN-¹³C o el resto no deuterado del mismo para RMN-¹H: C₆D₆ > 99,6% D, δ_H= 7.15, δ_C=128.0; CDCl₃ >99.8% D, δ_H= 7.24, δ_C= 77.0.

En los espectros de RMN-¹⁹F los desplazamientos químicos (ppm) se asignan con respecto al CFCI₃.

Los espectros de RMN-¹³C se realizaron desacoplados de protón por considerar que aportan suficiente información estructural, de ahí que todas las resonancias aparecen como singletes.

Los disolventes deuterados se adquirieron a las casas comerciales Scharlau y SDS, y se emplearon desgasificados y almacenados sobre tamiz molecular activado de 4 Å.

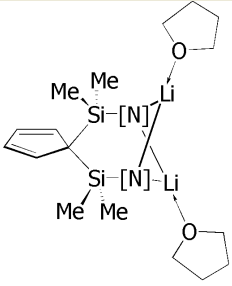
Análisis elemental de C, H y N

Los análisis fueron realizados en los microanalizadores Heraeus CHN-O-Rapid y Perkin-Elmer 240-C. Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen en la Parte experimental al final de la descripción de sus correspondientes preparaciones. Para algunos de los complejos sintetizados no ha sido posible obtener datos analíticos adecuados al aislarse como mezclas de compuestos o por tratarse de productos muy sensibles al aire, como es el caso de las especies catiónicas.

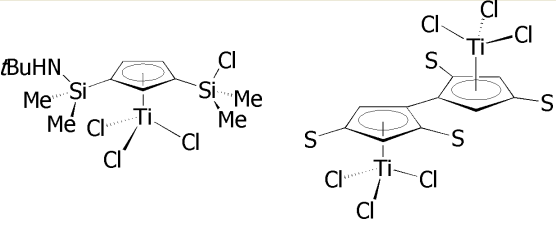
Difracción de rayos X

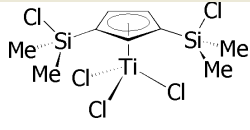
La resolución de la estructura cristalina del derivado monociclopentadienilo de titanio **7** ha sido realizada por el Dr. Herdtweck en la Universidad de Munich (Alemania). El resto de estructuras cristalinas (la sal diamido **3**, los complejos monociclopentadienilo **8(8a)** y **9**, cloro di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo **13**, **14** y **15**, alquilo di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo **20**, **24** y **26**, 1,4-diazaciclopenteno de titanio **30**, e iminoacilo de zirconio **31**, las especies catiónicas **48**, **49** y **50** y el compuesto zwitteriónico **55**, se han resuelto en la Universidad de Alcalá bajo la supervisión de la Dra. Marta E. G. Mosquera utilizando un difractor Nonius Kappa CCD.

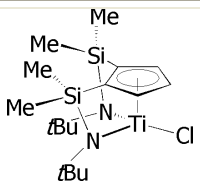
La selección de los datos cristalográficos correspondiente a cada una de las estructuras cristalinas resueltas, se recogen en las siguientes tablas.

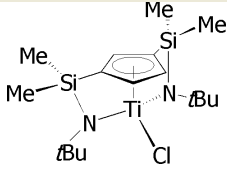
	Datos cristalográficos del compuesto 3			
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ Si ₂ Li ₂ ·2(C ₄ H ₈ O)			
Peso Molecular	480,73			
Color	Incoloro			
Dimensiones del cristal (mm)	0,311×0,248×0,124			
Sistema Cristalino	Ortorrómbico			
Grupo Espacial	P 21 21 21			
Celdilla Unidad	a(Å)	10,394(2)	α(°)	90
	b(Å)	14,923(4)	β(°)	90
	c(Å)	19,5851(9)	γ(°)	90
V(Å ³)	3037,9(10)			
Z	4			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,051			
F ₀₀₀	1056			
Radiación / λ(Å)	Mo / 0.71073			
μ (mm ⁻¹)	0,138			
Rango de θ (°)	θ(min.)= 3,2 θ(max.)= 27,5			
Rango de h,k,l	-13≤h≤13 -19≤k≤19 -25≤l≤22			
No. de reflexiones recogidas	26264			
No. de reflexiones independientes / Rint.	6972/0,0813			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5177			
No. de parámetros refinados	334			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,084/0,116			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,051/0,104			
GOF	1014			

		Datos cristalográficos del complejo 7			
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₃₅ N ₂ Si ₂ TiCl ₃				
Peso Molecular	477,87				
Color	naranja				
Dimensiones del cristal (mm)	0,41×0,43×0,48				
Sistema Cristalino	Monoclínico				
Grupo Espacial	P21				
Celdilla Unidad	a(Å)	9,3637(1)	α(°)	90	
	b(Å)	12,4297(2)	β(°)	103,5551(7)	
	c(Å)	11,2252(1)	γ(°)	90	
V(Å ³)	1270,09(3)				
Z	2				
T(K)	153				
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,250				
F ₀₀₀	504				
Radiación / λ(Å)	Mo/0,71073				
μ (mm ⁻¹)	0,751				
Rango de θ (°)	θ(mín.)= 2,6 θ(máx.)= 25,4				
Rango de h,k,l	-11≤h≤11 -14≤k≤14 -13≤l≤13				
No. de reflexiones recogidas	4655				
No. de reflexiones independientes / Rint.	4655/0,000				
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	4561				
No. de parámetros refinados	366				
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	-				
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0201/0,0467				
GOF	-				

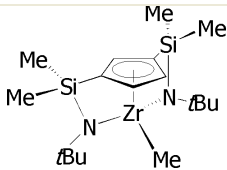
	Datos cristalográficos de la cocrystalización de los complejos 8 y 8a			
Fórmula Empírica	C ₁₃ H ₂₅ NSi ₂ TiCl ₄ ·C ₁₇ H ₃₄ N ₂ Si ₂ TiCl ₃			
Peso Molecular	918,11			
Color	rojo			
Dimensiones del cristal (mm)	0,438×0,434×0,422			
Sistema Cristalino	Monoclínico			
Grupo Espacial	P 1 21/n 1			
Celdilla Unidad	a(Å)	17,5623(13)	α(°)	90
	b(Å)	14,2074(18)	β(°)	94,824(10)
	c(Å)	18,849(3)	γ(°)	90
V(Å ³)	4686,4 (10)			
Z	4			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,301			
F ₀₀₀	1916			
Radiación / λ(Å)	Mo / 0,71073			
μ (mm ⁻¹)	0,866			
Rango de θ (°)	θ(min.)= 3,01 θ(max.)= 27,51			
Rango de h,k,l	-22≤h≤22 -18≤k≤18 -24≤l≤24			
No. de reflexiones recogidas	35838			
No. de reflexiones independientes / Rint.	10699/0,1213			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	6205			
No. de parámetros refinados	410			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,1406/0,1670			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0682/0,1369			
GOF	1,037			

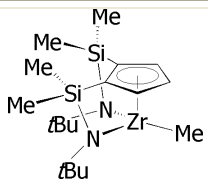
		Datos cristalográficos del complejo 9			
Fórmula Empírica	C ₉ H ₁₅ Cl ₅ Si ₂ Ti				
Peso Molecular	404,54				
Color	amarillo				
Dimensiones del cristal (mm)	0,311×0,215×0,194				
Sistema Cristalino	Ortorrómbico				
Grupo Espacial	P b n m				
Celdilla Unidad	a(Å)	6,6873(8)	α(°)	90	
	b(Å)	12,572(2)	β(°)	90	
	c(Å)	20,5488(6)	γ(°)	90	
V(Å ³)	1727,6(3)				
Z	4				
T(K)	200(2)				
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,555				
F ₀₀₀	816				
Radiación/λ(Å)	Mo / 0,71073				
μ(mm ⁻¹)	1,385				
Rango de θ(°)	θ(min.)=3,59 θ(max.)=25,0				
Rango de h,k,l	-7≤h≤7 -14≤k≤14 -24≤l≤24				
No. de reflexiones recogidas	10299				
No. de reflexiones independientes/Rint.	1555/0,1243				
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	1113				
No. de parámetros refinados	82				
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0807/0,1324				
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0515/0,1201				
GOF	1,049				

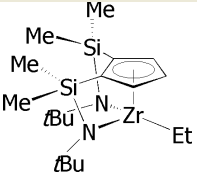
		Datos cristalográficos del complejo 13			
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₃₃ ClN ₂ Si ₂ Ti				
Peso Molecular	404,98				
Color	rojo				
Dimensiones del cristal (mm)	0,456×0,392×0,277				
Sistema Cristalino	Triclínico				
Grupo Espacial	P - 1				
Celdilla Unidad	a(Å)	8,4950(10)	α(°)	93,458(5)	
	b(Å)	8,7521(7)	β(°)	95,494(8)	
	c(Å)	15,0193(7)	γ(°)	100,91(8)	
V(Å ³)	1090,96(16)				
Z	2				
T(K)	200(2)				
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,233				
F ₀₀₀	432				
Radiación / λ(Å)	Mo/0,71073				
μ (mm ⁻¹)	0,626				
Rango de θ (°)	θ(min.)=3,71 θ(max.)=25,00				
Rango de h,k,l	-10≤h≤10 -10≤k≤10 -17≤l≤17				
No. de reflexiones recogidas	7375				
No. de reflexiones independientes/Rint.	3810/0,0451				
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	3253				
No. de parámetros refinados	208				
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0451/0,0894				
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0352/0,0861				
GOF	1,050				

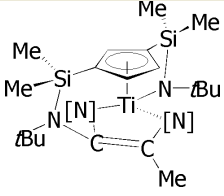
	Datos cristalográficos del complejo 14			
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₃₃ ClN ₂ Si ₂ Ti			
Peso Molecular	404,98			
Color	naranja			
Dimensiones del cristal (mm)	0,379×0,349×0,162			
Sistema Cristalino	Monoclínico			
Grupo Espacial	P 21/n			
Celdilla Unidad	a(Å)	11,3799(12)	α(°)	90
	b(Å)	13,753(2)	β(°)	107,665(10)
	c(Å)	14,8852(14)	γ(°)	90
V(Å ³)	2219,8(5)			
Z	4			
T(K)	150(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,212			
F ₀₀₀	864			
Radiación / λ(Å)	Mo/0,71073			
μ (mm ⁻¹)	0,615			
Rango de θ (°)	θ(min.)=3,101 θ(max.)=22,023			
Rango de h,k,l	-14≤h≤14 -17≤k≤17 -19≤l≤19			
No. de reflexiones recogidas	18160			
No. de reflexiones independientes / Rint.	5095/0,088			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	3346			
No. de parámetros refinados	208			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,09010/0,1009			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0456/0,0887			
GOF	1,014			

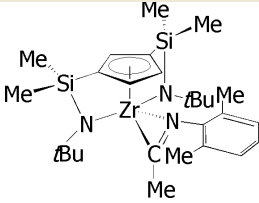
	Datos cristalográficos del complejo 15			
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₃₃ Cl ₁ N ₂ Si ₂ Zr			
Peso Molecular	448,30			
Color	incolore			
Dimensiones del cristal (mm)	0,363×0,355×0,343			
Sistema Cristalino	Triclínico			
Grupo Espacial	P -1			
Celdilla Unidad	a(Å)	8,6471(6)	α(°)	72,632(7)
	b(Å)	9,6723(7)	β(°)	78,161(7)
	c(Å)	14,0541(16)	γ(°)	74,737(5)
V(Å ³)	1072,01(16)			
Z	2			
T(K)	150(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,389			
F ₀₀₀	468			
Radiación / λ(Å)	Mo/0,71073			
μ (mm ⁻¹)	0,751			
Rango de θ (°)	θ(min.)= 3,04 θ(max.)= 27,50			
Rango de h,k,l	-11≤h≤11 -12≤k≤12 -18≤l≤18			
No. de reflexiones recogidas	9117			
No. de reflexiones independientes / Rint.	4892/0,0485			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	4249			
No. de parámetros refinados	208			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0455/0,0972			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0375/0,0930			
GOF	1,090			

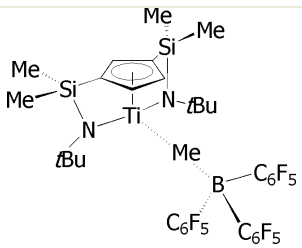
	Datos cristalográficos del complejo 20			
Fórmula Empírica	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ Si ₂ Zr			
Peso Molecular	427,89			
Color	amarillo			
Dimensiones del cristal (mm)	0,710×0,479×0,433			
Sistema Cristalino	Monoclínico			
Grupo Espacial	P 21/n			
Celdilla Unidad	a(Å)	11,3691(15)	α(°)	90
	b(Å)	13,9028(9)	β(°)	108,131(12)
	c(Å)	15,137(2)	γ(°)	90
V(Å ³)	2273,8(4)			
Z	4			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,250			
F ₀₀₀	904			
Radiación / λ(Å)	Mo/0,71073			
μ (mm ⁻¹)	0,591			
Rango de θ (°)	θ(min.)= 3,06 θ(max.)= 27,50			
Rango de h,k,l	-14≤h≤14 -17≤k≤18 -19≤l≤19			
No. de reflexiones recogidas	18635			
No. de reflexiones independientes / Rint.	5211/0,0799			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	3843			
No. de parámetros refinados	208			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0683/0,1001			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0402/0,0886			
GOF	1,065			

		Datos cristalográficos del complejo 24			
Fórmula Empírica	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ Si ₂ Zr				
Peso Molecular	427.89				
Color	incolore				
Dimensiones del cristal (mm)	0,625×0,495×0,393				
Sistema Cristalino	Monoclínico				
Grupo Espacial	P 21/n				
Celdilla Unidad	a(Å)	10,9417(11)	α(°)	90	
	b(Å)	13,1856(15)	β(°)	108,379(7)	
	c(Å)	16,3703(6)	γ(°)	90	
V(Å ³)	2241,3(4)				
Z	4				
T(K)	200(2)				
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,268				
F ₀₀₀	904				
Radiación/λ(Å)	Mo/0,71073				
μ(mm ⁻¹)	0,599				
Rango de θ(°)	θ(mín.)= 3,04 θ(máx.)= 27,50				
Rango de h,k,l	-14≤h≤14 -16≤k≤17 -21≤l≤20				
No. de reflexiones recogidas	17955				
No. de reflexiones independientes/Rint.	5144/0,0528				
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	4004				
No. de parámetros refinados	208				
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0523/0,0791				
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0318/0,0707				
GOF	1,021				

	Datos cristalográficos del complejo 26			
Fórmula Empírica	C ₁₉ H ₃₈ N ₂ Si ₂ Zr			
Peso Molecular	441,91			
Color	incoloro			
Dimensiones del cristal (mm)	0,516×0,421×0,282			
Sistema Cristalino	Triclínico			
Grupo Espacial	P -1			
Celdilla Unidad	a(Å)	9,4128(13)	α(°)	67,717(15)
	b(Å)	16,003(4)	β(°)	85,796(14)
	c(Å)	16,936(4)	γ(°)	88,894(14)
V(Å ³)	2354,2(9)			
Z	2			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,247			
F ₀₀₀	936			
Radiación/λ(Å)	Mo/0,71073			
μ(mm ⁻¹)	0,573			
Rango de θ(°)	θ(mín.)= 3,52 θ(máx.)= 25,00			
Rango de h,k,l	-11≤h≤10 -19≤k≤19 -20≤l≤20			
No. de reflexiones recogidas	14750			
No. de reflexiones independientes/Rint.	8239/0,0380			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	6542			
No. de parámetros refinados	428			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0756/0,1376			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0564/0,1324			
GOF	1,202			

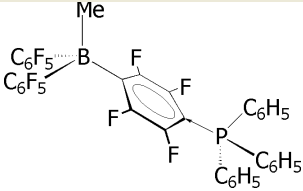
	Datos cristalográficos del complejo 30			
Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₅₄ N ₄ Si ₂ Ti			
Peso Molecular	646,91			
Color	rojo			
Dimensiones del cristal (mm)	0,412×0,396×0,194			
Sistema Cristalino	Triclínico			
Grupo Espacial	P -1			
Celdilla Unidad	a(Å)	9,7722(10)	α(°)	98,372(6)
	b(Å)	11,3369(4)	β(°)	102,866(10)
	c(Å)	17,0066(16)	γ(°)	99,863(7)
V(Å ³)	1776,2(3)			
Z	2			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,210			
F ₀₀₀	696			
Radiación/λ(Å)	Mo/0,71073			
μ(mm ⁻¹)	0,338			
Rango de θ(°)	θ(mín.)= 3,04 θ(máx.)=.27,50.			
Rango de h,k,l	-12≤h≤12 -14≤k≤14 -22≤l≤22			
No. de reflexiones recogidas	15135			
No. de reflexiones independientes/Rint.	8058/0,0663			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5192			
No. de parámetros refinados	388			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,1097/0,1654			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0614/0,1466			
GOF	1,023			

	Datos cristalográficos del complejo 31			
Fórmula Empírica	C ₂₇ H ₄₅ N ₃ Si ₂ Zr			
Peso Molecular	559,06			
Color	incoloro			
Dimensiones del cristal (mm)	0,384×0,199×0,151			
Sistema Cristalino	Monoclínico			
Grupo Espacial	P 21/c			
Celdilla Unidad	a(Å)	15,987(6)	α(°)	90
	b(Å)	8,943(2)	β(°)	91,930(17)
	c(Å)	21,262(5)	γ(°)	90
V(Å ³)	3038,1(15)			
Z	4			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,222			
F ₀₀₀	1184			
Radiación/λ(Å)	Mo/0,71073			
μ(mm ⁻¹)	0,459			
Rango de θ(°)	θ(mín.)= 3,14 θ(máx.)= 27,51			
Rango de h,k,l	-20≤h≤20 -11≤k≤11 -27≤l≤27			
No. de reflexiones recogidas	25218			
No. de reflexiones independientes/Rint.	6973/0,091			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	4669			
No. de parámetros refinados	298			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,0865/0,0932			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0427/0,0833			
GOF	1,013			

	Datos cristalográficos del complejo 48			
Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₃₆ BF ₁₅ N ₂ Si ₂ Ti			
Peso Molecular	896,56			
Color	naranja			
Dimensiones del cristal (mm)	0,471×0,357×0,266			
Sistema Cristalino	Triclínico			
Grupo Espacial	P -1			
Celdilla Unidad	a(Å)	11,6922(13)	α(°)	81,592(16)
	b(Å)	13,5599(15)	β(°)	84,383(16)
	c(Å)	13,609(3)	γ(°)	81,505(12)
V(Å ³)	2104,6(6)			
Z	2			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,415			
F ₀₀₀	912			
Radiación/λ(Å)	Mo/0.71073			
μ(mm ⁻¹)	0,355			
Rango de θ(°)	θ(mín.)= 3,04 θ(máx.)=27,50			
Rango de h,k,l	-15≤h≤15 -17≤k≤17 -17≤l≤17			
No. de reflexiones recogidas	44553			
No. de reflexiones independientes/Rint.	9635/0,1169			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5954			
No. de parámetros refinados	523			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,1060/0,1637			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0574/0,1484			
GOF	1,047			

		Datos cristalográficos del complejo 49			
Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₃₆ BF ₁₅ N ₂ Si ₂ Zr.1/2C ₆ H ₆				
Peso Molecular	978,93				
Color	incolore				
Dimensiones del cristal (mm)	0,348×0,317×0,130				
Sistema Cristalino	Triclínico				
Grupo Espacial	P - 1				
Celdilla Unidad	a(Å)	11,7690(17)	α(°)	81,486(9)	
	b(Å)	13,4765(11)	β(°)	83,914(14)	
	c(Å)	13,637(2)	γ(°)	81,594(9)	
V(Å ³)	2108,2(5)				
Z	2				
T(K)	150(2)				
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,547				
F ₀₀₀	990				
Radiación/λ(Å)	Mo/0,71073				
μ(mm ⁻¹)	0,416				
Rango de θ(°)	θ(mín.)= 3,03 θ(máx.)= 27,50				
Rango de h,k,l	-15≤h≤15 -17≤k≤17 -17≤l≤17				
No. de reflexiones recogidas	82062				
No. de reflexiones independientes/Rint.	9648/0,1047				
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	6736				
No. de parámetros refinados	562				
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,1070/0,1312				
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0620/0,1147				
GOF	1,078				

		Datos cristalográficos del complejo 50			
Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₃₆ BF ₁₅ N ₂ Si ₂ Zr.C ₆ H ₆				
Peso Molecular	1017,99				
Color	incolore				
Dimensiones del cristal (mm)	0,376×0,193×0,174				
Sistema Cristalino	Triclínico				
Grupo Espacial	P -1				
Celdilla Unidad	a(Å)	11,4287(17)	α(°)	76,990(11)	
	b(Å)	12,2612(16)	β(°)	82,220(11)	
	c(Å)	18,2676(18)	γ(°)	64,274(8)	
V(Å ³)	2244,8(5)				
Z	2				
T(K)	195(2)				
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,506				
F ₀₀₀	1032				
Radiación/λ(Å)	Mo/0,7073				
μ(mm ⁻¹)	0,394				
Rango de θ(°)	θ(mín)= 3,09 θ(máx.)= 27,50				
Rango de h,k,l	-14≤h≤14 -15≤k≤15 -23≤l≤23				
No. de reflexiones recogidas	19496				
No. de reflexiones independientes/Rint.	10281/0,0667				
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	6316				
No. de parámetros refinados	580				
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,1097/0,1167				
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0494/0,0985				
GOF	1,010				

	Datos cristalográficos del compuesto 55			
Fórmula Empírica	C ₃₇ H ₁₈ BF ₁₄ P·2C ₆ H ₆			
Peso Molecular	926.51			
Color	incolore			
Dimensiones del cristal (mm)	0,322×0,252×0,239			
Sistema Cristalino	Monoclínico			
Grupo Espacial	P21/n			
Celdilla Unidad	a(Å)	10,4840(7)	α(°)	90
	b(Å)	14,122(3)	β(°)	99,453(9)
	c(Å)	30,075(5)	γ(°)	90
V(Å ³)	4392,3(12)			
Z	4			
T(K)	200(2)			
ρ _{calc.} (mgm ⁻³)	1,401			
F ₀₀₀	1880			
Radiación / λ(Å)	Mo/0,71073			
μ (mm ⁻¹)	0,157			
Rango de θ (°)	θ(mín.)= θ(máx.)=			
Rango de h,k,l	-13≤h≤13 -18≤k≤18 -39≤l≤39			
No. de reflexiones recogidas	31215			
No. de reflexiones independientes / Rint.	10076/0,1678			
No. de reflexiones observadas [I>2σ(I)]	4401			
No. de parámetros refinados	586			
R ₁ /wR ₂ (todos los datos)	0,1713/0,1692			
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0623/0,1258			
GOF	0,961			

PRODUCTOS DE PARTIDA UTILIZADOS

En las siguientes tablas se recogen los reactivos y productos de partida utilizados, señalando la casa comercial suministradora o bien la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación.

Reactivo	Casa comercial	Reactivo	Casa comercial
Na	Panreac	MgClBz (disolución 2M en THF)	Aldrich
(C ₅ H ₆) ₂	Aldrich	MgClEt (disolución 3M en Et ₂ O)	Aldrich
SiClMe ₃	Aldrich	MgCl <i>n</i> -Pr (disolución 3M en Et ₂ O)	Aldrich
SiCl ₂ Me ₂	Aldrich	Ph ₃ CCl	Aldrich
Li <i>n</i> -Bu (disolución 1,6M en hexano)	Aldrich	LiCl	Panreac
LiMe (disolución 1,6M en Et ₂ O)	Aldrich	TiCl ₄	Merck
NEt ₃	Fluka	ZrCl ₄	Merck
NH ₂ iBu	Aldrich	CN <i>t</i> Bu	Aldrich
Al ₂ Me ₆ (disolución 2M en tolueno)	Aldrich	CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	Fluka
AlClMe ₂ (disolución 1M en hexano)	Aldrich	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Aldrich
MgClMe (disolución 3M en THF)	Aldrich		

Reactivo	Referencia	Reactivo	Referencia
Na(C ₅ H ₅)	1	[SiMe ₂ Cl] ₂ [C ₅ H ₄]	2
SiMe ₃ (C ₅ H ₅)	3	[SiMe ₂ (NH <i>t</i> Bu)] ₂ [C ₅ H ₄]	4
		B(C ₆ F ₅) ₃	5,6

¹ King, R. B.; Stone, F. G. A.; Jolly, W. L.; Austin, G.; Covey, W.; Ravinovich, D.; Steinberg, H.; Tsugawa, R. *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 99.

² Rozel, J. M.; Jones, P. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 2206-2210.

³ Abel, E. W.; Dunster, M. O. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 161.

⁴ Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495.

⁵ Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.

⁶ Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 461-465.

DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES

> PREPARACIÓN DE $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (2)

Sobre una disolución del precursor neutro $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2$ (1) (5,80 g, 17,6 mmol), de color ligeramente amarillo, en una mezcla de hexano/THF (150/25 ml), que se enfría a -78°C , se añade gota a gota 1eq. de $\text{Li}n\text{-Bu}$ 1,6M en hexano (11 ml, 17,6 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. Se lleva a sequedad la mezcla de reacción, siendo aislado un sólido de color blanco que es finalmente lavado con hexano y secado a vacío (5,72 g, 17,30 mmol, 98%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{LiN}_2\text{Si}_2$ calculado/experimental: C 61,76/61,02; H 10,67/10,46; N 8,47/8,27.

RMN- ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$) RMN- ^{13}C ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$) (p. 40)

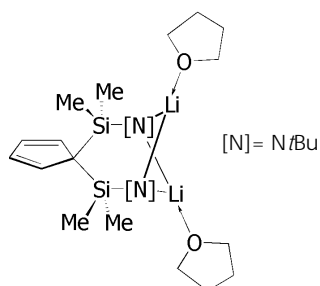
> PREPARACIÓN DE $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}(\text{TMEDA})]$ (2a)

Sobre una disolución del precursor neutro $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2$ (1) (1,6 g, 5 mmol) de color ligeramente amarillo, en una mezcla de hexano/THF (50/15 ml), que se enfría a -78°C , se añade inicialmente 1eq. de TMEDA (0,76 ml, 5 mmol) y posteriormente, gota a gota, el equivalente de $\text{Li}n\text{-Bu}$ 1,6M (3,1 ml, 5 mmol) en hexano. Se deja que la mezcla de reacción, una disolución de color amarillo, alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. Se lleva a sequedad y se extrae con hexano, dejando finalmente que precipite, por enfriamiento a -40°C , un sólido de color blanco (2 g, 4,5 mmol, 90%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{LiN}_4\text{Si}_2$ calculado/experimental: C 61,83/61,96; H 12,54/12,32; N 11,51/11,67.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$) (p. 42)

> PREPARACIÓN DE LA SAL DILITIADA $[\text{Li}_2\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-1,1-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}(\text{THF})_2]$ (3)



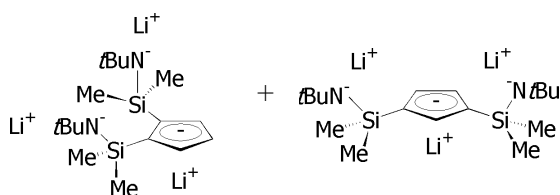
Sobre una disolución del precursor neutro $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2$ (1) (2,6 g, 8 mmol), de color ligeramente amarillo, en una mezcla de hexano/THF (75/15 ml), que se enfría a -78°C , se añaden gota a gota 2 eq. de $\text{Li}n\text{-Bu}$ 1,6M en hexano (8 ml, 16 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. Se lleva a sequedad y se extrae

con hexano, dejando finalmente que precipite, por enfriamiento de la disolución a -40°C , un sólido de color blanco (3,61 g, mmol, 94%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{LiN}_2\text{Si}_2$ calculado/experimental: C 62,46/62,59; H 10,90/10,46; N 5,83/6,11.

RMN- ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$); RMN- ^{13}C ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$); (p. 46)

➤ **PREPARACIÓN DE LA SAL TRILITIADA [$\text{Li}_3\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,n-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}$] COMO MEZCLA DE ISÓMEROS (1,2) y (1,3), n=2 (4) Y n=3 (5)**



Método 1: Sobre una disolución del precursor neutro $\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{Bu})]_2$ (1) (4,14 g, 12,7 mmol), de color ligeramente amarillo, en Et_2O (150 ml), que se enfría a -78°C , se añaden gota a gota 3eq. de $\text{Li}n\text{-Bu}$

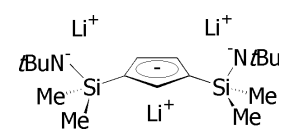
(ó LiMe) 1,6M en hexano (23,9 ml, 3,8 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se calienta a reflujo durante 12 horas, tras las que la mezcla de reacción se lleva a sequedad, quedando un sólido de color blanco pulverulento. El producto de reacción se lava con pentano (2×25 ml) con el propósito de eliminar restos de $\text{Li}n\text{-Bu}$ y del precursor neutro que no hayan reaccionado. Tras eliminar el pentano por filtración, el sólido se seca a vacío (3,7 g, 10,8 mmol, 86%).

Método 2: Sobre una disolución en éter (25 ml) de la sal diamido 5 (0,5 g, 1,04 mmol), que se enfría a -78°C , se añade lentamente un equivalente de LiMe 1,6M (0,63 ml, 1,04 mmol) en hexano. Se acopla a la boca del Schlenck un borboteador y se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, tras lo que se calienta a reflujo de disolvente durante 12 horas. Transcurrido dicho tiempo, se lleva a sequedad y el residuo sólido que queda se lava con pentano (2×25 ml). El sólido que queda tras la filtración del líquido sobrenadante, se seca a vacío (0,31 g, 0,92 mmol, 89%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Li}_3\text{N}_2\text{Si}_2$ calculado/experimental: C 59,62/61,12; H 9,71/10,50; N 8,18/7,35.

RMN- ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$); RMN- ^{13}C ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{py}$) (p. 54)

➤ **PREPARACIÓN DE LA SAL TRILITIADA [$\text{Li}_3\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,n-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}$] n=3 (5)**



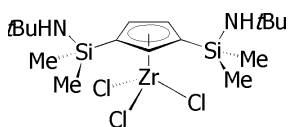
Sobre una disolución de color amarillo de la sal monolitiada [$\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{Bu})]_2\}$] (2) (2,12 g, 6,4 mmol) en Et_2O (75 ml), que se enfría a -78°C , se añaden 2eq. de LiMe 1,6M en Et_2O (8 ml, 12,8 mmol). Se conecta a la boca del Schlenk un borboteador, observándose el

desprendimiento de gas metano, y se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, tras lo que se calienta a reflujo de disolvente durante 12 horas. La disolución que inicialmente presenta un color ligeramente amarillo pasa a ser una suspensión de color blanco. Transcurridas las 12 horas de calentamiento, la mezcla de reacción se lleva a sequedad aislandose un sólido de color blanco que finalmente se lava con pentano (2×25ml) y se seca a vacío (1,5g, 4,9mmol, 77%).

Análisis elemental (%) para C₁₇H₃₃Li₃N₂Si₂ calculado/experimental: C 59,62/59,37; H 9,71/9,69; N 8,18/8,16.

RMN-¹H (p. 57)

> PREPARACIÓN DE [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}Cl₃] (6)



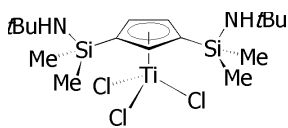
Sobre una mezcla sólida de ZrCl₄(THF)₂ (2,08 g, 5,52 mmol) y la sal monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}] (2) (1,82 g, 5,52 mmol) se añade tolueno (100 ml) a temperatura ambiente. La

mezcla de reacción se agita durante 12 horas, transcurridas las cuales se lleva a sequedad, y el residuo sólido se extrae con hexano (2×50 ml). Tras la filtración y evaporación, el complejo **6** se aísla como un sólido de color amarillo claro (2,46 g, 4,33 mmol, 86%).

Análisis elemental (%) para C₁₇H₃₅N₂Si₂ZrCl₃ calculado/experimental: C 39,17/39,03; H 6,77/6,72; N 5,37/5,34.

RMN-¹H (CDCl₃); RMN-¹³C (CDCl₃) (p. 66)

> PREPARACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}Cl₃] (7)



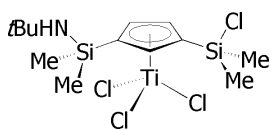
Una disolución de TiCl₄ (0,76 ml, 6,99 mmol) incolora en hexano (15 ml), que se enfría a -78 °C, se añade a una suspensión de la sal monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}] (2) (2,31 g, 6,99

mmol) en el mismo disolvente (75 ml) y enfriada a la misma temperatura. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. El complejo **7**, tras filtración de la suspensión de color marrón y evaporación, se aísla como un sólido cristalino de color naranja (2,33 g, 4,87 mmol, 70%).

Análisis elemental (%) para C₁₇H₃₅N₂Si₂TiCl₃ calculado/experimental: C 42,73/41,92; H 7,38/7,30; N 5,86/5,73.

RMN-¹H (CDCl₃); RMN-¹³C (CDCl₃); (p. 66)

➤ **FORMACIÓN DE [Ti(η^5 -C₅H₃-{SiMe₂Cl})₂{SiMe₂(NH*t*-Bu)}₂Cl₃] (8)**

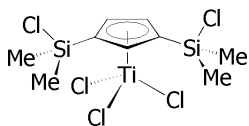


Una disolución de TiCl₄ (0,17 ml, 1,55 mmol) de color naranja en tolueno (15 ml), que se enfría a -78°C, se añade sobre una suspensión de la sal monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)}₂] (2)

(0,51 g, 1,55 mmol) en el mismo disolvente y enfriada a la misma temperatura. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante otras 12 horas. Transcurrido dicho tiempo y tras la filtración y evaporación de la mezcla de reacción, se tiene como producto una mezcla irresoluble de **7**, **8**, **9** y **11**. La presencia de **8** (así como de **7**, **9** y **11**) se detecta mediante espectroscopía de RMN-¹H.

RMN-¹H(C₆D₆); (p. 70)

➤ **PREPARACIÓN DE [Ti(η^5 -C₅H₃-1,3-{SiMe₂Cl})₂Cl₃] (9)**



Método A: Sobre una disolución naranja de [Ti{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)}₂Cl₃] (**7**) (0,12 g, 0,25 mmol) en tolueno (30 ml), que se enfría a -78°C, se añade TiCl₄ (0,05 ml, 0,50 mmol). Se deja que la

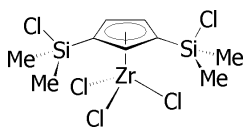
mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, y posteriormente se calienta a 110°C durante 12 horas. Se lleva a sequedad el disolvente y el residuo que queda se extrae con hexano (2×50 ml). Tras precipitación por enfriamiento, el complejo **9** se aísla como un sólido de color amarillo (0,089 g, 0,22 mmol, 65%).

Método B: Sobre una suspensión de la sal monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)}₂] (**2**) (0,55 g, 1,66 mmol) en tolueno (50 ml), que se enfría a -78°C se añade una disolución naranja de TiCl₄ (0,55 ml, 4,99 mmol) en el mismo disolvente (15 ml) enfriada a la misma temperatura. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, y posteriormente se calienta a una temperatura de 110°C durante 12 horas. Se lleva a sequedad el disolvente y el residuo que queda se extrae con hexano (2×50 ml). Tras filtración y precipitación por enfriamiento se aísla el complejo **9** como un sólido de color amarillo (0,66 g, 1,63 mmol, 60%).

Análisis elemental (%) para C₉H₁₂Cl₅Si₂Ti calculado/experimental: C 26,72/27,00; H 3,74/3,73.

RMN-¹H(CDCl₃); *RMN-¹³C*(CDCl₃); (p. 67)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiClMe}_2]_2\}\text{Cl}_3]$ (**10**)**

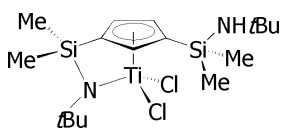


Sobre una disolución de color amarillo de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ (**6**) (0,43 g, 0,82 mmol) en tolueno, que se enfría a -78°C , se añade TiCl_4 (0,18 ml, 1,65 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, y posteriormente se calienta a 110°C durante 12 horas. Transcurrido dicho tiempo, se lleva a sequedad el disolvente y el residuo que queda se extrae con hexano (2×50 ml). Tras la filtración y eliminación total del disolvente, el complejo **10** se aísla como un sólido de color amarillo claro (0,25 g, 0,56 mmol, 69%).

*Análisis elemental (%) para $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 24,14/**24,01**; H 3,38/**3,30**.*

RMN- ^1H (CDCl_3); RMN- ^{13}C (CDCl_3); (p. 67)

> **FORMACIÓN DE $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\}\text{Cl}_2]$ (**11**)**



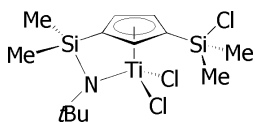
Se observa la formación de **11** cuando siguiendo el método descrito en la preparación de **12**, en la que se utiliza un equivalente de TiCl_4 que conduce a la formación de una mezcla de **11** y **12** en proporción 1:1.

Así mismo, se observa su presencia en el producto obtenido de la reacción entre la sal monolitiada y TiCl_4 en tolueno.

Su formación se observa también en la evolución que experimenta el complejo monociclopentadienilo **7** en disolución de C_6D_6 .

RMN- ^1H (C_6D_6); (p. 70)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_2]$ (**12**)**



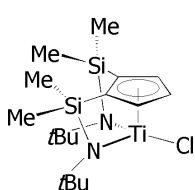
Sobre una suspensión de la sal monolitiada $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) (0,49 g, 1,48 mmol) en tolueno (50 ml), que se enfría a -78°C , se añade una disolución naranja de TiCl_4 (0,32 ml, 2,97 mmol) en el mismo disolvente enfriada a la misma temperatura. Se añade a la mezcla de reacción NEt_3 (0,62 ml, 4,45 mmol), dejando que alcance temperatura ambiente y finalmente calentándola a 110°C durante 12 horas. Transcurrido dicho tiempo, se elimina el disolvente y se extrae el residuo que queda con hexano (2×50 ml). Finalmente, tras filtración y

evaporación, se aísla el complejo **12** en forma de un sólido de color amarillo (0,44 g, 1,10 mmol, 75%).

Análisis elemental (%) para C₁₃H₂₄Cl₃NSi₂Ti calculado/experimental: C 38,58/39,07; H 5,98/6,16; N 3,46/3,46.

RMN-¹H (CDCl₃); RMN-¹³C (CDCl₃); (ρ. 70)

➤ **PREPARACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}Cl] (**13**)**

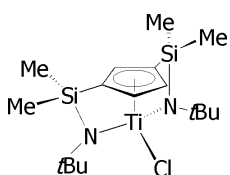


Sobre la mezcla sólida de la sal trilitiada [Li₃{C₅H₃-[SiMe₂(N^t-Bu)]₂}] mezcla de isómeros (1,2) (**4**) y (1,3) (**5**) (1,48 g, 4,3 mmol) y TiCl₄(THF)₂ (1 g, 4,3 mmol), que se enfría a -78°C, se añade hexano (50 ml). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas observando un cambio de color de amarillo a naranja y finalmente a rojo. Transcurrido dicho tiempo, se decanta el LiCl generado como subproducto de la reacción y se filtra. Se elimina el disolvente, quedando un producto sólido mezcla de **13** y **14** en proporción 2:1, que tras redissolver nuevamente en pentano y concentrar la disolución, se enfría a -40°C proporcionando **13** como un precipitado de color rojo cristalino en bajo rendimiento (0,12 g, 0,3 mmol, 7%).

Análisis elemental (%) para C₁₇H₃₃N₂Si₂TiCl calculado/experimental: C 50,42/50,75; H 8,21/8,10; N 6,92/7,20.

RMN-¹H (CDCl₃); RMN-¹³C (CDCl₃); (ρ. 94)

➤ **PREPARACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}Cl] (**14**)**



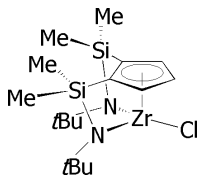
Método A: Sobre la mezcla sólida de [Ti{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}Me] (**17**) (0,5 g, 1,30 mmol) y cloruro de tritilo, ClCPh₃ (0,36 g, 1,30 mmol), se añade a temperatura ambiente tolueno (10 ml). Tras tres días de agitación a esa misma temperatura, se lleva a sequedad el disolvente y el residuo se extrae con hexano. La disolución se enfría a -40°C, para precipitar el complejo **14** como un sólido cristalino de color amarillo.

Método B: En el espectro de RMN-¹H registrado para el bruto de la reacción con TiCl₄(THF)₂ de la sal trilitiada que contiene la mezcla de isómeros (1,2) (**4**) y (1,3) (**5**), se detecta la presencia de **14** en la mezcla que contiene además el complejo **13** en proporción relativa 1:2, respectivamente.

Análisis elemental (%) para C₁₇H₃₃N₂Si₂TiCl calculado/experimental: C 50,42/50,30; H 8,21/8,25; N 6,92/6,97.

$RMN\text{-}^1H(C_6D_6)$; $RMN\text{-}^{13}C(C_6D_6)$; (p. 94)

➤ **PREPARACIÓN DE $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,2\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}Nt\text{-}Bu)]_2\}_2]Cl$ (15)**



Método A: Sobre una mezcla sólida de la sal trilitiada $[Li_3\{C_5H_3\text{-}[SiMe_2(Nt\text{-}Bu)]_2\}]$ que contiene la mezcla de isómeros (1,2) (**4**) y (1,3) (**5**) (1,48 g, 4,3 mmol) y $ZrCl_4$ (1 g, 4,3 mmol), que se enfría a $-78^\circ C$, se añade tolueno (50 ml). Se obtiene de este modo una suspensión de color amarillo claro. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas, durante las cuales la suspensión pasa a ser de color marrón. Se elimina el disolvente y se extrae con hexano (2x25 ml). Se deja decantar el LiCl formado como subproducto de reacción y se filtra. El filtrado de color amarillo se concentra y se enfría a $-40^\circ C$ durante una noche precipitando un sólido cristalino incoloro (0,77 g, 1,7 mmol, 40%).

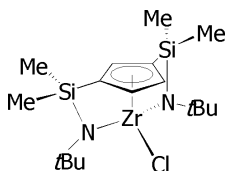
La mezcla de reacción se agita durante 12 horas, durante las cuales la suspensión pasa a ser de color marrón. Se elimina el disolvente y se extrae con hexano (2x25 ml). Se deja decantar el LiCl formado como subproducto de reacción y se filtra. El filtrado de color amarillo se concentra y se enfría a $-40^\circ C$ durante una noche precipitando un sólido cristalino incoloro (0,77 g, 1,7 mmol, 40%).

Método B: Se detecta la formación de **15** tras 24 horas desde la adición de C_6D_6 sobre la mezcla sólida de **24** (26 mg, 0,061 mmol) y $ClCPh_3$ (16 mg, 0,061 mmol), en proporción molar 1:1. Como subproducto de reacción se forma $MeCPh_3$.

Análisis elemental (%) para $C_{17}H_{33}N_2Si_2ZrCl$ calculado/experimental: **C** 45,55/**45,54**; **H** 7,42/**7,77**; **N** 6,25/**6,08**.

$RMN\text{-}^1H(C_6D_6)$; $RMN\text{-}^{13}C(C_6D_6)$; (p. 94)

➤ **PREPARACIÓN DE $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}Nt\text{-}Bu)]_2\}_2]Cl$ (16)**



Método A: Sobre una mezcla sólida de la sal trilitiada $[Li_3\{C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(Nt\text{-}Bu)]_2\}]$ (**5**) (2g, 5,8mmol) y $ZrCl_4$ (1,36, 1,5mmol), que se enfría a $-78^\circ C$, se añade tolueno (25ml) y se deja agitando durante 12 horas. Se elimina el disolvente y el residuo resultante se extrae con hexano (2x25ml). El LiCl generado como subproducto de reacción se deja decantar y se filtra. Finalmente la disolución de color ligeramente amarillo se concentra y se enfría a $-40^\circ C$ precipitando un sólido cristalino de color blanco (1,5g, 3,3mmol, 60%).

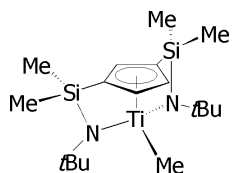
Se elimina el disolvente y el residuo resultante se extrae con hexano (2x25ml). El LiCl generado como subproducto de reacción se deja decantar y se filtra. Finalmente la disolución de color ligeramente amarillo se concentra y se enfría a $-40^\circ C$ precipitando un sólido cristalino de color blanco (1,5g, 3,3mmol, 60%).

Método B: Se detecta la formación del complejo **16** después de transcurrir 48 horas desde la adición a temperatura ambiente de C_6D_6 (0,5ml) sobre la mezcla sólida de $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}Nt\text{-}Bu)]_2\}_2]Me$ (**20**) (25mg, 6mmol) y el agente halogenante, $ClCPh_3$ (16mg, 6mmol), en proporción 1:1. Como subproducto de reacción se forma la especie $MeCPh_3$.

Análisis elemental (%) para $C_{17}H_{33}N_2Si_2ZrCl$ calculado/experimental: **C** 45,55/**45,54**; **H** 7,42/**7,77**; **N** 6,25/**6,08**.

$RMN\text{-}^1H(C_6D_6)$; $RMN\text{-}^{13}C(C_6D_6)$; (p. 94)

➤ **PREPARACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}Me] (17)**



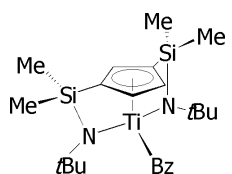
Método A: Sobre una disolución del complejo [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}Cl₃] (**7**) (0,16 g, 0,3 mmol) en tolueno, que se enfría a -78 °C, se añaden 3,5 eq. de MgClMe 3M en THF (0,39ml, 1,17mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y finalmente, la mezcla se calienta a una temperatura de 140 °C durante 12 horas, tras las que la suspensión inicial que antes de calentar era de color amarillo, pasa a ser de color rojizo. Se elimina el disolvente y se extrae con hexano (2×50 ml). Se decanta el MgCl₂ formado como subproducto de la reacción y se lleva a sequedad el disolvente. La especie **17** se aísla como un sólido de color amarillo (0,12 g, 0,32 mmol, 98%).

Método B: Sobre una suspensión de la sal monolitiada [Li{C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}] (**2**) (0,54g, 1,6mmol) en tolueno (50ml) enfriada a -78 °C, se añaden 3,2 eq. de MeLi 1,6M Et₂O (3,3ml, 5,2mmol). Posteriormente se conecta a la boca del Schlenk un borboteador, observándose el desprendimiento de gas metano. Se deja que la mezcla de reacción alcance poco a poco temperatura ambiente y se calienta a 60 °C durante 12 horas. Se vuelve a enfriar a -78 °C y se añade una suspensión de TiCl₄(THF)₂ (0,55g, 1,6mmol) en tolueno (50ml). Se deja que la mezcla de reacción nuevamente alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. El disolvente se elimina y el residuo aceitoso se extrae con hexano (2×50ml). El filtrado de color amarillento se lleva a sequedad quedando un sólido de color amarillo identificado como **17** (0,39g, 1,03mmol, 63%).

Análisis elemental (%) para C₁₈H₃₆N₂Si₂Ti calculado/experimental: C 56,22/55,99; H 9,44/9,39; N 7,28/7,16.

RMN¹H (C₆D₆); RMN¹³C (C₆D₆); (p. 95)

➤ **PREPARACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}Bz] (18)**



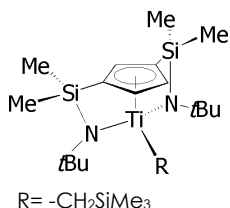
Sobre una disolución del complejo [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}Cl₃] (**7**) (0,5g, 1,04mmol) en tolueno (25ml), que se enfría a -78 °C, se añaden 3,5eq. de MgBzCl 2M en THF (1,8ml, 3,66mmol), dejando posteriormente que evolucione hasta temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 140 °C durante 12 horas, tras las que la suspensión inicial que antes de calentar era de color amarillo, pasa a ser de color rojizo. Se lleva a sequedad el disolvente y se extrae con hexano (2×50ml). Se decanta el MgCl₂

formado como subproducto de la reacción, se filtra la disolución y se enfría a -40°C , precipitando un sólido cristalino de color rojizo (0,4g, 0,86mmol, 85%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ calculado/experimental: C 62,58/62,31; H 8,75/8,67; N 6,08/6,10.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 95)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{(CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (19)**



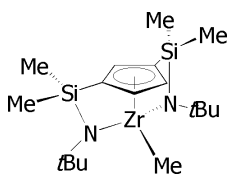
Sobre una disolución del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ (**7**) (0,6 g, 1,25 mmol) en tolueno, que se enfría a -78°C , se añaden 3,5eq. de $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ 2M en hexano (2,2 ml, 4,39 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y finalmente se calienta a una temperatura de 140°C

durante 12 horas, tras las que se lleva a sequedad y se extrae con hexano (2×50 ml). Se decanta el MgCl_2 formado como subproducto de la reacción, se filtra la disolución y se lleva a sequedad obteniendo como producto de reacción un sólido de color amarillo (0,51 g, 1,15 mmol, 93%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_3\text{Ti}$ calculado/experimental: C 59,97/59,90; H 10,06/10,01; N 6,36/6,33.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 95)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (20)**



Método A: Sobre una suspensión de la sal monolitiada $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) (2,03 g, 6,1 mmol) en tolueno (50 ml), que se enfría a -78°C , se añaden 3,2 eq. de MeLi 1,6M en Et_2O (13,1 ml, 20,9 mmol).

Posteriormente se conecta a la boca del Schlenk un borboteador observándose el desprendimiento de gas metano. Se deja que la mezcla de reacción, una suspensión blanca, alcance lentamente temperatura ambiente y se calienta a 60°C durante 12 horas. Transcurrido dicho tiempo se enfría inicialmente hasta alcanzar temperatura ambiente, y posteriormente a -78°C , se añade una suspensión de ZrCl_4 (1,43 g, 6,1 mmol) en tolueno (25 ml). Se deja que alcance temperatura ambiente y se agita durante otras 12 horas. Se elimina el disolvente y el residuo que se obtiene se extrae con hexano (2×50 ml). El filtrado de color anaranjado se concentra y se enfría a -40°C , precipitando **20** como un sólido cristalino de color blanco (2,0 g, 4,2 mmol, 78%).

Método B: Sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ (**6**) (0,22 g, 0,42 mmol) en tolueno (25 ml), que se enfría a -78°C , se añaden 3,5 eq. de MgClMe 3M en THF

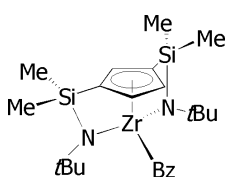
(0,49 ml, 1,49 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, tras lo que se calienta a 120°C durante 12 horas. Se lleva a sequedad y tras la extracción en hexano (2×25 ml) y evaporación del disolvente, se aísla el complejo **20** como un sólido de color marrón claro (0,18 g, 0,42 mmol, 85%).

Método C: Sobre una disolución del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ (**16**) en hexano enfriada a -78°C se añade 1 eq. de MgClMe 3M en THF. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se deja agitando durante otras 12 horas. Transcurrido dicho tiempo se elimina el disolvente y el bruto de reacción se extrae con hexano (2×25ml). Una vez filtrado el líquido sobrenadante y tras llevarlo a sequedad, se obtiene el complejo **20** como un sólido de color ligeramente amarillo.

Análisis elemental (%) para C₁₈H₃₆N₂Si₂Zr calculado/experimental: C 50,53/49,93; H 8,48/8,41; N 6,55/6,55.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 96)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Bz}]$ (**21**)**



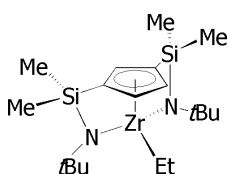
Método 1: Sobre una disolución de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ (**6**) (0,5 g, 0,96 mmol) en tolueno (25 ml), que se enfría a -78°C, se añaden 3,5eq. MgBzCl 2M en THF (1,67 ml, 3,35mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, tras lo que se calienta a 120°C durante 12 horas. Se elimina el disolvente y, tras la extracción en hexano (2×25ml) y evaporación del filtrado, se aísla el complejo **21** como un aceite de color marrón (0,40g, 0,79mmol, 83%).

Método 2: Sobre una disolución del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ **16** en hexano, que se enfría a -78°C se añade 1 eq. de MgBzCl 2M en THF. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se deja agitando durante otras 12 horas. Transcurrido dicho tiempo se lleva a sequedad y el bruto de reacción se extrae con hexano (2×25 ml). Una vez filtrado el líquido sobrenadante y tras eliminar el disolvente, se obtiene el compuesto **21** como un aceite de color marrón.

Análisis elemental (%) para C₂₄H₄₀N₂Si₂Zr calculado/experimental: C 57,20/57,10; H 8,00/7,81; N 5,56/5,35.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 96)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{Si}(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})\text{Me}_2]_2\}\text{Et}]$ (**22**)**



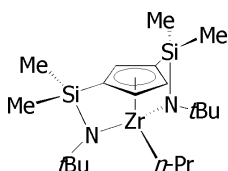
Sobre una disolución en tolueno (20 ml) del derivado $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ (**16**) (0,20 g, 0,45 mmol), a -78°C, se añade 1

eq. de MgClEt 2M en THF (0,27 ml, 0,53 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas más, tras las que eliminado el tolueno, el bruto de reacción se extrae con hexano, siendo eliminado por filtración el MgCl_2 generado como subproducto de reacción. El filtrado se concentra a vacío y se enfría a -40°C , obteniendo el producto identificado como **22** en forma de un sólido de color amarillo (0,18 g, 0,41 mmol, 93%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 51,64/51,15; H 8,67/8,89; N 6,34/6,32.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 96)

➤ **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}(n\text{-Pr})]$ (**23**)**

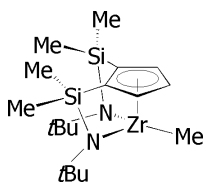


Sobre una disolución en tolueno (20ml) del derivado $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}\{\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})\}_2)\text{Cl}]$ (**16**) (0,17 g, 0,38 mmol), que se enfría a -78°C , se añade 1 eq. de $\text{MgCl}(n\text{-Pr})$ 2M en Et_2O (0,22 ml, 0,45 mmol) y se deja agitando durante 12 horas, tras las que llevado a sequedad el tolueno, se extrae el bruto de reacción con hexano. El MgCl_2 generado como subproducto de reacción se consigue eliminar por filtración. Finalmente, el filtrado se lleva a sequedad y se obtiene como producto de reacción un aceite de color ligeramente amarillo identificado como **23** (0,15 g, 0,34 mmol, 91%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 52,69/52,31; H 8,84/8,87; N 6,14/6,09.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 96)

➤ **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (**24**)**



Método A: Sobre una disolución del precursor neutro $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2$ (**1**) (2,36 g, 7,27 mmol) en tolueno (50ml), que se enfría a -78°C , se añaden 4,2 eq. de MeLi 1,6M en Et_2O (19,1 ml, 30,5 mmol). Posteriormente se conecta a la boca del Schlenk un borboteador siendo observado el desprendimiento de gas metano. Se deja que la mezcla de reacción (una suspensión blanca) alcance lentamente temperatura ambiente y se calienta a 60°C durante 12 horas. Transcurrido dicho tiempo, la mezcla de reacción se enfría inicialmente a temperatura ambiente y posteriormente a -78°C , tras lo que se añade una suspensión de ZrCl_4 (1,69 g, 7,26 mmol) en tolueno (25 ml). Se deja nuevamente que alcance temperatura ambiente y se agita durante otras 12 horas. Se elimina el disolvente y el residuo que se obtiene se extrae

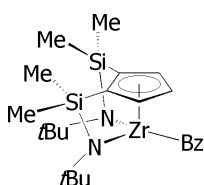
con hexano (2×50 ml). El filtrado de color anaranjado se concentra y se enfría a -40°C , precipitando **24** como un sólido cristalino de color marrón claro (2,2 g, 5,1 mmol, 70%).

Método B: Sobre una disolución en hexano del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ (**15**) (0,25 g, 0,56 mmol), que se enfría a -78°C , se añade 1 eq. de MgClMe 3M en THF (0,22 ml, 0,67 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante otras 12 horas. Transcurrido dicho tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción y el bruto obtenido se extrae con hexano (2×25ml). Una vez filtrado el líquido sobrenadante y tras llevarlo a sequedad, se obtiene el compuesto **24** como un sólido de color ligeramente amarillo (0,52g, 1,22mmol, 94%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 50,53/50,25; H 8,48/8,59; N 6,55/6,52.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 97)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Bz}]$ (**25**)**

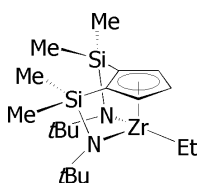


Sobre una disolución del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ **15** (0,27 g, 0,60 mmol) en hexano (25 ml), que se enfría a -78°C , se añade 1 eq. de MgBzCl 2M en THF (0,36 ml, 0,72 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se agita durante otras 12 horas. Transcurrido dicho tiempo se lleva a sequedad y el bruto de reacción se extrae con hexano (2×25ml). Una vez filtrado el líquido sobrenadante y tras llevarlo a sequedad, se obtiene la especie **27** como un aceite de color marrón.

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 57,20/57,31; H 8,00/7,89; N 5,56/5,50.

RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 97)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Et}]$ (**26**)**



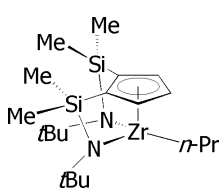
Sobre una disolución en hexano (15 ml) del derivado $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ (**15**) (0,25 g, 0,56 mmol), a -78°C , se añade 1eq. de MgClEt 2M en Et_2O (0,33 ml, 0,67 mmol). Se deja que alcance temperatura ambiente y se agita durante 12 horas más, tras las que eliminado el disolvente, el bruto de reacción se extrae con hexano (2×15 ml). El MgCl_2 generado como subproducto de reacción se elimina por filtración. Finalmente, el filtrado obtenido se concentra a vacío. El

producto identificado como **25** se obtiene en forma de un aceite de color amarillo (0,22 g, 0,50 mmol, 90%).

Análisis elemental (%) para C₁₉H₃₈N₂Si₂Zr calculado/experimental: C 51,64/51,86; H 8,67/8,71; N 6,34/6,38.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 97)

> **PREPARACIÓN DE [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^tBu)]₂}(n-Pr)] (27)**

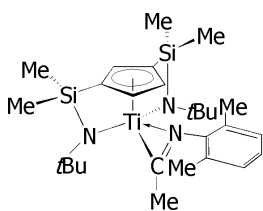


Sobre una disolución en hexano (15 ml) del derivado [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N^tBu)]₂Cl] (**15**) (0,2 g, 0,46 mmol), que se enfría a -78°C, se añade 1 eq. de MgCl(*n*-Pr) 2M en THF (0,26 ml, 0,55 mmol) y se deja agitando durante 12 horas. Posteriormente se elimina el tolueno y el bruto de reacción obtenido se lava con hexano (2×15 ml). El MgCl₂ generado como subproducto se elimina por filtración. El filtrado obtenido se lleva a sequedad, obteniéndose como producto un aceite de color anaranjado que se identifica como **26** (0,19 g, 0,43 mmol, 93%).

Análisis elemental (%) para C₂₀H₄₀N₂Si₂Zr calculado/experimental: C 52,69/53,13; H 8,84/8,95; N 6,14/6,09.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 97)

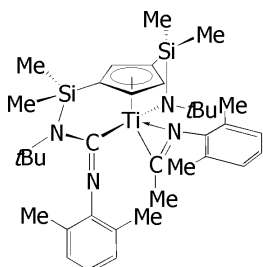
> **FORMACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^tBu)]₂}{η²-CMe[=NAr]}] (28)**



La adición de C₆D₆ sobre una mezcla sólida de **17** (30 mg, 0,07 mmol) y CN-2,6-Me₂C₆H₃ (10 mg, 0,07 mmol) en proporción molar 1:1, y tras el calentamiento de la mezcla de reacción a 80°C, permite detectar la formación del complejo iminoacilo **28** como especie mayoritaria, pero en ningún caso como especie única, encontrándose impurificada por el complejo de partida **17** y la especie 2,5-diazatitanaciclopenteno **30**. La mezcla final muestra una proporción 2:6:2 de los complejos **17**, **28** y **30**, respectivamente.

RMN-¹H; RMN-¹³C; (p. 138)

> **FORMACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^tBu)]₂}{η²-C[Me]=NAr]}] (29)**

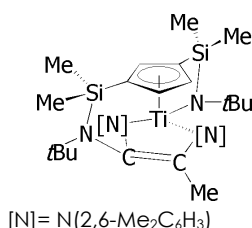


La adición de C₆D₆ sobre una mezcla sólida de **17** (30mg, 0,07mmol) y CN-2,6-Me₂C₆H₃ (41mg, 0,28mmol) en proporción molar 1:4, y tras

el calentamiento de la mezcla de reacción a 70°C durante 24 horas, permite detectar la formación del complejo iminoacilo-iminocarbamoilo **29** como especie minoritaria, de la mezcla en la que se encuentra junto con los complejos iminoacilo **28** y 2,5-diazatitanaciclopenteno **30** en una proporción 1:2:1, respectivamente.

RMN-¹H; RMN-¹³C; (p. 138)

➤ **PREPARACIÓN DEL COMPLEJO [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]}[SiMe₂(-N^t-Bu)-C[η¹-NAr]=CMe[η¹-NAr]]} (30)**



[N] = N(2,6-Me₂C₆H₃)

Sobre la mezcla sólida del complejo **17** (0,17 g, 0,45 mmol) y CN-2,6-Me₂C₆H₃ (0,23 g, 1,80 mmol) en proporción molar 1:4, se añade tolueno (15 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta durante cuatro días a 80°C.

Transcurrido dicho tiempo, se lleva a sequedad la mezcla de reacción y el residuo que queda se extrae con pentano (20ml). Tras la filtración y concentración del filtrado por evaporación del disolvente el complejo **30** se precipita como un sólido cristalino de color rojo (0,23 g, 0,35 mmol, 80%).

Análisis elemental (%) para C₃₆H₅₄N₄Si₂Ti calculado/experimental: C 66,84/66,84; H 8,41/8,41; N 8,66/8,76.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 138)

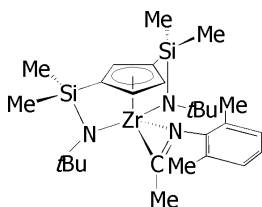
NOESy (APÉNDICE 1-apartado A1-a, p.297)

TOCSy (APÉNDICE 1-apartado A1-b, p. 398)

g-MHQC (APÉNDICE 1-apartado A1-c, p. 299)

g-HMBC (APÉNDICE 1-apartado A1-d, p.300)

➤ **PREPARACIÓN DE [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}{η²-CMe[=NAr]]} (31)**



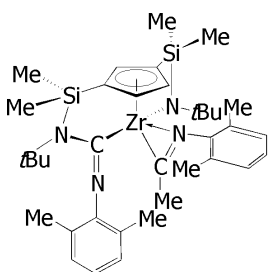
Sobre una mezcla sólida del complejo metil di[silil-η-amido]-ciclopentadienil zirconio **20** (0,55g, 1,29mmol) y CN-Me₂C₆H₃ (0,16g, 1,29mmol) se añade tolueno (20ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas, tras las que se lleva a sequedad y se extrae el bruto de reacción obtenido con pentano (20ml). Tras la filtración y evaporación del filtrado, el complejo **31** se aísla como un sólido de color marrón claro (0,66 g, 1,19 mmol, 93%).

Análisis elemental (%) para C₂₇H₄₅N₃Si₂Zr calculado/experimental: C 58,01/57,61; H 8,11/8,28; N 7,52/7,41.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 154)

NOESy (APÉNDICE 1-apartado C1-a, p. 321)

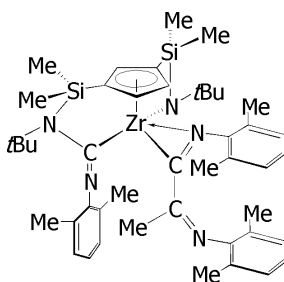
> FORMACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^2\text{-C}[\text{N}^t\text{-Bu}][=\text{NAr}])]\}\{\eta^2\text{-CMe}[\text{NAr}]\}]$ (32)



La adición de un exceso de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (27 mg, 0,21 mmol) sobre una disolución en C_6D_6 del complejo iminoacilo **31** (39mg, 0,07mmol) y el posterior calentamiento de la mezcla de reacción a 50°C durante tres días permite la detección del complejo iminoacilo-iminocarbamoilo **32** en una mezcla junto con el producto de monoinsertión **31**, en una proporción molar 1:1. En ningún caso se observa como especie única y pura.

$\text{RMN}^{-1}\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$; $\text{RMN}^{-13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$; (p. 157)

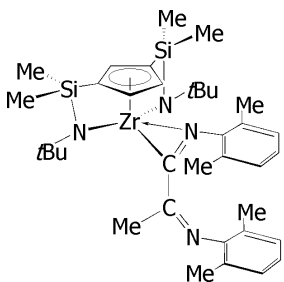
> FORMACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^2\text{-C}[\text{N}^t\text{-Bu}][=\text{NAr}])]\}\{\eta^2\text{-C}[\text{CMe}(\text{NAr})][=\text{NAr}]\}]$ (33)



El complejo (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo **33** se detecta cuando se aumenta a 70°C la temperatura del tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción anterior. Así, transcurridas 48 horas se tiene una mezcla del complejo **33** junto con los derivados iminoacilo **31** e iminoacilo-iminocarbamoilo **32** en una proporción molar 2:2:1, respectivamente. Se llega a observar como especie mayoritaria, pero, al igual que **32**, en ningún caso se observa como especie única y pura.

$\text{RMN}^{-1}\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$; $\text{RMN}^{-13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$; (p. 157)

> FORMACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C}[\text{CMe}(\text{NAr})][=\text{NAr}]\}]$ (34)

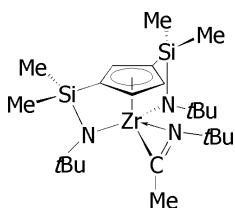


El complejo imino- η^2 -iminoacilo **34** comienza a observarse a las 32 horas de iniciar el tratamiento térmico a 70°C . Inicialmente la mezcla de reacción la constituyen los complejos iminoacilo **31**, iminoacilo-iminocarbamoilo **32** e (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo **33**, junto con **34**. Se aumenta la temperatura del tratamiento térmico de forma gradual desde 70°C hasta 90°C observándose que transcurridos trece días se tiene una mezcla de los complejos iminoacilo **31**, (imino-iminoacilo)-iminocarbamoilo **33** e iminoacilo-imino **34** en una proporción 1:3:3,

respectivamente, de la que finalmente, ni el tratamiento térmico a temperaturas más altas, ni la adición de más isocianuro proporciona una transformación cuantitativa hacia un producto de reacción único y puro.

$RMN\text{-}^1H$ (C_6D_6); $RMN\text{-}^{13}C$ (C_6D_6); (p. 157)

➤ **PREPARACIÓN DE $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}Nt\text{-}Bu)]_2\}\{\eta^2\text{-}CMe[=Nt\text{-}Bu]\}]$ (35)**



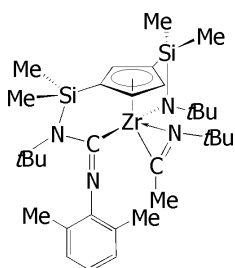
Sobre una disolución del complejo **20** (0,17 g, 0,41 mmol) en tolueno (20 ml) se añade a temperatura ambiente un exceso de $CNt\text{-}Bu$ (0,068 g, 0,82 mmol). La mezcla de reacción de color anaranjado, se calienta durante 12 horas a $50^\circ C$. Transcurrido dicho tiempo, el disolvente se elimina y se extrae el bruto de reacción con pentano (20 ml). El complejo iminoacilo **35** se aísla como un sólido de color ligeramente marrón (0,18 g, 0,36 mmol, 91 %).

Análisis elemental (%) para $C_{23}H_{45}N_3Si_2Zr$ calculado/experimental: C 54,06/53,92; H 8,88/8,94; N 8,22/7,97.

$RMN\text{-}^1H$ (C_6D_6); $RMN\text{-}^{13}C$ (C_6D_6); (p. 154)

NOESy (APÉNDICE 1-C1-a, p. 321)

➤ **PREPARACIÓN DE $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}Nt\text{-}Bu)]\}[SiMe_2(\eta^2\text{-}C[Nt\text{-}Bu][=NAr])]\}\{\eta^2\text{-}CMe[=Nt\text{-}Bu]\}]$ (36)**

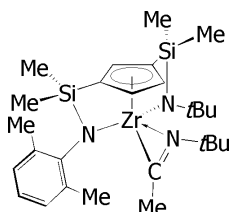


Se prepara una mezcla del complejo **35** (0,20 g, 0,39 mmol) y del isocianuro aromático $CN(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)$ (50 mg, 0,39 mmol) en proporción molar 1:1 sobre la que, a temperatura ambiente, se añaden 25 ml de tolueno. Posteriormente, dicha mezcla de reacción se calienta a $60^\circ C$ durante 24 horas, tras las que, se lleva a sequedad, extrayendo el bruto de reacción con hexano (2×25 ml). Finalmente, tras filtración y eliminación del disolvente a presión reducida, el complejo identificado como la especie iminoacilo-iminocarbamoilo **36** se aísla como un aceite de color marrón (0,22, 0,34 mmol, 89 %).

Análisis elemental (%) para $C_{32}H_{54}N_4Si_2Zr$ calculado/experimental: C 59,85/61,24; H 8,48/8,91; N 8,72/8,82.

$RMN\text{-}^1H$ (C_6D_6); $RMN\text{-}^{13}C$ (C_6D_6); (p. 161)

> **FORMACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NAr})]\}\{\eta^2\text{-C[Me]=N}t\text{-Bu}\}]$ (37)**



El tratamiento térmico a 70°C durante 3 días de una disolución en C_6D_6 del complejo iminoacilo-iminocarbamoilo **36**, conduce a una *conversión cuantitativa* del mismo en el correspondiente complejo *tert*-butyliminoacilo puente asimétrico identificado como **37**.

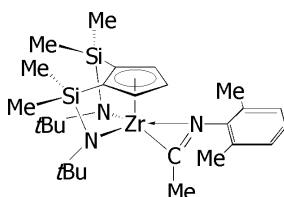
$\text{RMN-}^1\text{H}$ (C_6D_6); $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (C_6D_6); (p. 161)

NOESy (APÉNDICE 1-apartado A2-a, p. 301)

$g\text{-HMQC}$ (APÉNDICE 1-apartado A2-b, p. 303)

$g\text{-HMBC}$ (APÉNDICE 1-apartado A2-c, p. 303)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NAr]}\}]$ (38)**



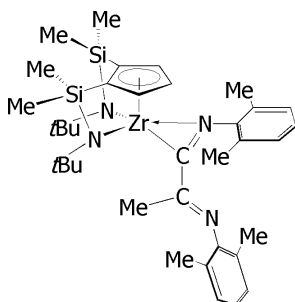
Se emplea un procedimiento análogo al descrito en el aislamiento del derivado iminoacilo **31**. Así, sobre una mezcla sólida del complejo metil-1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienil zirconio **24** (0,23 g, 0,53 mmol) y un equivalente de isocianuro aromático, $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (70 mg, 0,53 mmol), se añade tolueno (20ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción obtenida, se agita a esa misma temperatura durante 12 horas, tras las que se elimina el disolvente y el bruto de reacción que queda se extrae con hexano (20ml). El tratamiento posterior (evaporación) de la disolución obtenida mediante filtración, conduce al aislamiento el complejo identificado como el derivado iminoacilo **38** en forma de un sólido de color marrón (0,29 g, 0,51 mmol, 97%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 58,01/57,89; H 8,11/8,07; N 7,52/7,39.

$\text{RMN-}^1\text{H}$ (C_6D_6); $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (C_6D_6); (p. 176)

NOESy (APÉNDICE 1- apartado C1-b, p. 322)

> **PREPARACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C[=NAr]-CMe[=NAr]}\}]$ (39)**



La adición de un equivalente de isocianuro $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (54 mg, 0,41 mmol) sobre una disolución en tolueno (50ml) de color

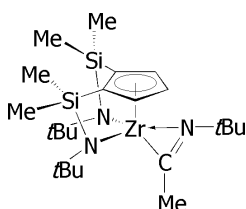
marrón del complejo iminoacilo **38** (0,23 g, 0,41 mmol), proporciona tras el calentamiento a 50°C durante tres días de la mezcla de reacción indicada, el complejo identificado como la especie imino- η^2 -iminoacilo **39** en forma de un aceite de color marrón, previa eliminación del disolvente y extracción del bruto obtenido con hexano (20ml). (0,27 g, 0,39 mmol, 95%)

Análisis elemental (%) para C₃₆H₅₄N₄Si₂Zr calculado/experimental: C 62,64/63,81; H 7,89/7,95; N 8,12/8,27.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 177)

NOESy (APÉNDICE 1-apartado C2-a, p. 323)

> PREPARACIÓN DE [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η^1 -N t -Bu)]₂}{ η^2 -CMe[=N t -Bu}]}] (**40**)



Sobre una disolución en tolueno (20 ml) del complejo metilo **24** (0,26 g, 0,61 mmol) de color ligeramente anaranjado se añade a temperatura ambiente un exceso de isocianuro, CN t -Bu (76 mg, 0,91 mmol). La mezcla de reacción de color anaranjada se deja agitando a temperatura ambiente durante cuatro horas, tras las que en

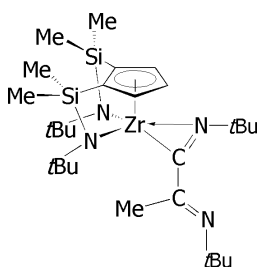
condiciones de presión reducida, se elimina el disolvente, eliminando adicionalmente el exceso de isocianuro que queda sin reaccionar. Posteriormente se extrae el bruto de reacción obtenido con hexano (20ml). Finalmente tras filtración y evaporación se aísla el complejo *tert*-butyliminoacilo **40** en forma de un sólido de color ligeramente marrón (0,29 g, 0,56 mmol, 94%).

Análisis elemental (%) para C₂₃H₄₅N₃Si₂Zr calculado/experimental: C 54,06/54,17; H 8,88/8,93; N 8,22/8,31.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 176)

NOESy (APÉNDICE 1- apartado C1-b, p. 322)

> PREPARACIÓN DE [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η^1 -N t -Bu)]₂}{ η^2 -C[=N t -Bu]-CMe[=N t -Bu}]}] (**41**)



Método A (Método directo)- Sobre una disolución del complejo iminoacilo **40** (0,30 g, 0,58 mmol) en tolueno (20ml) y a temperatura ambiente se añade un equivalente de CN t -Bu (48 mg, 0,58 mmol). Posteriormente la mezcla de reacción, una disolución de color anaranjado, se calienta a 50°C durante 3 días. Transcurrido dicho tiempo, se elimina el disolvente y el bruto obtenido se extrae con

hexano (2×20 ml), obteniendo así el producto identificado como el complejo imino- η^2 -iminoacilo **41** en forma de un aceite de color amarillo. (0,33 g, 0,55 mmol, 96%)

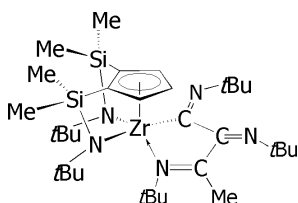
Método B (Método indirecto)- Sobre una disolución del complejo iminoacil-1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienil zirconio **40** (0,31 g, 0,60 mmol), en tolueno (20 ml) y a temperatura ambiente, se añade un exceso de CN*t*-Bu (0,20 g, 2,4 mmol). La mezcla de reacción de color anaranjado se calienta durante 3 días a 50°C. Transcurrido dicho tiempo y sin aislar el complejo diimino- η^2 -iminoacilo **42** formado, se calienta nuevamente la mezcla de reacción a 75°C durante 3 días. Tras eliminación del disolvente y extracción con hexano (2×20 ml), el complejo de diinserción **41** se aísla, finalmente, como un aceite de color amarillo (0,32 g, 0,53 mmol, 90%)

Análisis elemental (%) para C₂₈H₅₄N₄Si₂Zr calculado/experimental: C 56,60/58,01;

H 9,16/9,31; N 9,43/9,73.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 177)
NOESy (APÉNDICE 1-apartado C2-b, p. 324)

➤ **PREPARACIÓN DE [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η^1 -N*t*-Bu)]₂}{ η^2 -C[=N*t*-Bu]-C[=N*t*-Bu]-CMe[=N*t*-Bu]}] (**42**)**



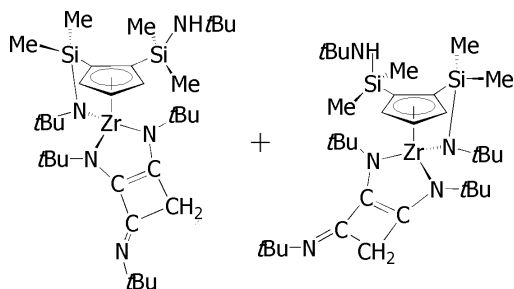
Se añade a temperatura ambiente un exceso de CN*t*-Bu (0,20 g, 2,44 mmol) sobre una disolución, en tolueno (20 ml), de color ligeramente anaranjado, del complejo iminoacil-1,2-[disilil- η -amido]-ciclopentadienil zirconio **40** (0,31 g, 0,61 mmol). La mezcla de reacción preparada, se calienta durante 3 días a 55°C, tras lo que se elimina a presión reducida el disolvente. El bruto de reacción se extrae con hexano (2×20 ml) y tras eliminarlo, se obtiene un sólido de color naranja identificado como el complejo diimino- η^2 -iminoacilo **42** (0,38g, 0,56mmol, 91%)

Análisis elemental (%) para C₃₃H₆₃N₅Si₂Zr calculado/experimental: C 58,52/58,73;

H 9,38/9,41; N 10,34/10,46.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 181)
g-HMQC (APÉNDICE 1-apartado A3-b, p. 305)
g-HMBC (APÉNDICE 1-apartado A3-a, p. 305)

➤ **AISLAMIENTO DE LA MEZCLA DE COMPLEJOS** $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]]\{\eta^1\text{-N}t\text{-Bu}[\text{C}(-\text{CH}_2\text{-C}[\text{N}t\text{-Bu}])=\text{C}(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}$ (**43**) y $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]]\{\eta^1\text{-N-Bu}[\text{C}(-\text{C}[\text{N}t\text{-Bu}]\text{-CH}_2)=\text{C}(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}$ (**44**)



El procedimiento empleado es análogo al descrito anteriormente para el aislamiento del complejo de triinserción **42**. Así, a temperatura ambiente se añade un exceso de $\text{CN}t\text{-Bu}$ (0,19 g, 2,24 mmol) sobre una disolución del complejo iminoacilo de zirconio **40** (0,29 g, 0,56 mmol) en tolueno (20 ml), tras lo que la mezcla

de reacción de color naranja se calienta durante tres días a 75°C . Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y se extrae el bruto obtenido con hexano (2×20 ml). Tras llevar a sequedad el filtrado, se aísla finalmente la mezcla de complejos diazazirconociclopenteno identificados como **43** y **44** en forma de un aceite anaranjado (0,36, 0,53 mmol, 96%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{33}\text{H}_{63}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Zr}$ calculado/experimental: C 58,52/60,10; H 9,38/9,67; N 10,34/10,62.

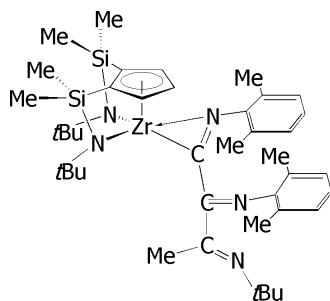
RMN- ^1H (C_6D_6); RMN- ^{13}C (C_6D_6); (p. 183)

g-HMQC (APÉNDICE 1-apartado A4-a, p. 306)

g-HMBC (APÉNDICE 1-apartado A4-b, p. 307)

NOESy (APÉNDICE 1-apartado A4-c, p. 308)

➤ **PREPARACIÓN DE** $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}_2]\{\eta^2\text{-C}[\text{NAr}]\text{-C}[\text{NAr}]\text{-CMe}[\text{N}t\text{-Bu}]\}$ (**46**)

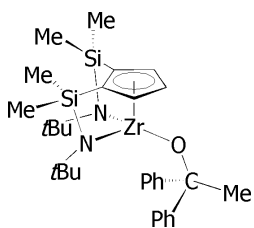


Sobre una disolución del complejo iminoacilo **40** (0,31 g, 0,61 mmol) en tolueno (20 ml), se añaden dos equivalentes de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0,16 g, 1,22 mmol). Finalmente, sobre la mezcla de productos indicada, se añade tolueno (25 ml) y se calienta la disolución de color marrón obtenida durante 4 días a 50°C . Tras eliminar el disolvente y extraer con hexano (2×20 ml) el residuo obtenido, el complejo identificado como la especie de inserción de tres equivalentes de isocianuro **46** se aísla como un sólido de color marrón (0,40 g, 0,52 mmol, 86%).

Análisis elemental (%) para C₄₁H₆₃N₅Si₂Zr calculado/experimental: C 63,68/64,04; H 8,21/8,34; N 9,06/9,13.

*RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 187)
NOESy (APÉNDICE 1-apartado C3, p. 326)*

➤ **PREPARACIÓN DE [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η¹-OCMePh₂}] (47)**

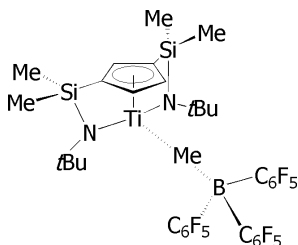


Se prepara inicialmente una mezcla sólida en proporción molar 1:1 del complejo metilo **24** (0,25 g, 0,58 mmol) y difenilcetona, OCPH₂ (0,11 g, 0,58 mmol), sobre la que se añade tolueno (20 ml). La mezcla de reacción se deja agitar a temperatura ambiente durante 4 horas. Transcurrido dicho tiempo se lleva a sequedad y se extrae el bruto de reacción obtenido con hexano (2×20 ml). Se filtra, y por eliminación del disolvente se obtiene un sólido de color marrón identificado como el alcoxo derivado **47** (0,32 g, 0,52 mmol, 92 %).

Análisis elemental (%) para C₃₁H₄₆N₂O₂Si₂Zr calculado/experimental: C 61,03/61,21; H 7,60/7,64; N 4,59/4,64.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 191)

➤ **FORMACIÓN DE [Ti{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂][MeB(C₆F₅)₃] (48)**



A escala de tubo de RMN- Se añade un equivalente de B(C₆F₅)₃ (13 mg, 2,60×10⁻² mmol) sobre una disolución de color amarillo de **17** (10 mg, 2,60×10⁻² mmol) en C₆D₆. Inmediatamente después de preparar la mezcla de reacción se observa la precipitación de un sólido cristalino de color rojizo, que se disuelve totalmente por calentamiento de dicha disolución a 60 °C. El espectro de RMN-¹H de la disolución sobrenadante inicial es el mismo que el de la disolución obtenida por calentamiento y es el que corresponde a la especie catiónica **48**.

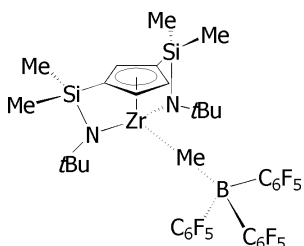
A escala preparativa- Sobre la mezcla sólida del complejo metil-1,3-di[silil-η-amido]-ciclopentadienil titanio **17** (60mg, 0,15mmol) y B(C₆F₅)₃ (80mg, 0,15mmol) se añade seis veces el volumen de disolvente empleado a escala de tubo de RMN, en este caso tolueno. Se homogeneiza la mezcla de reacción mediante agitación manual y se deja enfriar a -24 °C precipitando en esas condiciones un sólido cristalino de color rojizo, que resultó ser adecuado para la resolución de la estructura cristalina de la especie catiónica mediante difracción de rayos X y permitió indentificar dicha especie como la que corresponde al compuesto catiónico **48**.

Análisis elemental (%) para C₃₆H₃₆BF₁₅N₂Si₂Zr calculado/experimental: C 48,23/49,02; H 4,05/4,10; N 4,59/4,62.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); RMN-¹⁹F (p. 213)

RMN-¹H (CD₂Cl₂); (p. 214)

➤ **FORMACIÓN DE [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}[MeB(C₆F₅)₃] (49)**



El procedimiento empleado, tanto a escala de tubo de RMN como a escala preparativa, es análogo al utilizado en el aislamiento de la especie catiónica **48**. De este modo, a *escala de tubo de RMN*, la adición de un equivalente de B(C₆F₅)₃ (12 mg, 2,34×10⁻² mmol) a temperatura ambiente sobre una disolución en C₆D₆ del complejo metilo **20** (10 mg, 2,34×10⁻² mmol) conduce inicialmente a una disolución de la que a esa misma temperatura precipita un sólido cristalino incoloro. El espectro de RMN-¹H de la fase sobrenadante permite identificar la presencia de la especie catiónica **49**.

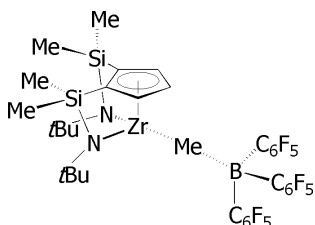
A *escala preparativa* se añade tolueno a temperatura ambiente sobre la mezcla sólida del complejo **20** (0,67 mg, 0,15 mmol) y B(C₆F₅)₃ (80 mg, 15 mmol) en proporción molar 1:1, de modo que tras el enfriamiento a una temperatura de -24°C de la mezcla de reacción, previamente homogeneizada mediante agitación manual, se obtiene el compuesto catiónico puro en forma de un precipitado cristalino incoloro, del que es posible aislar un monocristal adecuado para la resolución de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Análisis elemental (%) para C₃₆H₃₆BF₁₅N₂Si₂Zr calculado/experimental: C 46,01/46,32; H 3,86/3,89; N 2,98/3,04.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); (p. 213)

RMN-¹H (CD₂Cl₂); (p. 214)

➤ **FORMACIÓN DE [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N^t-Bu)]₂}[MeB(C₆F₅)₃] (50)**

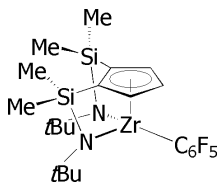


Se prepara una disolución en C₆D₆ del complejo neutro **24** (9 mg, 2,10×10⁻² mmol) sobre la que posteriormente se añade un equivalente de B(C₆F₅)₃ (11 mg, 2,10×10⁻² mmol). Se obtiene una *disolución* de color ligeramente amarillo anaranjado en la que se identifica por el espectro de RMN-¹H la especie catiónica **50**. El mantenimiento de dicha disolución a 20°C durante 24 horas conduce a la precipitación de un sólido cristalino incoloro del que es posible aislar un monocristal adecuado para la resolución de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

RMN-¹H (C₆D₆); RMN-¹³C (C₆D₆); RMN-¹⁹F (p. 213)

$RMN-^1H$ (CD_2Cl_2); (p. 214)

➤ FORMACIÓN DE $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}-\{C_6F_5\}]$ (51)



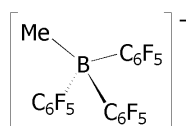
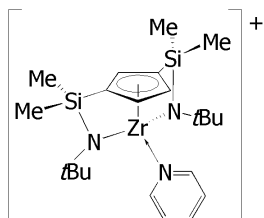
A escala de tubo de RMN- La disolución en C_6D_6 de la especie catiónica **50** (**24** (9 mg, $2,10 \times 10^{-2}$ mmol) + $B(C_6F_5)_3$ (11 mg, $2,10 \times 10^{-2}$ mmol)) se calienta a $80^\circ C$ durante 24 horas observándose por RMN una *transformación cuantitativa* de **50** en la especie pentafluorofenilo neutra

51.

A escala preparativa- Se añade tolueno (15 ml) sobre la mezcla sólida del complejo metilo **24** (0,17 g, 0,39 mmol) y $B(C_6F_5)_3$ (0,20 g, 0,39 mmol) en proporción molar 1:1. La mezcla de reacción se calienta durante 24 horas a $80^\circ C$, se lleva a sequedad y el bruto de reacción que queda se extrae con hexano (2×10 ml). Finalmente, tras filtración y eliminación del disolvente a presión reducida, se aísla en complejo pentafluorofenilo 1,2-di[dilil- η -amido]-ciclopentadienil zirconio **51** en forma de un aceite de color anaranjado. No es posible obtener un análisis elemental aceptable del complejo pentafluorofenilo ya que se encuentra impurificado con el $MeB(C_6F_5)_2$ formado, del que no fue posible su separación.

$RMN-^1H$ (C_6D_6); $RMN-^{13}C$ (C_6D_6); $RMN-^{19}F$ (p. 215)

➤ FORMACIÓN DE $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}-py]^+ [MeB(C_6F_5)_3]^-$ (52)

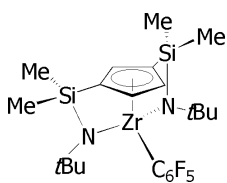


Se detecta la formación cuantitativa del aducto con piridina **52**, tras la adición a temperatura ambiente, de un exceso de dicho ligando a una disolución en C_6D_6 de la especie catiónica **49** (**20** (10 mg, $2,34 \times 10^{-2}$ mmol) + $B(C_6F_5)_3$ (12 mg,

$2,34 \times 10^{-2}$ mmol)) preparada *in situ*, tal y como se describe anteriormente. Desde un punto de vista cualitativo, la formación del aducto con piridina se pone de manifiesto por la disolución del precipitado que se forma inicialmente al preparar la especie catiónica.

$RMN-^1H$ (C_6D_6); $RMN-^{13}C$ (C_6D_6); $RMN-^{19}F$ (p. 214)

➤ FORMACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{-Bu})]_2\}\{\text{C}_6\text{F}_5\}]$ (**53**)

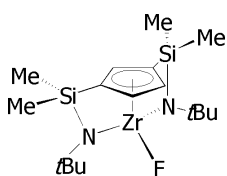


Se añade un equivalente de isocianuro, $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (3 mg, $2,34 \times 10^{-2}$), sobre una disolución de la especie catiónica **49** (**20**) (10 mg, $2,34 \times 10^{-2}$ mmol) + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (12 mg, $2,34 \times 10^{-2}$ mmol) preparada *in situ* a temperatura ambiente en C_6D_6 . Tras el tratamiento térmico a 80°C durante trece días de la mezcla de reacción indicada, se detecta la formación del complejo neutro pentafluorofenilo **53**.

Adicionalmente, se detecta la formación del complejo **53** tras el calentamiento de una disolución en C_7D_8 de la especie catiónica **49** durante tres días a 80°C .

$\text{RMN}^{-1}\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$; $\text{RMN}^{-13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$; RMN^{-19}F (p. 215)

➤ FORMACIÓN DE $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{-Bu})]_2\}\text{F}]$ (**54**)



Se añade un equivalente de trifenilfosfina ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ($2,34 \times 10^{-2}$ mmol) sobre una disolución de la especie catiónica **49** (**20**) (10 mg, $2,34 \times 10^{-2}$ mmol) + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (12 mg, $2,34 \times 10^{-2}$ mmol) en C_6D_6 . Se obtiene así una mezcla en la que se observan dos fases de las que se desecha la fase sobrenadante y sobre la fase que resta se añade nuevamente C_6D_6 . La mezcla de reacción que se obtiene, se calienta a 80°C durante 9 días proporcionando la mezcla que contiene los complejos pentafluorofenilo **53**, fluoruro **54** y el compuesto zwitteriónico $[(\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{p-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{C}_6\text{F}_4]$ **55**.

$\text{RMN}^{-1}\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$; $\text{RMN}^{-13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$; RMN^{-19}F (p. 215)

CONCLUSIONES

El trabajo presentado en esta Memoria, permite establecer como aspectos más destacables, las siguientes conclusiones:

1. Varios tipos de complejos de titanio y zirconio con los ligandos 1,3-di[sililamino]-ciclopentadienilo, 1-[sililamido]-3-[sililamino]-ciclopentadienilo, y 1,2- y 1,3-di[sililamido]-ciclopentadienilo mono-, di-, y tri-coordinados, respectivamente, se pueden aislar utilizando las distintas sales de litio del compuesto precursor bis[dimetilsilil(*tert*-butil)amino]-ciclopentadieno, $[C_5H_4[SiMe_2(NHt-Bu)]_2]$ (**1**), que resultan de procesos de desprotonación, cuyo estudio permite establecer las siguientes conclusiones.

a) La reacción de desprotonación con 1 equivalente de base (LiR) produce la desprotonación específica del hidrógeno ácido del anillo del isómero (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amino]-ciclopentadieno, para dar la sal (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amino]-ciclopentadienilo de litio $[Li\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}]$ (**2**) como único producto de reacción, que se caracteriza mediante espectroscopía de RMN- 1H y ^{13}C . La preparación de la especie **2** en presencia de TMEDA proporciona la sal de litio solvatada, $[Li\{C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}](TMEDA)$ (**2a**).

b) La reacción del precursor **1** con 2 equivalentes de base (LiR) produce la desprotonación específica de ambos grupos amino del isómero 1,1-di[silil(*tert*-butil)amino]-ciclopentadieno, que es el isómero mayoritario a baja temperatura, para dar la sal ciclopentadieno-1,1-di[silil(*tert*-butil)amido] de dilitio $[Li_2\{C_5H_4-1,1-[SiMe_2(Nt-Bu)]_2\} \cdot 2(THF)]$ (**3**). Los estudios mediante espectroscopía de RMN en disolución y mediante difracción de rayos X en estado sólido, confirman que la estructura de esta sustancia presenta los dos grupos amido formando puente entre dos átomos litio tricoordinados, en los que la tercera posición de coordinación la ocupa una molécula de THF. Este resultado permite concluir que la desprotonación no es sólo controlada por parámetros termodinámicos (pK_a), sino que juega un papel importante la estabilización termodinámica que proporciona la formación de la estructura cíclica en la sal diamido **3**.

c) La disposición estructural de esta sal dilitiada **3** dificulta la transposición sila- y proto-trópica, que no se observa a temperatura ambiente. Mediante calentamiento a 60°C y en presencia de un equivalente adicional de base, dicha transformación es lenta y permite aislar una mezcla equimolar de las sales trilitiadas de los isómeros (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo, $[Li_3\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(Nt-Bu)]_2\}]$ (**4**), y (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo, $[Li_3\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(Nt-Bu)]_2\}]$ (**5**), cuya identificación no fue posible por espectroscopía de RMN. Esta misma mezcla de especies se obtiene cuando la desprotonación total del precursor **1** se realiza por adición directa de 3 equivalentes de base (LiR).

d) La proporción de la sal trilitada del isómero (1,2)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **4** aumenta al añadir un exceso de base, demostrando que el isómero (1,3) se forma en la etapa de transposición silatrópica siguiente a la formación del isómero (1,2), que se atrapa en presencia de un exceso de base.

e) Puesto que no se puede producir transposición silatrópica alguna sobre el anillo aromático de la sal monolitiada **2**, es posible aislar la sal trilitada del isómero (1,3)-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo **5** como producto de reacción puro, mediante desprotonación de la sal monolitiada **2** con 2 equivalentes adicionales de base.

2. El estudio de las reacciones de metátesis de los tetrahaluros de titanio y zirconio permite concluir que la sal monolitiada **2** es un reactivo adecuado para aislar los complejos tricloro-(1,3)-di[silil(*tert*-butil)amino]-ciclopentadienilo de titanio y zirconio $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(NHt-Bu)]_2\}Cl_3]$ (M = Zr (**6**); Ti (**7**)) con rendimientos aceptables (86% y 70%, respectivamente). Sin embargo, es necesario evitar el tratamiento térmico de las reacciones con $TiCl_4$, ya que, favorece que el $TiCl_4$ actúe como agente desaminante, transformando enlaces Si-N en Si-Cl para dar complejos tricloro-1,3-di[clorosilil]-ciclopentadienilo $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2Cl]_2\}Cl_3]$ (M = Ti (**9**); Zr (**10**)), así como la eliminación de HCl para dar la especie dicloro-1-[silil- η -amido]-3-[sililamino]-ciclopentadienilo $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]-3-[SiMe_2(NHt-Bu)]\}Cl_2]$ (**11**).

3. El estudio de las reacciones de metátesis de los tetrahaluros de titanio y zirconio con la mezcla equimolar de sales trilitadas de los isómeros 1,2- (**4**) y 1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo (**5**) permiten concluir que el producto de reacción es una mezcla equimolar de los complejos 1,2- y 1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo, de la que es posible separar el complejo 1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienil zirconio $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}Cl]$ (**15**) con un rendimiento aceptable (40%) mientras que el correspondiente derivado de titanio (**13**), caracterizado por espectroscopía de RMN y por métodos de difracción de rayos X, se obtiene con un rendimiento demasiado bajo (7%), que impide realizar posteriores estudios de su reactividad. La misma mezcla de isómeros, pero de especies alquiladas, resulta de la aplicación de reacciones análogas en presencia de un exceso de alquilo de litio.

El estudio de las reacciones de metátesis de los tetrahaluros de titanio y zirconio con el isómero 1,3 de la sal trilitada di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo (**5**) únicamente proporciona buenos resultados en la obtención del complejo 1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienil zirconio $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}Cl]$ (**16**) con un rendimiento aceptable (50%). El complejo 1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienil titanio $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-$

$[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\text{Cl}$ (**14**) no puede obtenerse a partir de la reacción de metátesis entre el compuesto **5** y TiCl_4 . Sin embargo, la transformación del enlace M-Me, del complejo metilo-1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo (**17**), en M-Cl, empleando ClCPh_3 como reactivo halodesmetilante resultó ser un método adecuado para la síntesis de **14**.

4. Los estudios realizados para abordar la síntesis de los complejos alquilo con el ligando 1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo permiten establecer las siguientes conclusiones:

a) Un método apropiado para obtener especies alquilo-1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo de titanio y zirconio $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\text{R}]$ (M = Ti, R = Me (**17**), Bz (**18**), CH_2SiMe_3 (**19**); M = Zr, Me (**20**), Bz (**21**), es el basado en la reacción de metátesis de los derivados tricloro monociclopentadienilo de titanio **7** y zirconio **6**, con el correspondiente derivado magnesiano, para producir la alquilación total, que transcurre con desprotonación de ambos grupos sililamino.

b) La alquilación del complejo monocloruro de zirconio **16** previamente aislado, utilizando distintos derivados magnesianos como agentes alquilantes, es el método más versátil para aislar en condiciones suaves y con buenos rendimientos diversos complejos alquilo-1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\text{R}]$ con grupos R exentos de $\text{H}\beta$ (R = Me (**20**) y Bz (**21**)) o que poseen $\text{H}\beta$ (R = Et (**22**), n-Pr (**23**))

c) Este mismo método se puede aplicar de forma directa añadiendo 1 equivalente adicional de agente básico (MeLi) respecto de los 2 equivalentes que se necesitan para producir la desprotonación total de la sal monolitiada **2**, y tratando posteriormente dicha mezcla de reacción con el tetrahaluro ZrCl_4 . De este modo, se genera *in situ* el complejo monocloruro **16**, que manteniendo la sustitución 1,3-disililo que presenta la sal litiada **2** de partida, resulta ser finalmente alquilado.

5. Los estudios realizados para abordar la síntesis de complejos alquilo con el ligando 1,2-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienilo permiten establecer las siguientes conclusiones:

a) La alquilación del complejo monocloruro de zirconio **15** previamente aislado, utilizando distintos derivados magnesianos como agentes alquilantes, es el método más versátil para aislar en condiciones suaves y con buenos rendimientos diversos complejos alquilo-1,3-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\text{R}]$ con grupos R exentos de $\text{H}\beta$ (R = Me (**20**) y Bz (**21**)), o que poseen $\text{H}\beta$ (R = Et (**22**), n-Pr (**23**)).

b) Este mismo método se puede aplicar de forma directa añadiendo 1 equivalente adicional de agente básico (MeLi) respecto de los 3 equivalentes que se necesitan para producir la desprotonación total del precursor neutro **1**, y tratando posteriormente dicha mezcla de reacción con el tetrahaluro $ZrCl_4$. De este modo, se genera *in situ* el complejo monocloruro **15** que, finalmente, resulta ser alquilado.

6. El estudio estructural mediante RMN- 1H y ^{13}C confirma la estructura de todas las sustancias, cloro o alquilo, aisladas e identificadas. Los dos parámetros que permiten avalar una sustitución (1,2) o (1,3) del anillo ciclopentadienilo son, la *constante de acoplamiento* aparente J_{H-H} observada en el sistema doblete-triplete de los protones del anillo ($^4J_{H-H} = 2$ Hz en complejos (1,3) y $^3J_{H-H} = 2,9$ Hz en complejos (1,2)), y la *diferencia de desplazamiento* químico calculada entre dichas resonancias doblete y triplete, que, adicionalmente, se ha observado ser sensible a la naturaleza alifática o aromática del ligando alquilo coordinado al metal. En complejos que presentan un ligando cloro o alquilo de naturaleza alifática la mayor diferencia de desplazamiento químico entre las resonancias doblete y triplete se observa en los sistemas (1,2) ($\Delta\delta = 0,3-0,4$), mientras que en los complejos que presentan un ligando alquilo de naturaleza aromática la mayor diferencia de desplazamiento químico se observa en el sistema (1,3) ($\Delta\delta = 0,4$).

7. El estudio estructural mediante difracción de rayos X de los complejos di[silil(*terc*-butil)amido]ciclopentadienilo, permite establecer como aspecto a destacar, que la sustitución (1,2) del anillo ciclopentadienilo determina una desviación de la coordinación próxima a la ideal (coordinación η^5) observada en los sistemas (1,3)-disustituidos.

8. La reactividad del complejo metil-1,3-di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienil titanio **17** en reacciones de inserción de isocianuro confirma las siguientes conclusiones:

a) La reacción con $CN(2,6-Me_2C_6H_3)$ se induce por tratamiento térmico de la disolución en tolueno, y transcurre a través de la formación del complejo metil- η^2 -iminoacilo **28**, que finalmente se transforma en el compuesto 2,5-diazatitanaciclopenteno $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]-3-[SiMe_2(N^t-Bu-C[\eta^1-NAr]=CMe[\eta^1-NAr])]\}\}]$ (**30**), resultado del acoplamiento C=C de dos fragmentos iminoacilo e iminocarbamoilo. Esta transformación es total cuando se emplea un exceso de isocianuro y se mantiene la disolución durante 4 días a 80°C.

Este comportamiento muestra que la primera inserción se produce en el enlace Ti-Me más reactivo, que presenta una menor energía de enlace, mientras que la segunda inserción afecta a uno de los grupos amido Ti-N, de mayor energía de enlace, y conduce

inicialmente al producto cinético iminoacilo-iminocarbamoilo, que experimenta finalmente la reacción de acoplamiento, para dar el sistema cíclico de cinco eslabones, que es el producto termodinámico más favorable de esta transformación.

b) La inserción de CN \acute{t} -Bu en el enlace Ti-Me no se produce, ya que, a pesar de su mayor capacidad dadora, presenta un mayor requerimiento estérico.

c) El estudio estructural mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X confirman la naturaleza diazatitanaciclopenteno del complejo **30**, y permite destacar, que en estado sólido, el ligando 1,4-diaza-2-buteno presenta una disposición prono, inusual en sistemas análogos, que se encuentra forzada por uno de los sustituyentes sililamido del anillo ciclopentadienilo.

9. La reactividad del complejo metil-1,3-di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio **20** en reacciones de inserción de isocianuro confirma las siguientes conclusiones:

a) La inserción de isocianuros en el enlace Zr-Me se produce en condiciones más suaves que en el enlace Ti-Me, a pesar de que este último es un enlace termodinámicamente menos estable. La inserción de CN(2,6-Me₂C₆H₃) se produce a temperatura ambiente, mientras que la inserción de CN \acute{t} -Bu exige un tratamiento térmico a 50°C durante 12 horas, lo que pone de manifiesto el mayor requerimiento estérico del ligando CN \acute{t} -Bu. En ambos casos, se consigue una transformación cuantitativa en los complejos (metil- η^2 -iminoacil)-1,3-di[silil(*terc*-butil)amido]-ciclopentadienilo [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η^1 -N \acute{t} -Bu)]₂}{ η^2 -CMe[=NR]}]} R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**31**), \acute{t} -Bu (**35**).

La estructura cristalina del complejo iminoacilo **31** muestra que el ligando iminoacilo se dispone situando el átomo de carbono *ipso* en una posición pseudoaxial, y el átomo de nitrógeno, coordinado al metal ocupando una posición próxima al anillo ciclopentadienilo, de modo, que el sistema de enlace Zr-C(Me)=N se encuentra contenido en el plano de simetría de la molécula. Los resultados del estudio NOESy realizado para los complejos **31** y **35** indican, que en disolución, el ligando iminoacilo adopta una disposición única siendo análoga a la descrita para el derivado **31** en estado sólido.

b) Mediante tratamiento térmico, los citados complejos η^2 -iminoacilo, participan en reacciones posteriores de inserción de CN(2,6-Me₂C₆H₃), que conducen a la formación de especies (imino)iminoacilo [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η^1 -N \acute{t} -Bu)]₂}{ η^2 -C[=NAr]-CMe[=NAr]}]}] **34**, iminoacilo-iminocarbamoilo [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η^1 -N \acute{t} -Bu)]}[SiMe₂(η^1 -C[N \acute{t} -Bu]=NR)]}{ η^2 -CMe[=NR]}]} R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**32**) y R = \acute{t} -Bu **36**, e (imino)iminoacilo-iminocarbamoilo [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η^1 -N \acute{t} -Bu)]}[SiMe₂(η^1 -C[N \acute{t} -Bu]=NR)]}{ η^2 -C[=NR]-CMe[=NR]}]} R = 2,6-Me₂C₆H₃ **33**. La formación de los complejos **32**, **33** y **34** se pudo demostrar mediante aplicación de técnicas de espectroscopía de RMN, al no ser posible observar ninguno de ellos como especie única.

c) El estudio de la estabilidad termodinámica del derivado iminoacilo-iminocarbamilo **36** conduce a la identificación de la especie η^2 -iminoacilo asimétrica $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}[2,6\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3])]\}\{\eta^2\text{-CMe[=N}t\text{-Bu]}\}]$ **37**.

10. Los estudios relacionados con la reactividad que presenta el complejo metil-1,2-di[silil(*tert*-butil)amido]-ciclopentadienil zirconio **24** en reacciones de inserción de isocianuro ofrecen resultados que avalan las siguientes conclusiones:

a) La inserción tanto de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ como de $\text{CN}t\text{-Bu}$ en el enlace Zr-Me se produce a temperatura ambiente, y conduce de forma cuantitativa a la complejos (metil- η^2 -iminoacilo)-1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}[t\text{-Bu}])]\}_2\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}]$ R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**38**), *t*-Bu (**40**). Este comportamiento demuestra que el complejo 1,2-disililado presenta un impedimento estérico menor que el observado para el complejo con el anillo 1,3-disililado.

b) Mediante tratamiento térmico, el complejo iminoacilo **38** experimenta una reacción de inserción adicional de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ que conduce al complejo (imino)iminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}_2\{\eta^2\text{-C[=NAr]-CMe[=NAr]}\}]$ **39**. A su vez, el complejo iminoacilo **40** experimenta reacciones de inserción adicionales de $\text{CN}t\text{-Bu}$, que conducen a las especies (imino)iminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}_2\{\eta^2\text{-CR}_1\text{[=N}t\text{-Bu]}\}]$ **41** R₁ = -CMe[=N*t*-Bu] y (diimino)iminoacilo **42** R₁ = -C[=N*t*-Bu]-CMe[=N*t*-Bu], o a la mezcla de complejos zirconociclopenteno-1-[silil- η -amido]-2-[silil(*tert*-butil)amino]-ciclopentadienilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\}_2\text{L}]$ **43** L = $\{\eta^1\text{-N}t\text{-Bu}[C(-\text{CH}_2\text{-C[=N}t\text{-Bu])=C(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}$ y **44** L = $\{\eta^1\text{-N}t\text{-Bu}[C(-\text{C[=N}t\text{-Bu]-CH}_2)=C(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}$, y de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ que proporciona el complejo (diimino)iminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}_2\{\eta^2\text{-C[=NAr]-C[=NAr]-CMe[=N}t\text{-Bu]}\}]$ **46**, siendo, en este caso, identificado como intermedio de reacción, el complejo (imino)iminoacilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}_2\{\eta^2\text{-C[=NAr]-CMe[=N}t\text{-Bu]}\}]$ **45**.

c) Los estudios estructurales mediante espectroscopía de RMN muestran que todas los complejos η^2 -iminoacilo e (imino)iminoacilo presentan una simetría C_s, que se mantiene en el complejo de triple inserción **46** resultado de la inserción por etapas de una molécula de $\text{CN}t\text{-Bu}$ y dos de $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, pero no en el complejo (diimino)iminoacilo **42** resultado de la inserción secuencial de tres moléculas de $\text{CN}t\text{-Bu}$.

11. Si se compara la reactividad señalada en los tres apartados anteriores **8-10** se puede concluir que el complejo metilo-1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de titanio **17** es menos reactivo que cualquiera de los derivados de zirconio **20** y **24**, que presentan menor impedimento estérico, siendo el complejo metilo-1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de

zirconio el que presenta una mayor reactividad, asociada al carácter más abierto de su esfera de coordinación.

La primera inserción de isocianuro tiene lugar siempre en el enlace M-Me (M = Ti, Zr), independientemente del ligando 1,2- ó 1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo coordinado al metal, mientras que las inserciones adicionales se producen en el enlace M-N (M = Ti, Zr) cuando se trata del complejo 1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo, o en el enlace Zr-Me cuando el isómero del ligando coordinado al metal es el 1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo, ya que presenta una esfera de coordinación con menor impedimento estérico que favorece la accesibilidad al centro metálico.

La mayor reactividad del complejo metilo-1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de zirconio **24** se confirma por ser el único de los complejos metilo que reacciona con benzofenona para ser transformado de forma inmediata y cuantitativa en el complejo alcoxo-1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^1\text{-OC(Ph)}_2\text{Me}\}]$ **47**. Sin embargo, los derivados 1,3-disililados de titanio **17** y zirconio **20** permanecen inalterados.

12. El tratamiento de los complejos metilo-di-[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de titanio **17** y zirconio **20** y **24** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ produce la eliminación del grupo metilo sin que se vean alterados los puentes sililamido, y conduce a la formación de los compuestos iónicos $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}\text{][BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (M = Ti (**48**), Zr (**49**)) y $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\}\text{][BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**50**), en los que catión y anión se encuentran asociados a través de una interacción de par iónico, en la que el grupo metilo disociado forma un puente asimétrico entre el centro metálico (titanio ó zirconio) y el átomo de boro. La estructura de estas sustancias queda confirmada mediante estudios de espectroscopía de RMN en disolución y de difracción de rayos X en estado sólido.

13. El complejo catiónico 1,2-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de zirconio **50** es más reactivo y en disolución en C_6D_6 se descompone lentamente a temperatura ambiente produciendo la desactivación de la especie catiónica, mediante transferencia al centro metálico de un grupo C_6F_5 . Se consigue una transformación cuantitativa en la el complejo neutro pentafluorofenilo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\text{C}_6\text{F}_5\}]$ (**51**) mediante un tratamiento térmico a 80°C y, adicionalmente se observa, que es facilitada por la presencia de ligandos dadores tales como $\text{CN}(\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

El complejo catiónico 1,3-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de zirconio **49** permanece inalterado cuando su disolución en C_6D_6 se calienta a 80°C, aunque experimenta la misma desactivación con transferencia de C_6F_5 que conduce al complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}$

$[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\{\text{C}_6\text{F}_5\}$ **53**, cuando su disolución en C_7D_8 se calienta a 80°C , o cuando su disolución en C_6D_6 mediante el mismo tratamiento térmico (80°C) se trata con $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Sin embargo, cuando la disolución en C_6D_6 se trata con $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, la especie catiónica **49** experimenta un proceso de desactivación diferente que conduce al complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,2\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_2\text{F}]$ **54**, y consiste en la transferencia directa de fluoruro que libera el anión $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_4)]^-$ a través del ataque nucleófilo de la fosfina al C_{para} de uno de los grupos C_6F_5 , como queda confirmado en el estudio estructural por difracción de rayos X de la especie zwitteriónica $[1\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{-}4\text{-}[\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{-}[\text{C}_6\text{F}_4]]$ **55**.

Sin embargo, la presencia de piridina en el medio de reacción en el que se genera *in situ* la especie catiónica **49**, conduce a temperatura ambiente a la formación del complejo $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_2\{\text{NC}_5\text{H}_5\}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**52**), en el que el anión metilborato ha sido desplazado de la vacante de coordinación del centro metálico que ocupaba inicialmente, y sustituido por la piridina sin que se produzca alteración alguna del carácter catiónico ni modificación del anión metilborato.

14. Es posible detectar la formación de las especies catiónicas **48**, **49** y **50** en CD_2Cl_2 . Sin embargo, no son estables y finalmente experimentan la desactivación con transferencia de cloruro. Dicha transformación, mediante solvatación previa de los cationes, tiene lugar con mayor dificultad en la especie de titanio, siendo necesario un tratamiento térmico durante 6 días a 80°C , mientras que las especies catiónicas de zirconio se transforman cuantitativamente en los correspondientes complejos cloruro **15** y **16**, transcurridos 2 días a 60°C .

APÉNDICE **1**:
EXPERIMENTOS **A**DICIONALES DE **R**MN

A- Experimentos de RMN que permiten realizar la asignación completa de las señales y resonancias observadas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C de los complejos 30 y 37, así como confirmar la estructura propuesta tanto para el complejo 41, como para la mezcla de diastereoisómeros 43 y 44

A1. Complejo 2,5-diazatitanaciclopenteno de titanio 30

A1-a. EXPERIMENTO 1: NOESy

En la Tabla 1 se muestra el núcleo irradiado y aquellos núcleos sobre los que dicha irradiación ejerce un efecto NOESy. En la Figura 1 se ilustra la asignación realizada a partir de la interpretación del resultado obtenido en cada una de las irradiaciones.

Núcleo irradiado	Núcleo sobre el que ejerce un efecto NOE
δ 0,43 Grupo metilo unido a silicio	δ 0,53 (Grupo metilo unido a silicio) δ 0,99 (<i>t</i> -Bu) δ 1,85 (Me insertado) δ 5,92 (H de Cp)
δ 0,53 Grupo metilo unido a silicio	δ 0,43 (Grupo metilo unido a silicio) δ 0,99 (<i>t</i> -Bu) δ 2,71 (Me ₂ C ₆ H ₃) δ 7,01 (H de Cp)
δ 0,65 Grupo metilo unido a silicio	δ 0,84 (<i>t</i> -Bu) δ 2,69 δ 2,71 (Me ₂ C ₆ H ₃) δ 6,83 δ 7,01 (H de Cp)
δ 0,84 <i>t</i> -Bu	δ 0,65 (Grupos metilo unidos a silicio) δ 2,05 δ 2,69 (Me ₂ C ₆ H ₃)
δ 0,99 <i>t</i> -Bu	δ 0,43 δ 0,53 (Grupos metilo unidos a silicio) δ 1,85 (Me insertado) δ 2,05 δ 2,41 (Me ₂ C ₆ H ₃)

Tabla 1. Efecto NOE que ejercen los grupos metilo unidos a silicio y los grupos *t*-Bu.

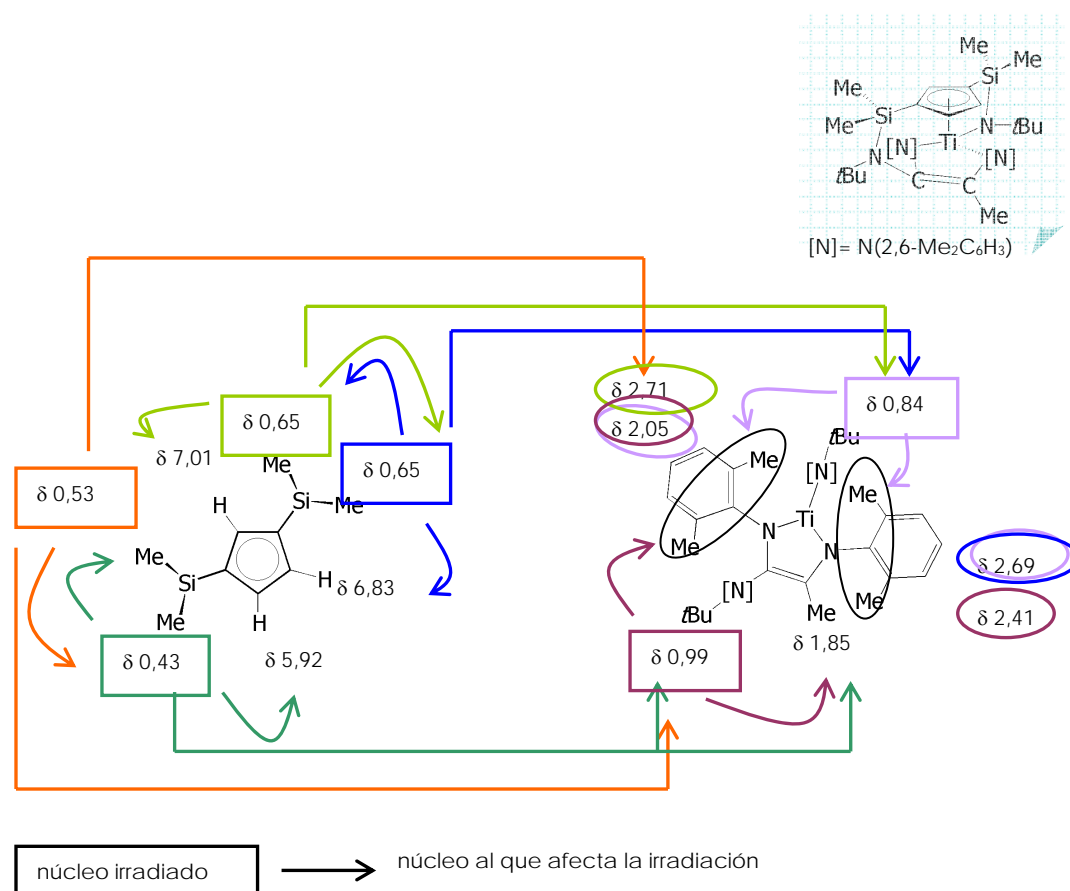


Figura 1. Asignación del sistema de señales de RMN-¹H.

A1-b. EXPERIMENTO 2: TOCSy

La correlación de las resonancias, debidas a los protones de anillo aromático de cada uno de los fragmentos "Me₂C₆H₃", así como de las resonancias debidas a los protones del anillo ciclopentadienilo, se realiza a partir de los espectros TOCSy que se recogen en la Figura 2.

La asignación de los desplazamientos correspondientes a los protones del anillo fenilo que ocupan una posición *meta* o *para*, respectivamente, se realizan en base a la multiplicidad y a la integración observada para cada una de las señales. Así, la señal que aparece como triplete, y que integra para un protón, se corresponde con la debida al protón que ocupa una posición relativa *para* por acoplamiento con los otros dos protones *meta* del anillo, que a su vez, aparecen como un doblete, que integra para dos protones, lo que pone de manifiesto su equivalencia magnética como consecuencia del giro libre en torno al enlace C-N.

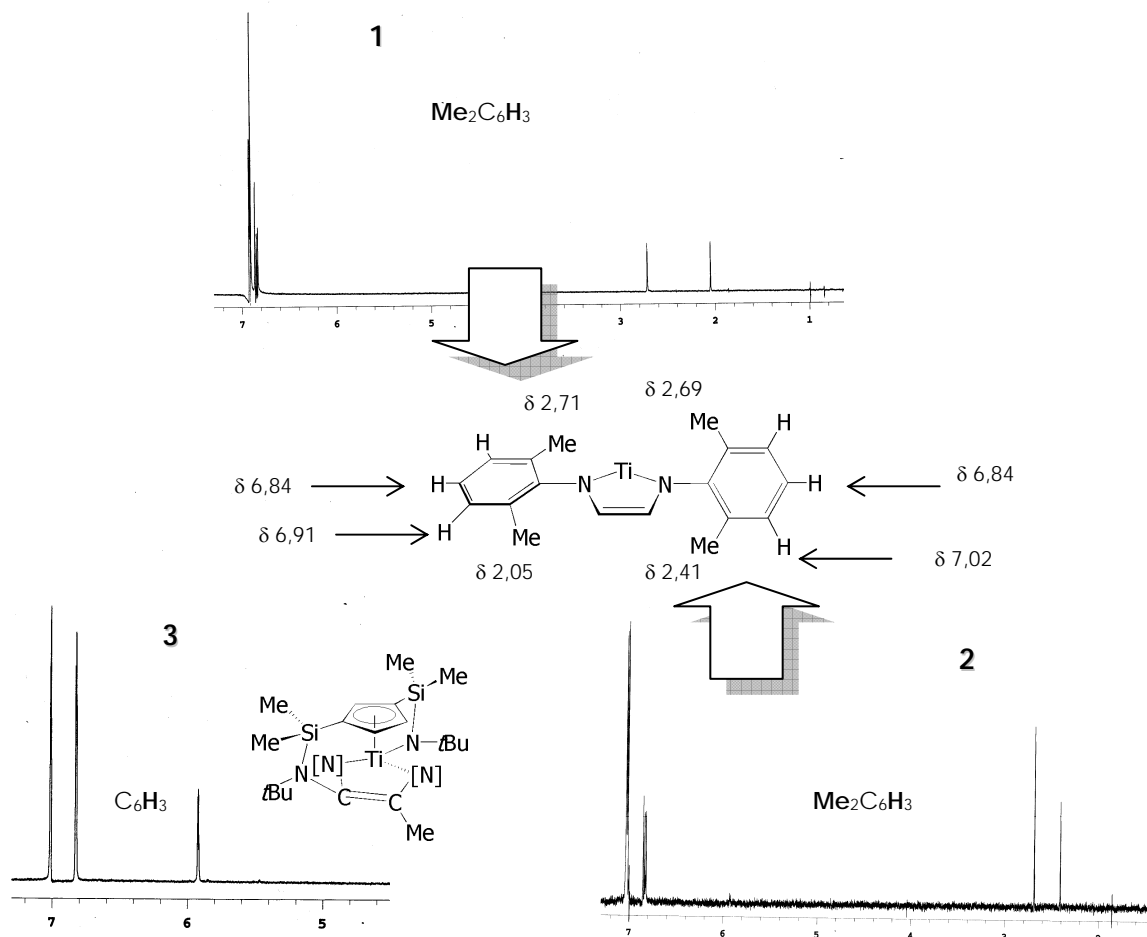


Figura 2. Asignaciones de δ , correspondientes a los protones del resto aromático "C₆H₃", realizadas a partir de los espectros TOCSy.

Adicionalmente y de forma indirecta, estos espectros permiten asignar la señal que aparece a δ 1,85 como la que corresponde al metilo que emigra en la etapa de inserción del primer equivalente de isocianuro.

A1-c. EXPERIMENTO 3: g-HMQC

El experimento bidimensional g-HMQC permite realizar las asignaciones por acoplamiento directo ¹H/¹³C, a partir de los picos cruzados que se observan en el espectro correspondiente. Dichas asignaciones se recogen en la *Tabla 2*.

^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
0,43	7,0	0,53	4,0	0,65	1,7; 2,9	0,85	33,6	0,99	31,9
1,85	20,7	2,05	19,3	2,41	21,8	2,69	23,9	2,71	24,3
5,92(*)	119,7(*)	6,83(*)	122,2(*)	7,01(*)	123,5(*)	6,84	124,4	6,91	127,3
6,84	128,6	7,02	130,9						

Tabla 2. Correlación directa $^1\text{H}/^{13}\text{C}$. Correlaciones $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ del anillo ciclopentadienilo(*).

A1-d. EXPERIMENTO 4: g-HMBC

El espectro bidimensional g-HMBC (Figura 3) permite observar los acoplamientos a larga distancia, pudiendo asignar las resonancias correspondientes a átomos de *Cipso* del sistema de enlace $-\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{N}-$ del ligando diazatanaciclopenteno (δ 111,8 y 128,1), de los fragmentos " $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ " (δ 55,2 y 59,2), de los sustituyentes *t*-Bu (δ 55,2 y 59,2) y del anillo ciclopentadienilo disustituido.

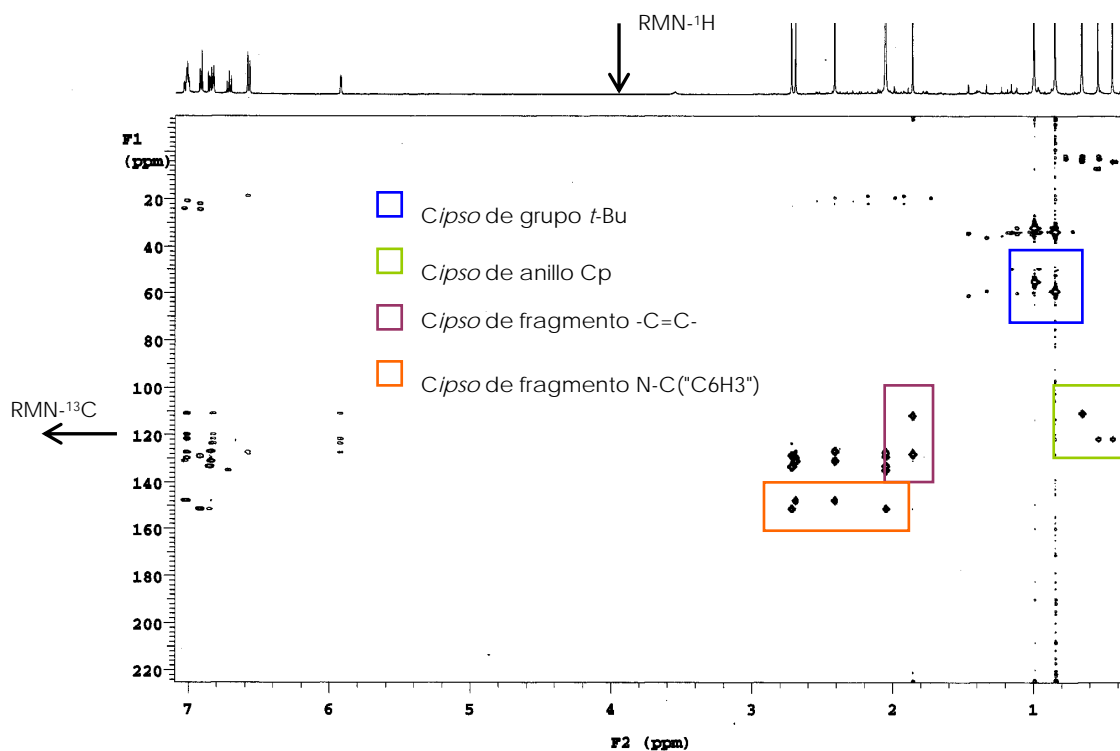


Figura 3. Espectro bidimensional g-HMBC. Los recuadros de colores señalan los picos cruzados que proporcionan las asignaciones más significativas, y que corresponden a los átomos de *Cipso* de grupo *t*-Bu del anillo ciclopentadienilo y de los fragmentos $-\text{C}=\text{C}-$ y $\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$.

Las asignaciones mencionadas, realizadas a partir del espectro g-HMBC se muestran en la Figura 4.

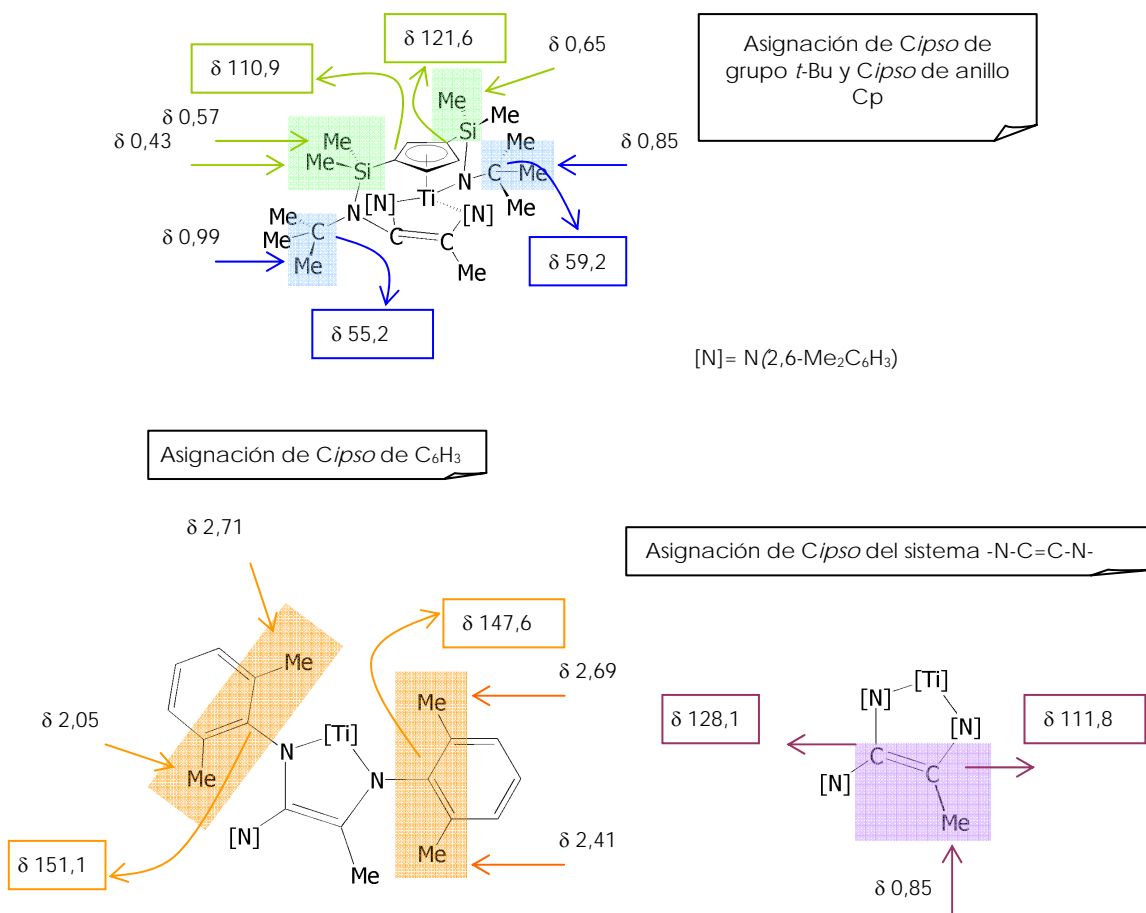


Figura 4. Representación de los picos cruzados más significativos, que se observan en el espectro anterior g-HMBC.

A2. Complejo iminoacilo di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de zirconio 37.

A2-a. EXPERIMENTO 1: NOESy.

Permite asignar algunas señales, así como establecer la disposición adoptada tanto por el ligando iminoacilo, como por el fragmento 2,6-dimetilfenilimido puente a silicio y zirconio.

Los resultados de las irradiaciones realizadas en el experimento NOESy, se muestran en la tabla 3. En ella se indica tanto el núcleo irradiado, como los núcleos sobre los que cada

una de las irradiaciones ejerce un efecto NOE. En la Figura 5 se representan las asignaciones realizadas en base a la interpretación de los resultados obtenidos, indicando el núcleo irradiado con un recuadro, y señalando los núcleos afectados por la irradiación con una flecha.

Núcleo irradiado	Núcleo sobre el que ejerce un efecto NOE
δ 0,70 Grupo metilo unido a silicio	δ 0,45 (Grupo metilo unido a silicio) δ 0,97 (<i>t</i> -Bu de puente sililamido) δ 7,44 (H de Cp)
δ 0,97 Grupo <i>t</i> Bu de puente sililamido	δ 0,45 δ 0,70 (Grupos metilo unido a silicio) δ 2,01 (Me insertado) δ 2,37 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
δ 2,01 Grupo metilo que emigra	δ 0,97 (<i>t</i> -Bu de puente sililamido) δ 1,04 (<i>t</i> -Bu de ligando iminoacilo) δ 1,70 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
δ 6,66 H de Cp	δ 0,33 (Grupo metilo unido a silicio) δ 1,04 (<i>t</i> -Bu de ligando iminoacilo)
δ 6,77 H de Cp	δ 0,45 (Grupo metilo unido a silicio) δ 1,04 (<i>t</i> -Bu de ligando iminoacilo)
δ 7,44 H de Cp	δ 0,45 δ 0,70 (Grupos metilo unido a silicio) δ 2,37 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)

Tabla 3. Experimento NOESY.

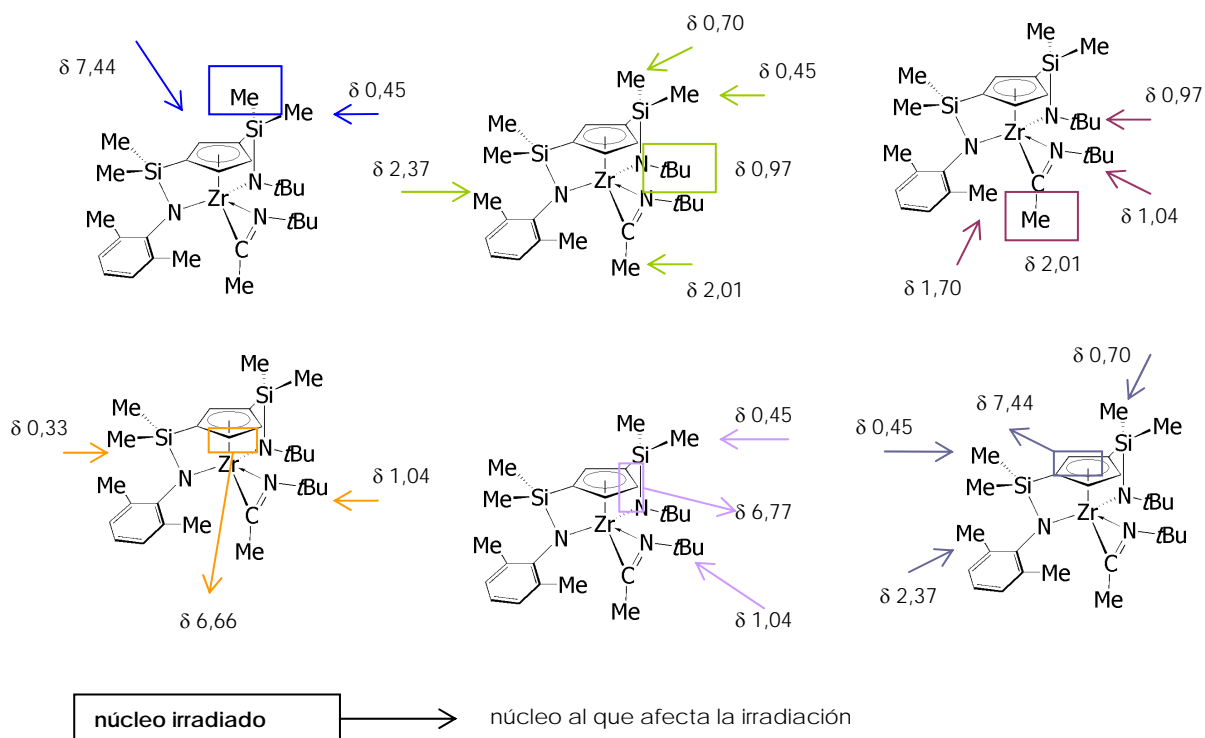


Figura 5. Asignaciones realizadas en base a los resultados obtenidos del experimento NOESY.

Este experimento proporciona información suficiente para poder determinar tanto la disposición que adopta el anillo aromático del ligando fenilimido puente a silicio y zirconio, como la orientación del ligando iminoacilo en su coordinación al centro metálico. El giro alrededor del enlace C-N del fragmento N(2,6-Me₂C₆H₃) parece encontrarse impedido obligando al anillo fenilo a disponerse de modo que cada grupo metilo presenta un entorno magnéticamente diferente. A su vez, el ligando iminoacilo, al igual que en los derivados **31** y **35**, se dispone orientando el átomo de N hacia el anillo ciclopentadienilo y el átomo de *Cipso* en una posición próxima a la axial, Figura 6.

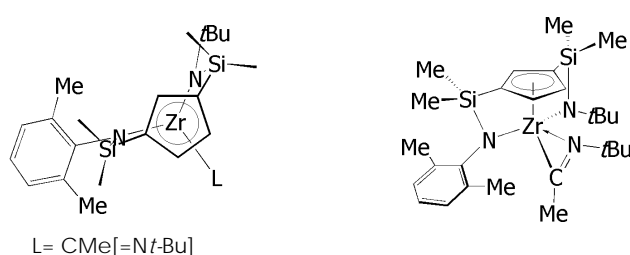


Figura 6. Disposición adoptada por el ligando dimetilfenilimido (izda.) e iminoacilo (dcha).

A2-b. EXPERIMENTO 2: g-HMQC

Permite establecer la asignación ¹H/¹³C por acoplamiento directo (o acoplamiento a corta distancia). En la tabla 4 se recogen las correlaciones directas ¹H/¹³C que se observan en forma de picos cruzados en el espectro bidimensional g-HMQC.

¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
0,33	1,2	0,45	2,0	0,45	2,2	0,70	5,2	0,97	35,1
1,04	29,8	1,70	20,0	2,01	22,2	2,37	21,5	6,62	117,4
6,77	117,2	6,85	120,8	7,02	127,9	7,12	128,2	7,43	133,8

Tabla 4. Asignación por acoplamiento directo. Correlación ¹H/¹³C.

A2-c. EXPERIMENTO 3: g-HMBC

El experimento g-HMBC, Figura 7, en el que se observan los acoplamientos a larga distancia, permite asignar de forma inequívoca las resonancias debidas a los átomos de *Cipso* de anillo ciclopentadienilo, del fragmento *terc*-butiliminoacilo, y de los fragmentos 2,6-dimetilfenilimido y *terc*-butilimido, Figura 8.

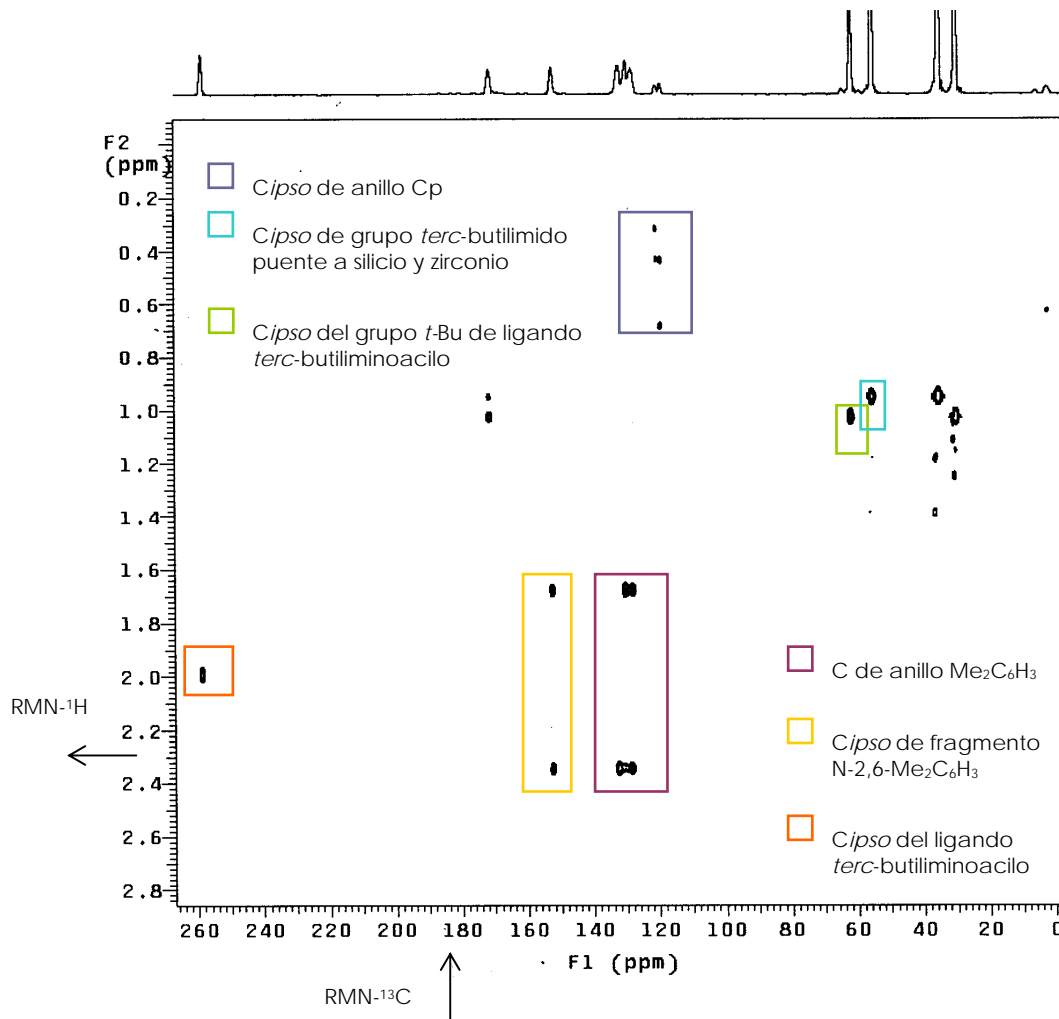


Figura 7. Espectro bidimensional g-HMBC. RMN-¹³C(eje x) vs RMN-¹H(eje y).

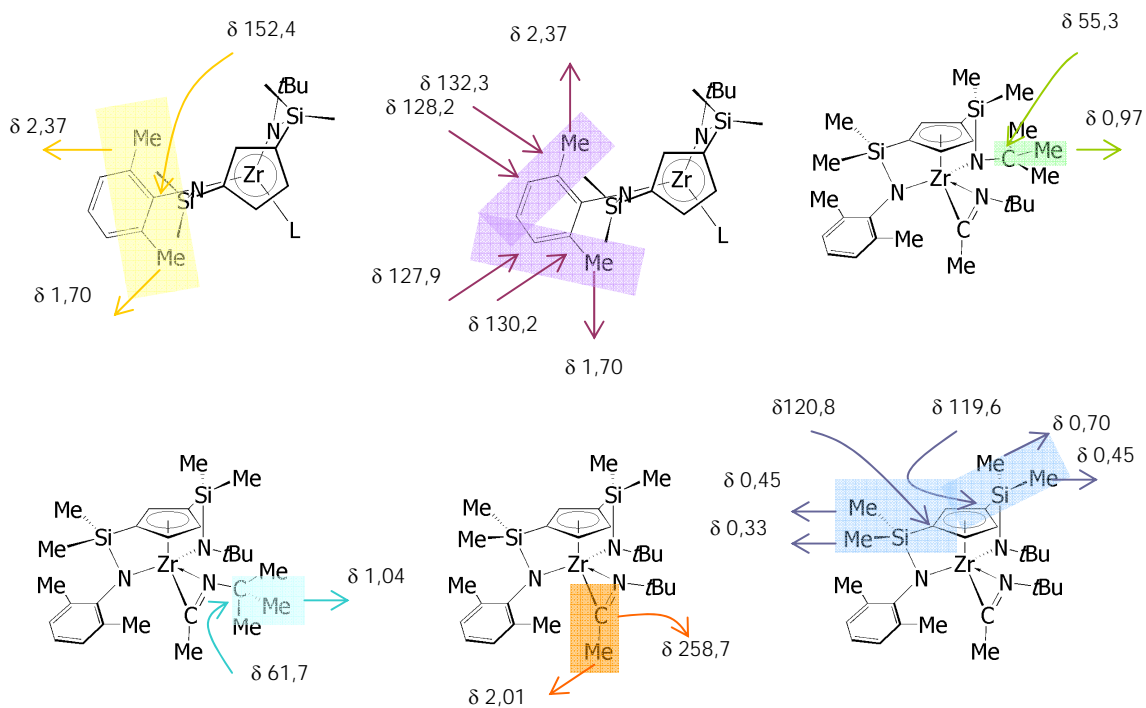


Figura 8. Asignaciones realizadas por g-HMBC. Las del ligando iminoacilo resultan ser las más significativas

A3. Complejo (di-imino)iminoacilo-1,2-di-[silil-η-amido]-ciclopentadienilo de zirconio
42

Experimentos bidimensionales de resonancia magnética nuclear, que tienen como propósito apoyar la propuesta estructural en la que el ligando diimino-iminoacilo se coordina de modo que genera un entorno de pirámide de base cuadrada en el centro metálico.

A3-a. Experimento 1: g-HMQC

En la tabla 5 se recogen las correlaciones directas $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ que es posible establecer a partir de los picos cruzados observados en el espectro g-HMQC.

^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
0,68	6,0	0,72	6,2	0,79	3,9	0,82	4,9	1,11	30,1
1,24	34,7	1,25	30,9	1,35	36,2	1,36	29,3	2,24	19,2
6,53	124,5	6,68	128,2	7,01	125,3				

Tabla 5. Correlaciones directas $^1\text{H}/^{13}\text{C}$.

A3-b. Experimento 2: g-HMBC

El experimento g-HMBC proporciona la correlación $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ por acoplamiento a larga distancia, y permite asignar las resonancias correspondientes a los átomos de *Cipso* de cada uno de los sustituyentes *t*-Bu, ya sea de puente sililamido ó de fragmento imino (tercera columna de la tabla 6). Adicionalmente permite la asignación de las resonancias que aparecen en el espectro de RMN- ^{13}C debidas a los átomos de *Cipso* de fragmento imino, Figura 9.

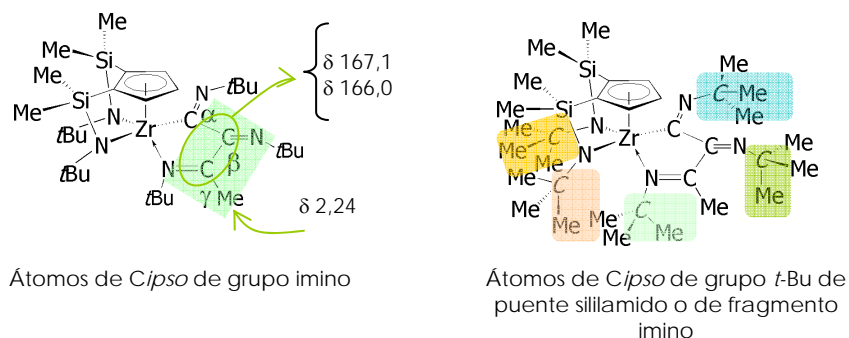


Figura 9. Correlaciones que pueden establecerse en base al espectro bidimensional g-HMBC.

$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	$\Delta[\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$
1,11	30,1	56,1	26
1,24	34,7	55,3	20,6
1,25	30,9	55,8	24,9
1,35	36,2	56,1	19,9
1,36	29,3	65,3	36

Tabla 6. Asignación de las resonancias correspondientes a los átomos de *Cipso* de cada uno de los sustituyentes *t*-Bu. Los tres desplazamientos que aparecen en negrita se corresponden con los debidos a los grupos *t*-Bu del ligando diimino-iminoacilo, mientras que los otros dos se corresponden con la asignación de las señales y resonancias (^1H y ^{13}C) debidas a los grupos *t*-Bu de los puentes sililamido.

Aunque dicho experimento permite correlacionar la señal en RMN- ^1H con la resonancia en RMN- ^{13}C del protón de grupo metilo con el átomo de *Cipso* para cada uno de los grupos *t*-Bu, no es posible asignar de forma inequívoca las señales que corresponden a cada uno de ellos en concreto. Del mismo modo, aunque permite asignar las resonancias que aparecen en el espectro de RMN- ^{13}C a δ 167,1 y 166,0, a los átomos de *Cipso* de los fragmentos imino, no permite asignar de forma inequívoca qué resonancia corresponde a cada uno de ellos.

A4. Mezcla de complejos diastereoisómeros zirconaciclopenteno [silil- η -amido]-ciclopentadienilo **43** y **44**.

Experimentos de resonancia magnética nuclear, bidimensionales y NOEsy que tienen como propósito avalar la propuesta estructural de la mezcla de complejos **43** y **44**.

A4-a. EXPERIMENTO 1: g-HMQC.

El espectro g-HMQC en el que se observan picos cruzados $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ por acoplamiento directo, permite realizar las correlaciones que se recogen en la **Tabla 7**. La asignación directa $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de las resonancias debidas a los grupos metilo unidos a silicio y a los grupos *t*-Bu de los sustituyentes sililamino y sililamido, se ve dificultada por el elevado número de señales que aparecen en la región de campo alto, de ahí que no se encuentren recogidas en dicha tabla.

Complejo 43									
^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
113,5	5,35	121,9	6,78	124,2	6,19	2,92	43,5	3,59	43,5
Complejo 44									
^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
113,6	5,70	122,3	7,05	123,3	5,99	2,92	43,5	3,64	43,5

Tabla 7. Correlación por acoplamiento directo $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ observada en el espectro g-HMQC.

A4-b. EXPERIMENTO 2: g-HMBC

El experimento g-HMBC permite avalar la formación del ligando bicíclico en el que condensan dos ciclos, uno de cinco y otro de cuatro eslabones.

Los tres picos cruzados ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) que se observan para cada una de las señales debidas a los protones diastereotópicos características de los grupos metileno (^1H), Figura 10, indican que al átomo de carbono de dicho grupo metileno se unen tres átomos de carbono cuaternarios (la naturaleza de átomo de C cuaternario se encuentra avalada por el hecho de que en el espectro g-HMQC no se observan picos cruzados a los valores de desplazamiento químico correspondientes de RMN- ^{13}C). Esta observación experimental avala la propuesta de formación del ciclo de cuatro eslabones.

Dicho experimento no permite asignar a cada uno de los diastereoisómeros las resonancias debidas a los átomos de *C/psa* del ciclo de cuatro eslabones, como consecuencia de que, tanto las señales correspondientes a los protones diastereotópicos del grupo metileno, en RMN- ^1H , así como las resonancias de dicho sistema cíclico, en RMN- ^{13}C , se encuentran a valores de desplazamiento químico próximos, Figura 10.

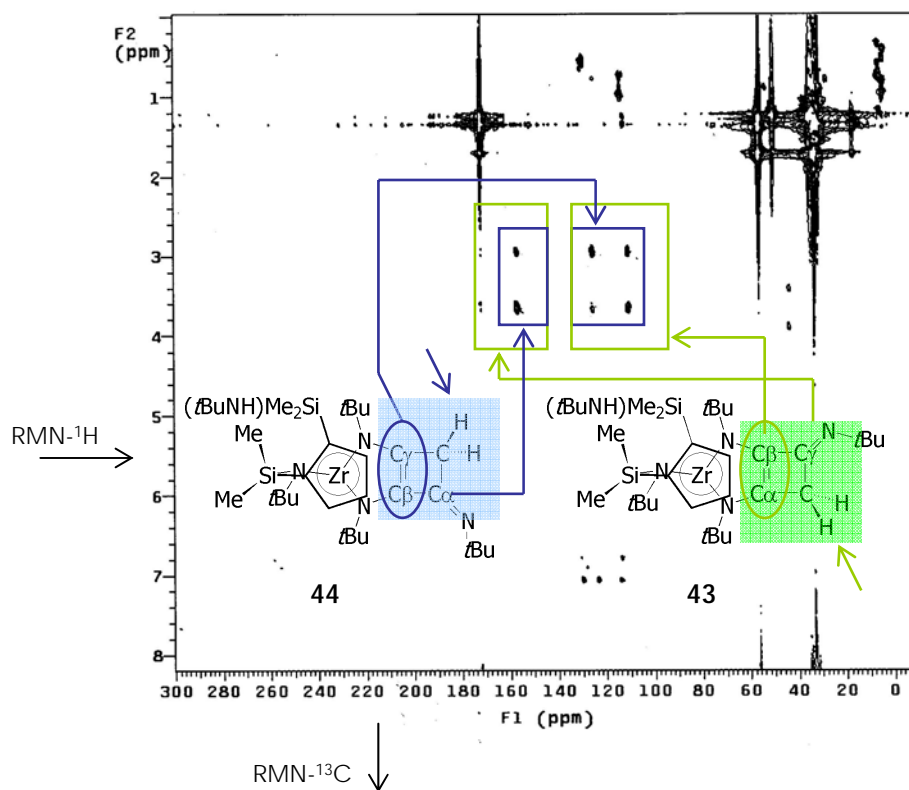


Figura 10. g-HMBC de la mezcla de complejos diastereoisómeros zirconaciclopenteno 43 y 44.

A4-c. EXPERIMENTO 3: NOESy

El experimento NOESy permite determinar que de las dos especies, la mayoritaria es la que corresponde al complejo 44. Los núcleos que se ven afectados en la irradiación de los tres protones del anillo ciclopentadienilo en 43 y 44 se recogen en la Tabla 8, y las asignaciones realizadas en base a ello, se representa en la Figura 11.

Núcleo irradiado	Núcleos afectados por la irradiación
δ 7,04 H de Cp especie mayoritaria	δ 5,70 H de Cp δ 1,68 <i>t</i>-Bu δ 0,71 Me unido a Si
δ 5,70 H de Cp especie mayoritaria	δ 5,99 δ 7,04 H de Cp δ 1,68 δ 1,32 <i>t</i>-Bu
δ 5,99 H de Cp especie mayoritaria	δ 5,70 δ 2,92 H de grupo -CH ₂ - δ 1,35 <i>t</i>-Bu δ 0,56 δ 0,50 Me unido a Si
δ 6,78 H de Cp especie minoritaria	δ 5,35 H de Cp δ 1,26 <i>t</i>-Bu δ 0,69 Me unido a silicio
δ 5,35 H de Cp especie minoritaria	δ 6,78 H de Cp δ 6,19 H de Cp δ 2,92 H de grupo -CH ₂ - δ 1,26 <i>t</i>-Bu
δ 6,19 H de Cp especie minoritaria	δ 0,62 δ 0,54 Me unido a silicio

Tabla 8. Irradiación de dos de los tres protones del anillo ciclopentadienilo disustituido.

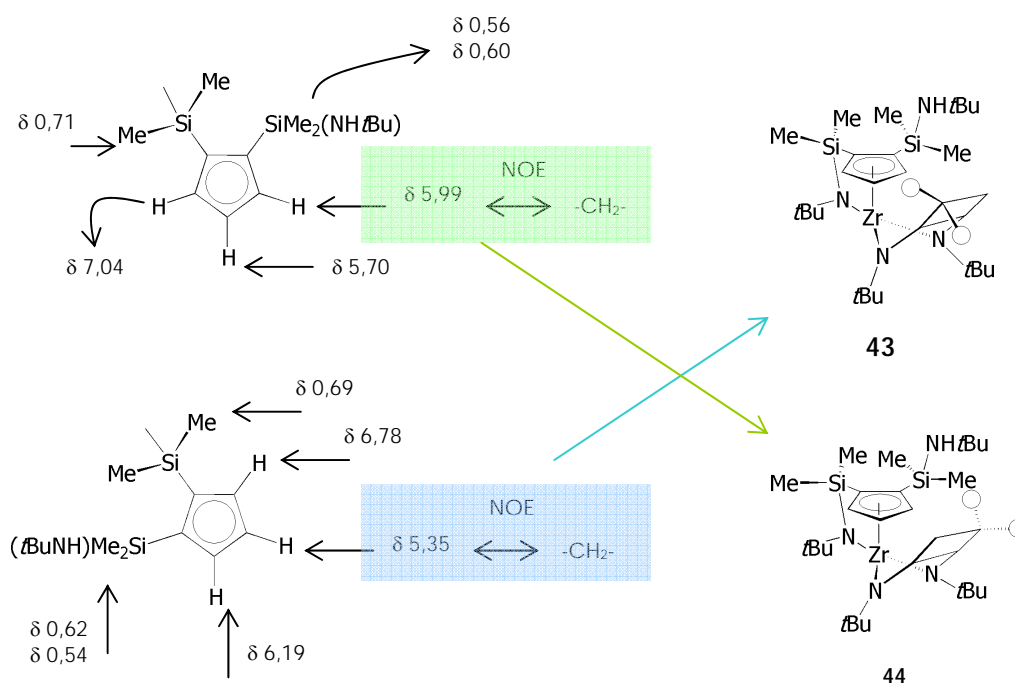


Figura 11. Asignación de los δ correspondientes a cada uno de los H de Cp de las especies 43 y 44, que permite determinar cual de las estructuras se corresponde con la de la especie mayoritaria.

A4-d. Producto de hidrólisis al aire de la mezcla de complejos zirconociclopenteno 43 y 44

4-d-a. EXPERIMENTO 1: g-HMQC

Las correlaciones directas $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, que permite establecer el experimento g-HMQC a partir de los picos cruzados que se observan en el mismo, se recogen en la **Tabla 9**.

C_6D_6							
^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
0,76	28,3	1,39	30,6	1,77	31,5	6,48	128,2
CDCl_3							
^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1,21	30,3	1,30	28,8	1,40	30,9	6,55	123,3

Tabla 9. g-HMQC del producto de hidrólisis de la mezcla de complejos 43 y 44.

A4-d-b. EXPERIMENTO 2: g-HMBC

Los picos cruzados que muestra el espectro de g-HMBC, proporcionan los acoplamientos a larga distancia, siendo posible establecer la correlación de las resonancias debidas a los protones de los grupos metilo, y el correspondiente átomo de *Cipso* de cada uno de los grupos *t*-Bu, **Tabla 10** y **Tabla 11**.

C_6D_6	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C	
<i>t</i> Bu	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃
	0,76	28,3	51,2
	1,39	30,6	54,8
	1,77	31,5	55,8

Tabla 10. Correlación por acoplamiento a larga distancia $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ en C_6D_6 .

C_6D_6	RMN- 1H	RMN- ^{13}C	C_6D_6
	-C(CH $_3$) $_3$	-C(CH $_3$) $_3$	-C(CH $_3$) $_3$
tBu	1,21	30,3	54,5
	1,30	28,8	51,9
	1,40	30,9	55,3

Tabla 11. Correlación por acoplamiento a larga distancia $^1H/^{13}C$ en $CDCl_3$.

Adicionalmente permite establecer la correlación que se muestra en la Figura 12.

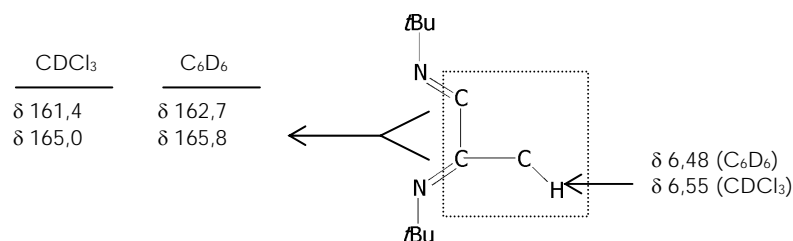


Figura 12. Correlación a larga distancia que muestra el experimento g-HMBC.

Con los datos de que se dispone no es posible determinar la naturaleza exacta del único producto de hidrólisis de la mezcla de complejos **43** y **44**.

Sin embargo, sí avala la inserción en el complejo metilo de partida **24** de tres equivalentes de isocianuro que conduce a la formación de la mezcla de **43** y **44**, puesto que tanto en el espectro de RMN- 1H , como en el espectro de RMN- ^{13}C , se observa que en el producto de hidrólisis hay presentes tres grupos t-Bu.

B. Secuencia de espectros registrada en la que se muestra la formación de los complejos que resultan de la inserción de una, dos, y hasta tres moléculas de reactivo insaturado, $CN(2,6-Me_2C_6H_3)$, en los enlaces Zr-Me y Zr-N del complejo metilo (1,3)-di[silil- η -amido]-ciclopentadienilo de zirconio **20**.

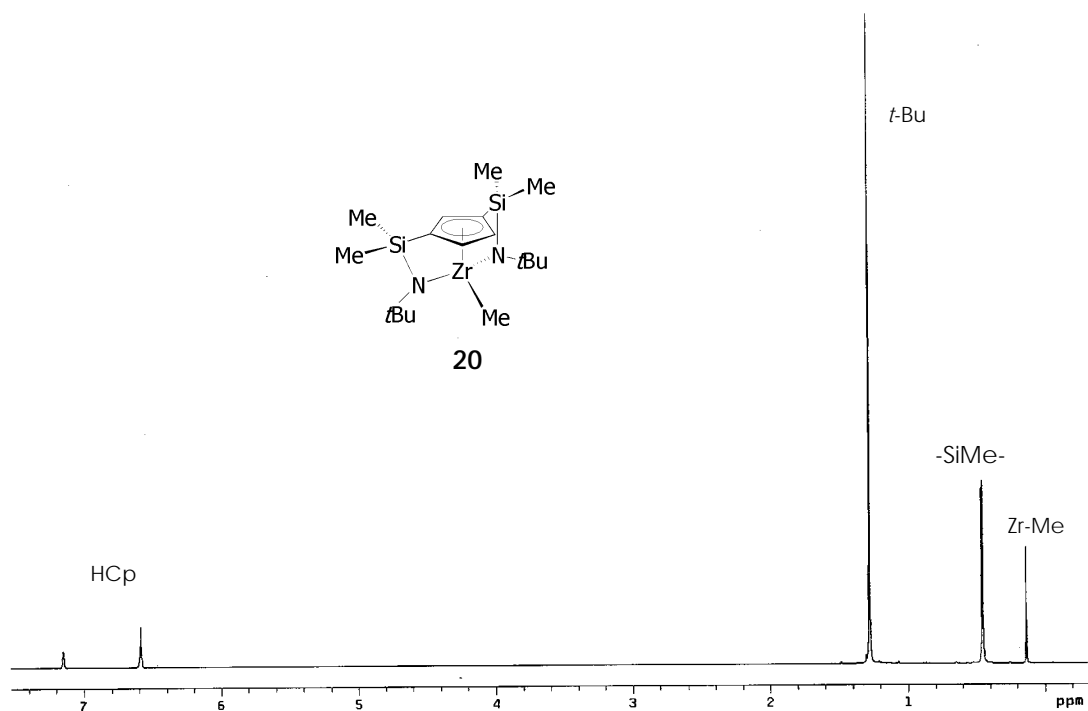


Figura 13. Espectro de RMN- 1H a temperatura ambiente del complejo metilo de partida **20**.

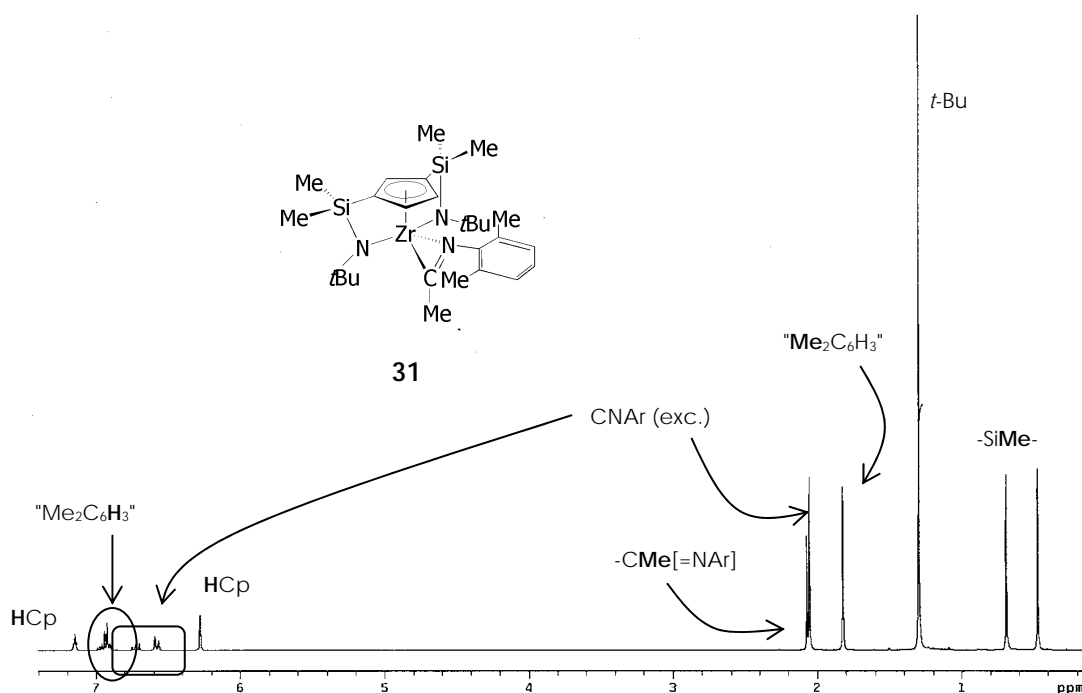


Figura 14. Espectro de RMN- ^1H del complejo iminoacilo **31** tras añadir un exceso de isocianuro, en C_6D_6 a temperatura ambiente

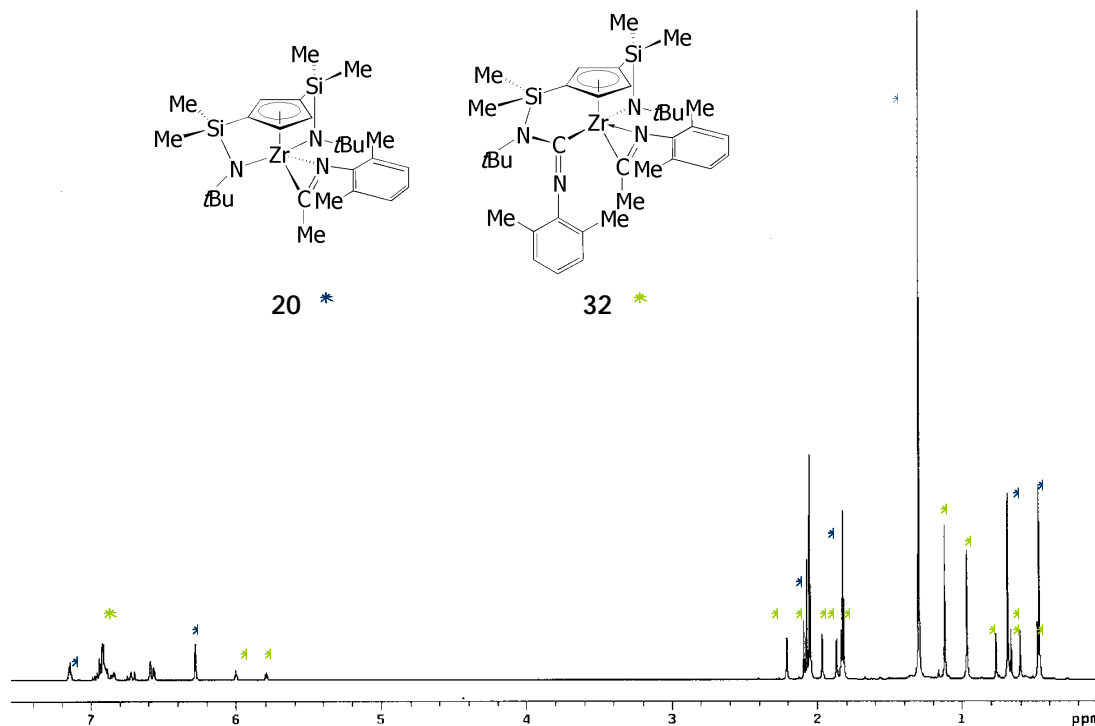


Figura 15. Espectro de RMN-¹H, tras el calentamiento a 50°C durante 4 días, de la mezcla de reacción en C₆D₆ en la que se tiene el complejo iminoacilo **31** en presencia de un exceso de isocianuro. Como resultado se tiene una mezcla de los complejos iminoacilo **31**, e iminoacilo-iminocarbamoilo **32** (especies cuya presencia queda evidenciada por las resonancias que se muestran del espectro de RMN-¹³C a campo alto) en una proporción 1:0,6 (**31:32**), así como del exceso de CN-2,6-Me₂C₆H₃.

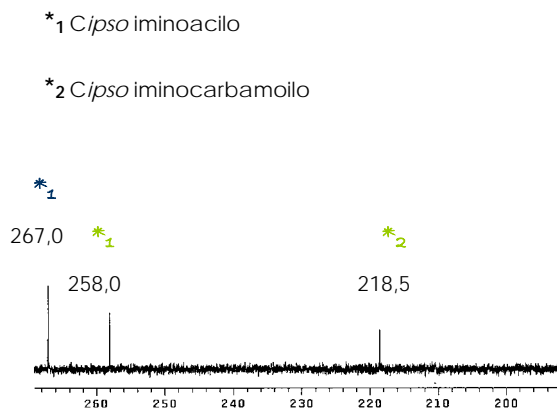


Figura 16. RMN-¹³C (región de campo alto) de la mezcla de complejos **31** y **32**, que permite establecer la naturaleza de las especies que constituyen la mezcla.

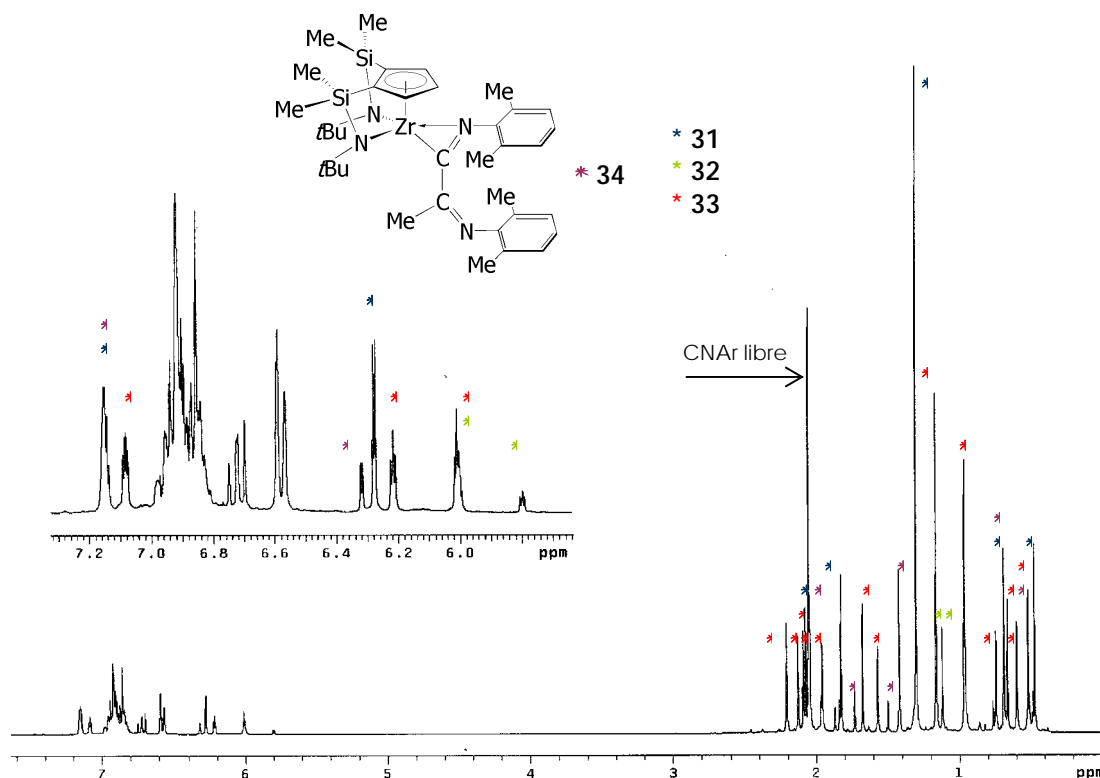


Figura 18. Espectro de RMN- ^1H que muestra la mezcla de los complejos iminoacilo **31**, iminoacilo-iminocarbamoilo **32**, iminoiminoacilo-iminocarbamoilo **33** e imino-iminoacilo **34**, en proporción relativa [1:1.8:0.3:0.5] respectivamente. Dicha mezcla de productos se observa tras continuar el calentamiento de la mezcla de reacción, mostrada en el espectro de RMN- ^1H anterior, durante nueve días más a 70°C.

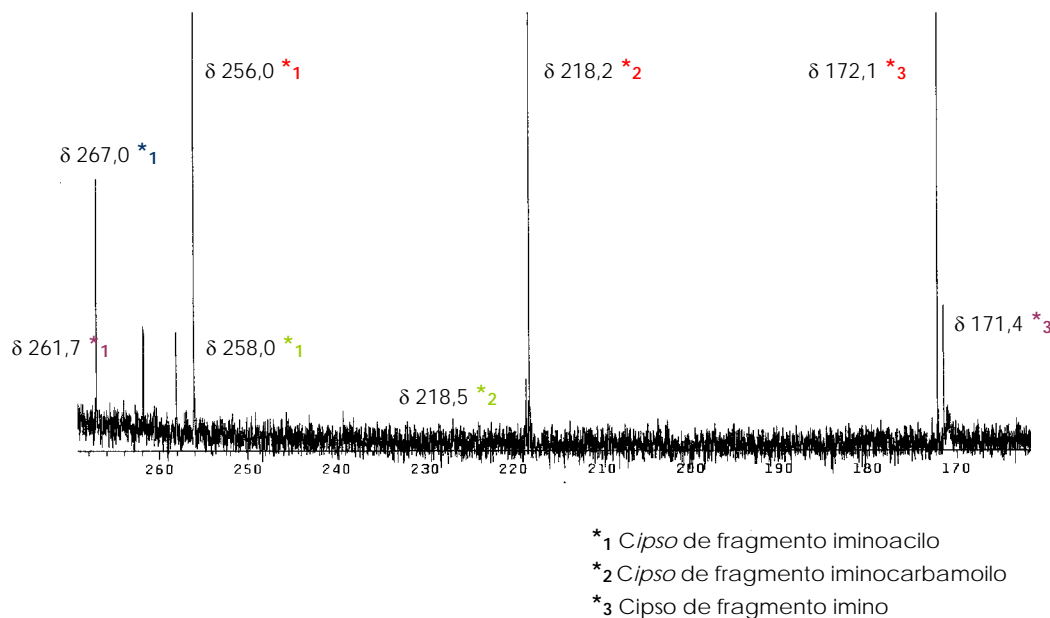


Figura 19. Región a campo alto del espectro de RMN- ^{13}C de la mezcla de reacción constituida por los complejos iminoacilo **31**, iminoacilo-iminocarbamoilo **32**, iminoiminoacilo-iminocarbamoilo **33** e iminoiminoacilo **34**. Los desplazamientos químicos de las resonancias observadas avalan la naturaleza mencionada para cada uno de los complejos.

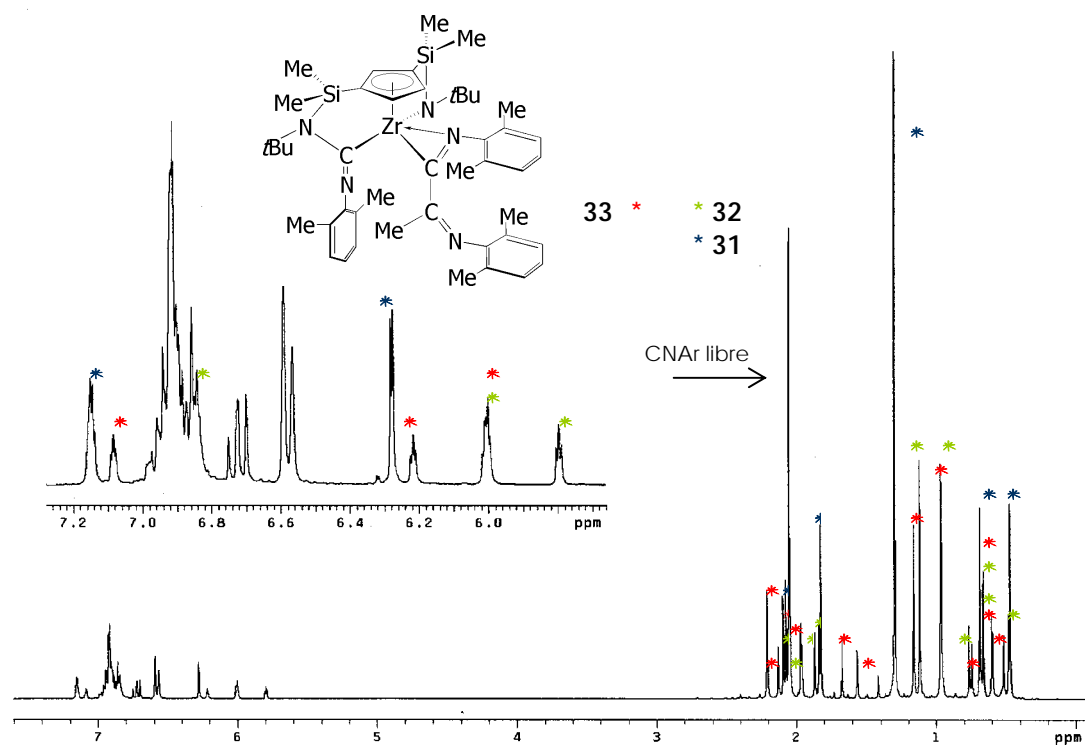


Figura 17. Espectro de RMN-1H que resulta de continuar el calentamiento de la mezcla de reacción anterior durante 6 días más a 70°C. Transcurrido ese tiempo se observan las señales correspondientes a los complejos iminoacilo **31**, iminoacilo-iminocarbamoilo **32** e iminoiminoacilo-iminocarbamoilo **33**, encontrándose en una proporción molar relativa [1:0.8:0.8] respectivamente.

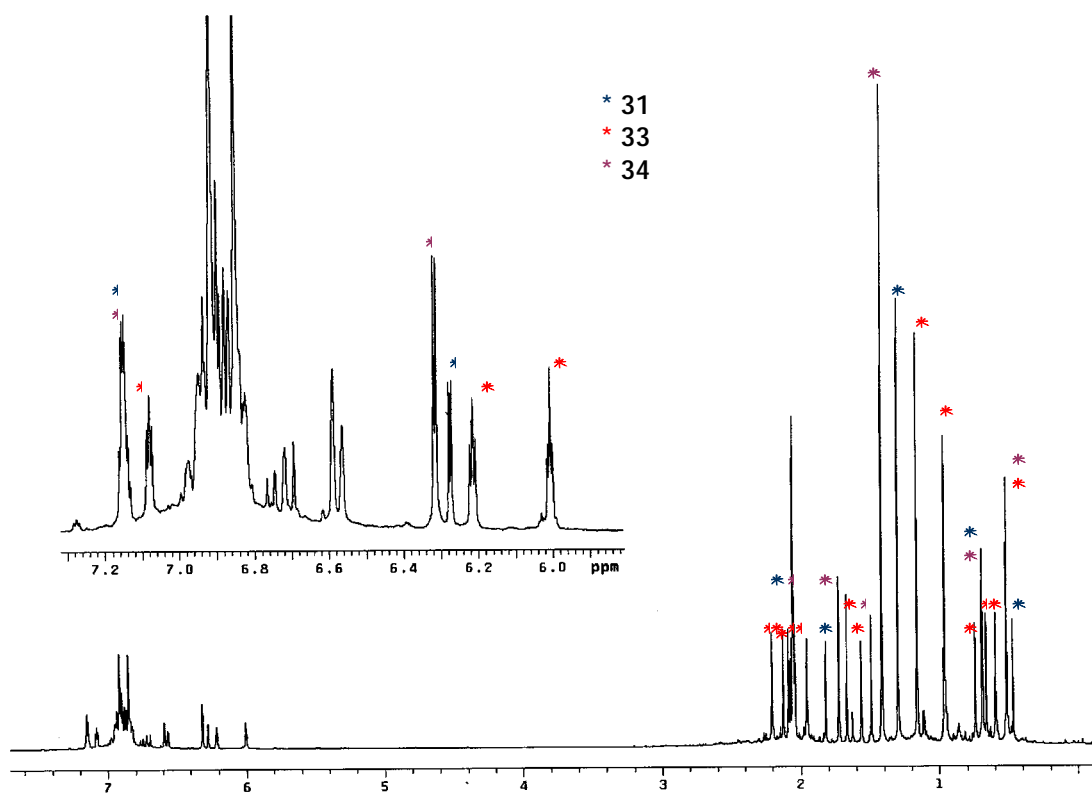


Figura 20. RMN-¹H en el que se muestra que la proporción de la mezcla de complejos **31**, **33** y **34** varía de manera que aumenta la proporción en la que se encuentran los complejos iminoacilo **34** e iminoacilo-iminocarbamoilo **33**, mientras que disminuye la proporción del complejo iminoacilo **31** y desaparece de la mezcla de reacción el complejo iminoacilo-iminocarbamoilo **32**. Así, tras continuar el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 90°C durante 19 días más respecto del espectro anterior, los complejos **31**, **33** y **34** se encuentran en una proporción [1:2,3:1,9].

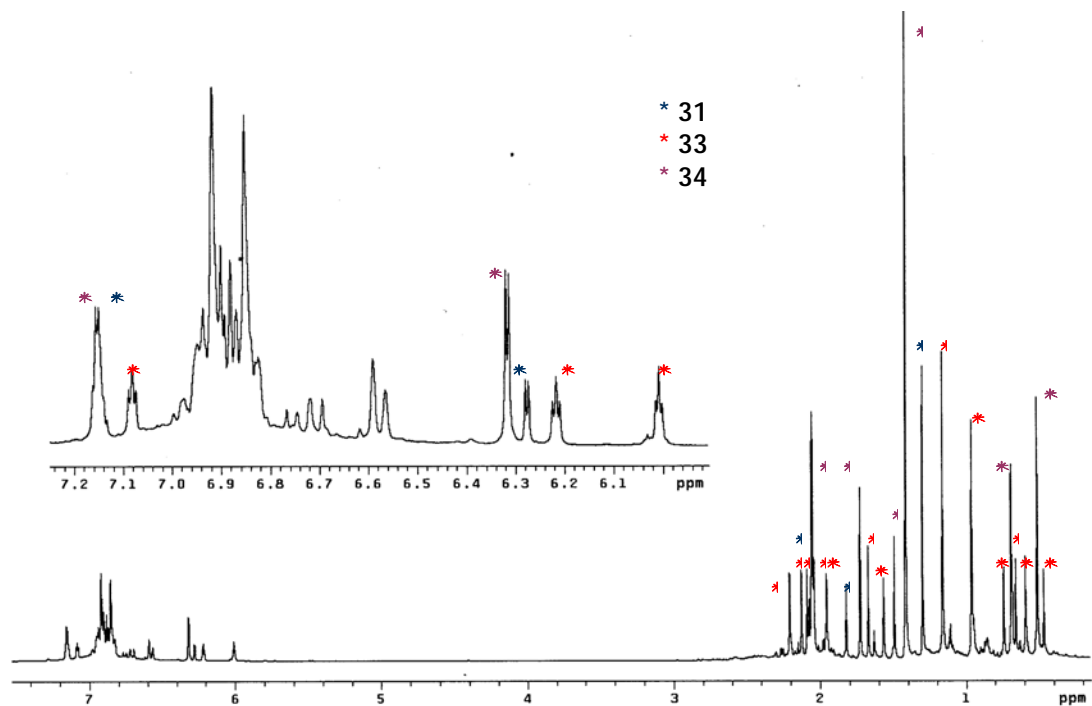


Figura 21. Mezcla de complejos **31**, **33** y **34** en proporción 3:1:2,7 observada tras el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 100°C durante 6 días más. A partir de ahí no se consiguió aumentar la selectividad de las transformaciones de inserción en el complejo **31** y/o desinserción en el complejo **33** que conducen a la formación del complejo **34**.

C. Experimentos NOE que permiten determinar la disposición que presentan los ligandos iminoacilo (en 31 y 35), iminoacilo-imino (en 39 y 40) y diimino-iminoacilo (en 46)

C1-a) Complejos iminoacilo 31 y 35.

Se decide irradiar en ambos casos el grupo metilo que se une al átomo de carbono *ipso* del ligando iminoacilo, por considerar que proporciona información suficiente para poder discernir entre las dos posibles disposiciones en las que el sistema de enlace M-C-N se encuentra contenido en el plano de simetría.

Así, en función de la orientación adoptada por dicho ligando, los núcleos afectados por la irradiación indicada, que establecen una diferenciación clara entre las dos posibles orientaciones son; por un lado, los protones del anillo ciclopentadienilo (en caso de que el ligando se disponga de tal forma que oriente al grupo metilo hacia el anillo ciclopentadienilo) y por el otro, los protones de los grupos *terc*-butilo del fragmento sililamido (en caso de que el ligando se disponga de tal forma que oriente al grupo metilo hacia los sustituyentes *t*-Bu de los puentes sililamido), Figura 22.

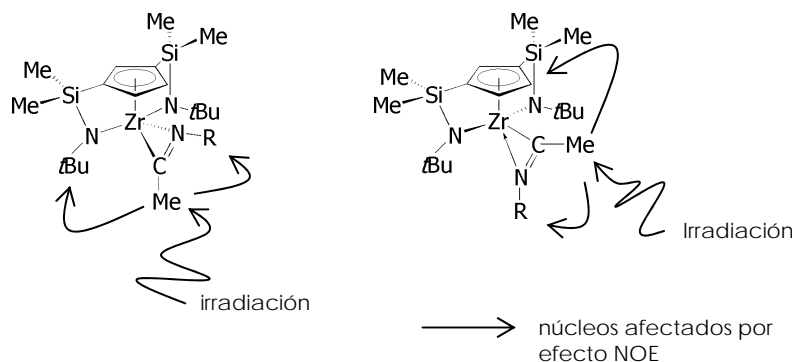


Figura 22. La irradiación del grupo metilo permitiría diferenciar entre las dos posibles disposiciones.

Experimentalmente, los núcleos sobre los que la irradiación indicada (irradiación del grupo metilo) ejerce un efecto NOE, se muestran en la Tabla 12.

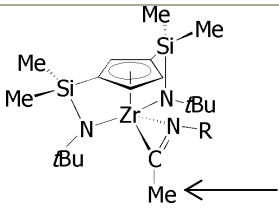
	<p>Núcleos sobre los que ejerce efecto NOE</p>
<p>31 δ 2,06</p>	<p>δ 1,29 <i>t</i>-Bu (de puente sililamido) δ 1,81 Me (2,6-Me₂C₆H₃)</p>
<p>35 δ 2,06</p>	<p>δ 1,20 <i>t</i>-Bu (de puente sililamido) δ 1,07 <i>t</i>-Bu (fragmento iminoacilo)</p>

Tabla 12. Experimento NOEsy.

Estos resultados indican que en ambos casos, el ligando iminoacilo se coordina al metal de tal manera que es el átomo de C el que se sitúa en una posición próxima a la axial (ya que no se observa que la irradiación indicada afecte a los protones del anillo ciclopentadienilo), tal como se muestra en el dibujo de la Tabla 12.

C1-b. Complejos iminoacilo **38** y **40**

Se decide irradiar únicamente el grupo metilo unido al átomo de *C*_{ipso} del ligando iminoacilo, por considerar que proporciona información suficiente para poder determinar la disposición de dicho ligando.

Los resultados experimentales obtenidos de la irradiación del grupo metilo comentada, se recogen en la Tabla 13 en la que se indican, para cada uno de los complejos (complejos iminoacilo **38** y **40**), los desplazamientos químicos de las señales que se ven afectadas, así como los núcleos a los que corresponde cada una de ellas.

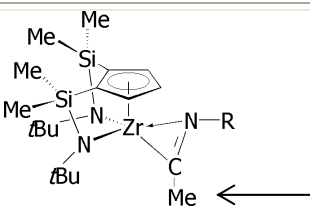
	<p>Núcleos sobre los que la irradiación ejerce un efecto NOE</p>
<p>38 (R = 2,6-Me₂C₆H₃)</p>	<p>δ 1,24 <i>t</i>-Bu de puente sililamido δ 1,78 Me₂C₆H₃ δ 6,45 δ 6,76 H de Cp</p>
<p>40 (R = <i>t</i>-Bu)</p>	<p>δ 1,27 <i>t</i>-Bu de puente sililamido δ 1,24 <i>t</i>-Bu de ligando iminoacilo</p>

Tabla 13. Efecto NOE que ejerce la irradiación del grupo metilo unido al *C*_{ipso} del ligando iminoacilo en **38** y **40**.

Estos resultados indican que en el complejo (*tert*-butil)iminoacilo **40**, la disposición que adopta el ligando iminoacilo, es análoga a la descrita para los complejos **31** y **35**. Sin embargo, en el estudio NOESy del complejo **38** no sólo se observa que se vean afectados los sustituyentes *t*-Bu del puente sililamido, sino que también se afectan los protones del anillo ciclopentadienilo, lo que indica que el ligando iminoacilo se coordina al centro metálico de modo que se observan las dos posibles disposiciones (Figura 22, p. 321), una de ellas que sitúa al átomo de carbono *ipso* en una posición próxima a la axial, y la otra que sitúa al átomo de nitrógeno en dicha posición.

C2: Complejos imino-iminoacilo **39** y **41**

C2-a. Complejo imino-iminoacilo **39**

En la Tabla 14 se recogen los núcleos afectados en la irradiación de todos los grupos metilo presentes en el ligando imino-iminoacilo, siendo éstos; los correspondientes a los fragmentos 2,6-dimetilfenilo, así como aquel que emigra desde el centro metálico al átomo de *Cipso* del ligando isocianuro en la primera etapa de inserción.

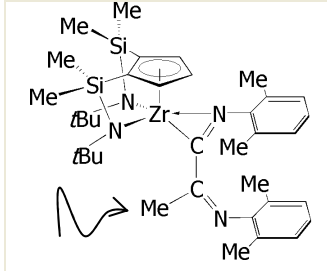
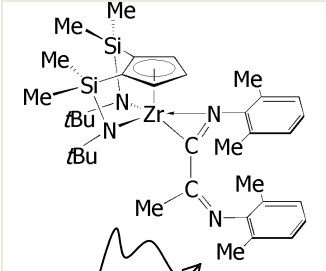
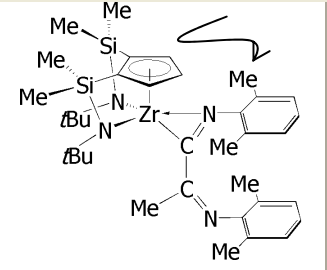
Irradiación			
Efecto NOE fuerte	δ 1,75 δ 2,02 $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ δ 6,81 6,85 HCp	δ 1,42 Me-C β <i>ipso</i> δ 6,85 δ 6,89 δ 6,93	δ 1,42 Me-C β <i>ipso</i> 1 δ 6,84 δ 6,85
Efecto NOE débil	δ 1,29 <i>t</i> Bu	δ 2,02 $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ δ 1,29 <i>t</i> Bu	δ 1,29 <i>t</i> Bu δ 1,75 $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

Tabla 14. Efecto NOE ejercido tras irradiación de los diferentes grupos metilo presentes en la estructura de **39**. La disposición representada del ligando iminoiminoacilo en cada una de las irradiaciones no se corresponde con el resultado de la irradiación.

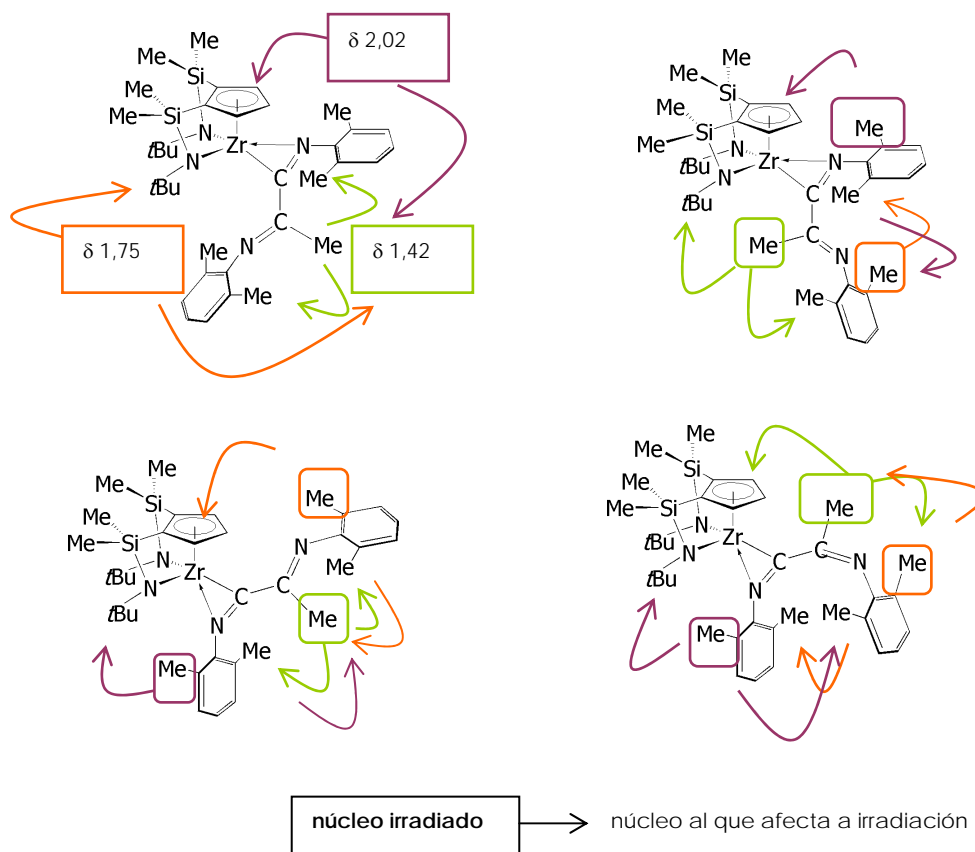


Figura 23. Representación de los espectros NOESy registrados.

C2-b. Complejo imino-iminoacilo **40**

Con el propósito de determinar la orientación del ligando *terc*-butilimino-*terc*-butiliminoacilo en su coordinación al metal, se decide irradiar tanto el sustituyente metilo unido al átomo de carbono C β *ipso* (Figura 24) como los protones del anillo ciclopentadienilo, y no así los protones correspondientes a los grupos *t*-Bu del ligando imino-iminoacilo puesto que las señales debidas a éstos últimos aparecen a valores próximos de desplazamiento químico.

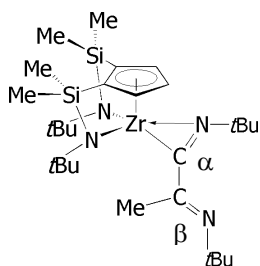


Figura 24. Denominación del átomo C β *ipso* como aquel que en el ligando imino-iminoacilo ocupa la posición más alejada respecto del centro metálico.

De este modo, en la **Tabla 15** se recoge cada una de las irradiaciones realizadas, señalando con una flecha el núcleo irradiado en cada caso, así como los desplazamientos químicos de las señales que se ven afectadas, y los núcleos a los que corresponden dichas señales. Adicionalmente, en la segunda y tercera fila de la tabla se establece una diferenciación entre las señales sobre las que la irradiación correspondiente ejerce un efecto NOE fuerte o un efecto NOE débil, respectivamente.

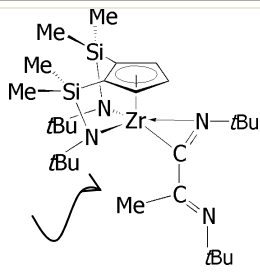
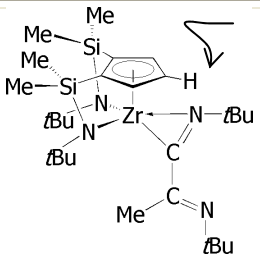
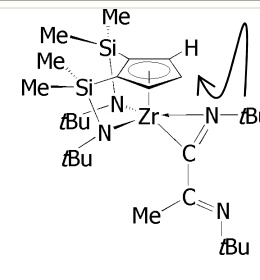
Irradiación			
Efecto NOE fuerte	δ 1,27 <i>t</i> -Bu [Zr]{C(=N <i>t</i> -Bu)-CMe(=N <i>t</i> -Bu)}	δ 1,67 Me-C β / <i>ps</i> o	δ 0,67 Me-Si
Efecto NOE débil	δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililamido δ 6,36 6,72 H de Cp	δ 1,26 <i>t</i> -Bu [Zr]{C(=N <i>t</i> -Bu)-}	δ 1,26 <i>t</i> -Bu [Zr]{C(=N <i>t</i> -Bu)-} δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente δ 1,67 Me-C β / <i>ps</i> o

Tabla 15. Experimento NOESY en el que se irradian el grupo metilo insertado y los protones del anillo ciclopentadienilo.

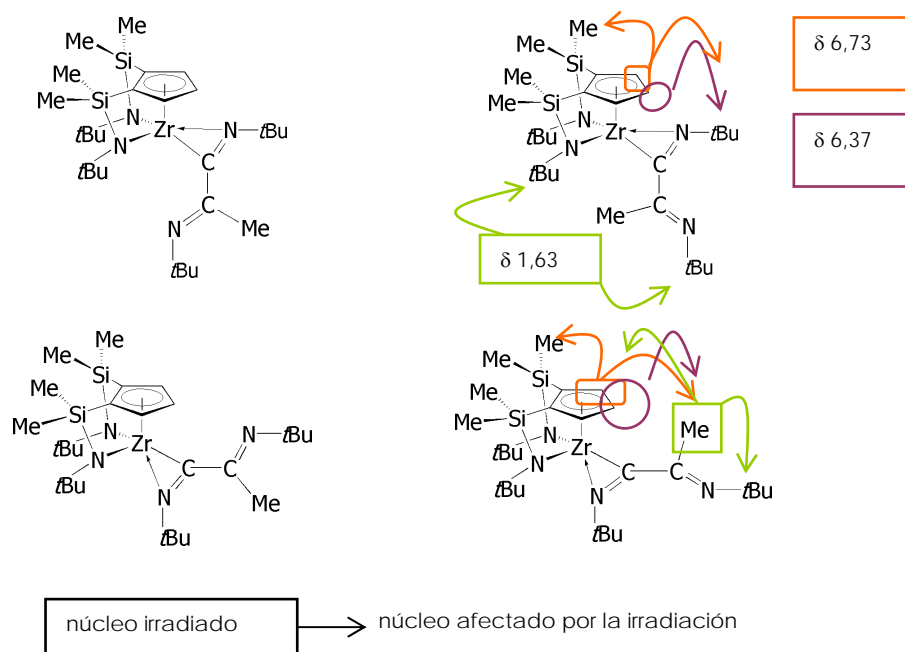


Figura 25. Interpretación de los resultados obtenidos de la irradiación del grupo metilo así como de los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo.

Los resultados experimentales obtenidos indican que el ligando imino-iminoacilo, independientemente del sustituyente *t*-Bu o 2,6-Me₂C₆H₃, no presenta una disposición única en su coordinación al metal.

C3. Complejo di-imino-iminoacilo **46**

En la Tabla 16 se indican los núcleos irradiados y las señales que se ven afectadas por dicha irradiación distinguiendo, de forma cualitativa, entre efecto NOE fuerte y débil.

Núcleo irradiado	Núcleos afectados por la irradiación	
δ 1,63 Me que emigra	NOE fuerte	δ 0,96 <i>t</i> -Bu de grupo imino δ 1,91 Me ₂ C ₆ H ₃
	NOE débil	δ 2,13 Me ₂ C ₆ H ₃ δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililo δ 6,94 H de Cp
δ 2,13 Me ₂ C ₆ H ₃	NOE fuerte	δ 6,87 H Me ₂ C ₆ H ₃ δ 6,94 H de Cp δ 6,97 H de Cp
	NOE débil	δ 0,96 <i>t</i> -Bu de grupo imino δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililo δ 1,63 Me "que emigra" δ 1,91 Me ₂ C ₆ H ₃
δ 1,91 Me ₂ C ₆ H ₃	NOE fuerte	δ 1,63 Me "que emigra" δ 6,82 Me ₂ C ₆ H ₃
	NOE débil	δ 2,13 Me ₂ C ₆ H ₃ δ 0,96 <i>t</i> -Bu de grupo imino δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililo δ 6,94 δ 6,98 H de Cp
δ 6,94 H de Cp	NOE fuerte	δ 0,69 Me unido a silicio δ 2,13 Me ₂ C ₆ H ₃
	NOE débil	δ 0,96 <i>t</i> -Bu de grupo imino δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililo δ 1,63 Me "que emigra" δ 1,91 Me ₂ C ₆ H ₃
δ 6,97 H de Cp	NOE fuerte	δ 0,69 Me unido a silicio δ 2,13 Me ₂ C ₆ H ₃
	NOE débil	δ 0,96 <i>t</i> -Bu de grupo imino δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililo δ 1,63 Me "que emigra" δ 1,91 Me ₂ C ₆ H ₃
δ 0,96 <i>t</i> -Bu de grupo imino	NOE fuerte	δ 1,63 Me insertado
	NOE débil	δ 1,29 <i>t</i> -Bu puente sililo δ 1,91 δ 2,13 Me ₂ C ₆ H ₃

Tabla 16. Experimento NOE_y realizado con el propósito de determinar la disposición del ligando iminoacilo-dimino en el complejo **46**.

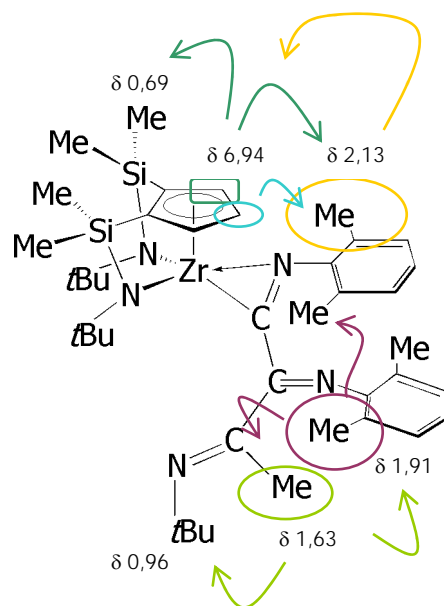


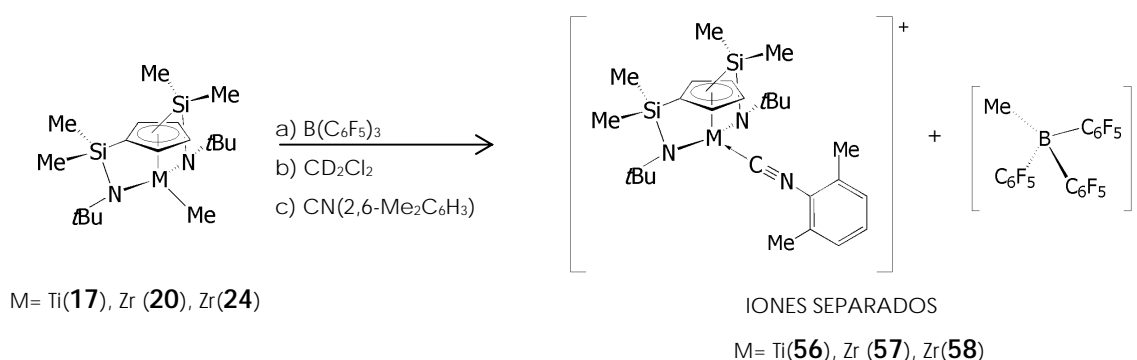
Figura 26. Interpretación del efecto NOE fuerte ejercido en cada una de las irradiaciones.

D. Tablas en las que se recogen los desplazamientos químicos de las señales observadas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹⁹F, de los complejos de coordinación que se forman tras la adición inmediata de CN-2,6-Me₂C₆H₃ a una disolución en CD₂Cl₂ de la especie catiónica.

Ensayo adicional realizado con el propósito de avalar la formulación de la especie catiónica [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-tBu)]₂}py]⁺ (**52**), [MeB(C₆F₅)₃]⁻ como par-iónico separado, en el que el anión metilborato se encuentra como anión libre.

FORMACIÓN DE [M{η⁵-C₅H₃-1,n-[SiMe₂(η¹-NtBu)]₂}]⁺.CN-2,6-Me₂C₆H₃ [MeB(C₆F₅)₃]⁻ n=3 [M= Ti (**56**), Zr(**57**)], n=2 [Zr(**58**)].

Se observa la formación de las especies de coordinación **56**, **57**, y **58** cuando sobre una disolución en CD₂Cl₂ de la correspondiente especie catiónica (**48**, **49** y **50**, respectivamente) generada "in situ" ([M{η⁵-C₅H₃-1,n-{SiMe(η¹-Nt-Bu)}₂Me] + 1 eq. B(C₆F₅)₃), se añade un equivalente de CN(2,6-Me₂C₆H₃). La transformación es cuantitativa. Son especies estables, siempre y cuando se mantenga la disolución a temperatura ambiente, Esquema 1.



Esquema 1. Complejos de coordinación formados a partir de la adición de CN-2,6-Me₂C₆H₃ al medio en el que se genera la especie catiónica.

CD ₂ Cl ₂			
ppm	RMN- ¹ H		
-SiMe-	0,66 (s, 6H)	0,72 (s, 6H)	
-N-C(CH ₃) ₃	1,52 (s, 18H)		
C ₅ H ₃	6,89 (sa, 3H)		
[CH ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	0,45 (s, 3H)		
RMN- ¹⁹ F	130,9(o)	163,1(p)	165,6(m) $\Delta\delta=2,6$
CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	2,42 Me ₂ C ₆ H ₃	7,25 Me ₂ C ₆ H ₃	7,42 Me ₂ C ₆ H ₃

Tabla 17. Señales observadas en el espectro de RMN-¹H del complejo de coordinación de titanio (1,3) en CD₂Cl₂, y asignaciones realizadas.

CD ₂ Cl ₂			
ppm	RMN- ¹ H		RMN- ¹³ C
-SiMe-	0,60 (s, 6H)	0,65 (s, 6H)	2,1 2,6
-N-C(CH ₃) ₃	1,41 (s, 18H)		35,7 59,6 $\Delta\delta=24,1$
C ₅ H ₃	6,89 (t, 1H)	6,98 (d, 2H)	118,6 <i>C ipso</i> 124,1 129,3
[CH ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	0,50 (s, 3H)		35,3 127,3 135,3 138,7 140,1 145,9 150,7
RMN- ¹⁹ F	130,9(o)	163,0(p)	165,5(m) $\Delta\delta=2,5$
CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	2,51 Me ₂ C ₆ H ₃		19,0
	7,28 Me ₂ C ₆ H ₃		129,3 132,9 131,7
	7,45 Me ₂ C ₆ H ₃		136,9 159,7

Tabla 18. Señales y resonancias (δ en ppm) observadas en los espectros de RMN-¹H y ¹³C del complejo de coordinación de zirconio (1,3) con CNAr en CD₂Cl₂, y asignaciones realizadas.

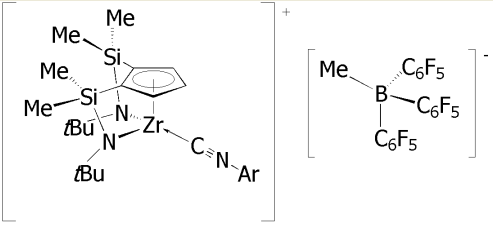
ppm	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C
CD ₂ Cl ₂		
-SiMe-	0,65 (s, 6H) 0,69 (s, 6H)	2,8 4,9
-N-C(CH ₃) ₃	1,44 (s, 18H)	35,0 C(CH ₃) ₃ 58,5 C(CH ₃) ₃ Δδ=23,5
C ₅ H ₃	7,03 (d;2H;2,7Hz) 7,40 (t;1H;2,7Hz)	121,5 <i>Cipso</i> 126,5 129,0
[CH ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	0,52 (s, 3H)	123-158
RMN- ¹⁹ F	130,9(o) 163,0(p) 165,6(m)	Δδ=2,6
CN(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	2,43 Me ₂ C ₆ H ₃ 7,20 Me ₂ C ₆ H ₃ 7,35 Me ₂ C ₆ H ₃	18,9 128,9 129,0 130,6 135,2

Tabla 19. Señales y resonancias (δ en ppm) observadas en los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C del complejo de coordinación de zirconio (1,2) con CNAr en CD₂Cl₂, y asignaciones realizadas.

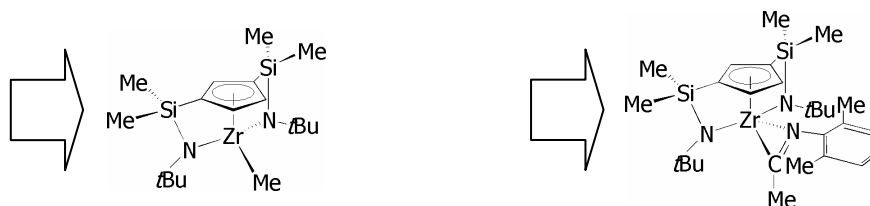
El desplazamiento químico observado para el sistema de señales correspondiente al anión metilborato, es el mismo para las tres especies de coordinación con CN-2,6-Me₂C₆H₃, independientemente del centro metálico (titanio ó zirconio) ó del disolvente, e idéntico al que se observa para el anión metilborato detectado en la disolución de la especie de coordinación del fragmento catiónico con piridina, Tabla 20.

ANIÓN $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ LIBRE			
131,5(o) 164,0(p) 166,5(m)			
$\Delta\delta_{m-p}=2,5$			
130,9(o) 163,0(p) 165,5(m)			
$\Delta\delta_{m-p}=2,5$			
130,9(o) 163,1(p) 165,6(m)			
$\Delta\delta_{m-p}=2,6$			
130,9(o) 163,0(p) 165,6(m)			
$\Delta\delta_{m-p}=2,6$			

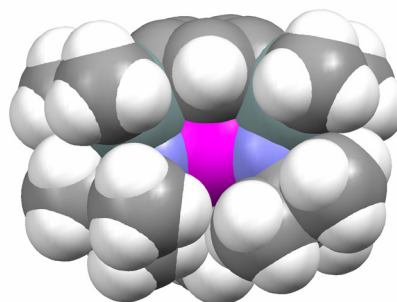
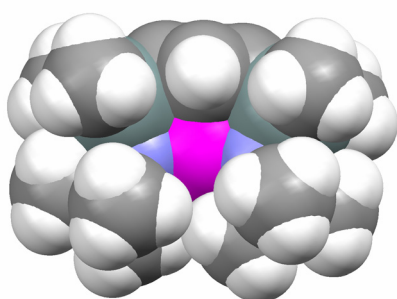
Tabla 20. Desplazamientos químicos observados para el sistema de señales de los átomos de flúor *orto*, *meta* y *para* en el anión metilborato de diferentes complejos de coordinación.

APÉNDICE 2: DIAGRAMAS DE VAN DER WAALS

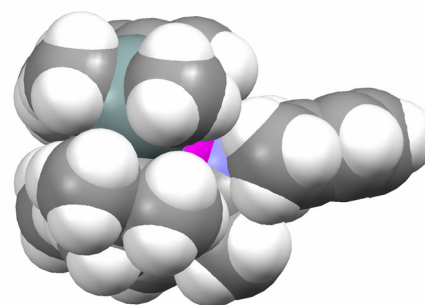
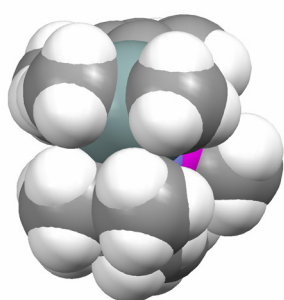
COMPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS METIL- (**20**) E IMINOACIL- (**31**)
1,3-DI[SILIL- η -AMIDO]-CICLOPENTADIENIL ZIRCONIO



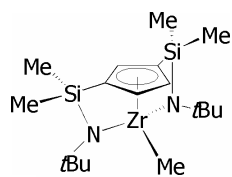
VISTA 1



VISTA 2



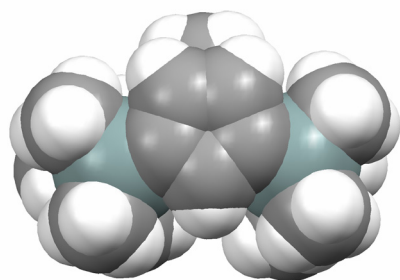
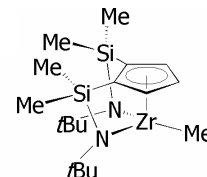
COMPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS METIL- E IMINOACIL-1,n-DI[SILIL- η -AMIDO]-CICLOPENTADIENIL (n=3 (**24**) Y n=2 (**20**))



[Zr](1,3)Me

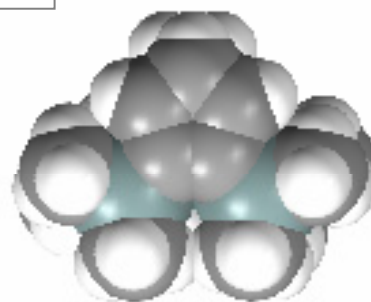
VISTA
SUPERIOR

[Zr](1,2)Me



1

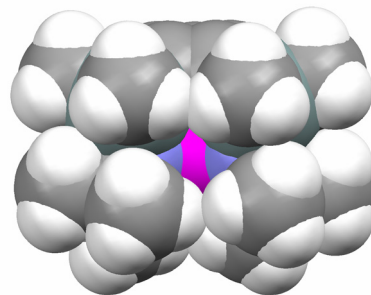
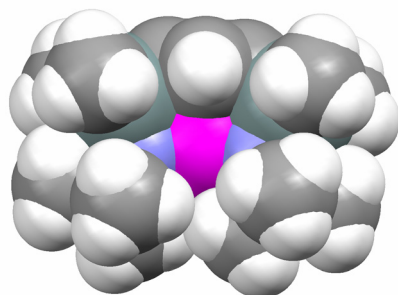
3



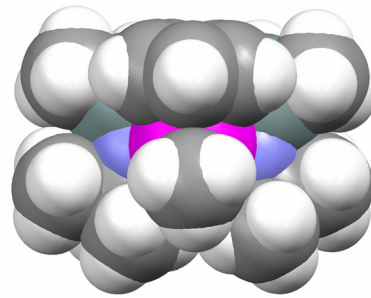
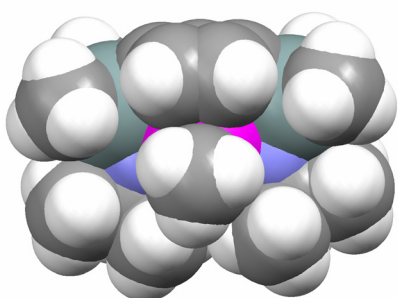
1

2

VISTA 1



VISTA 2



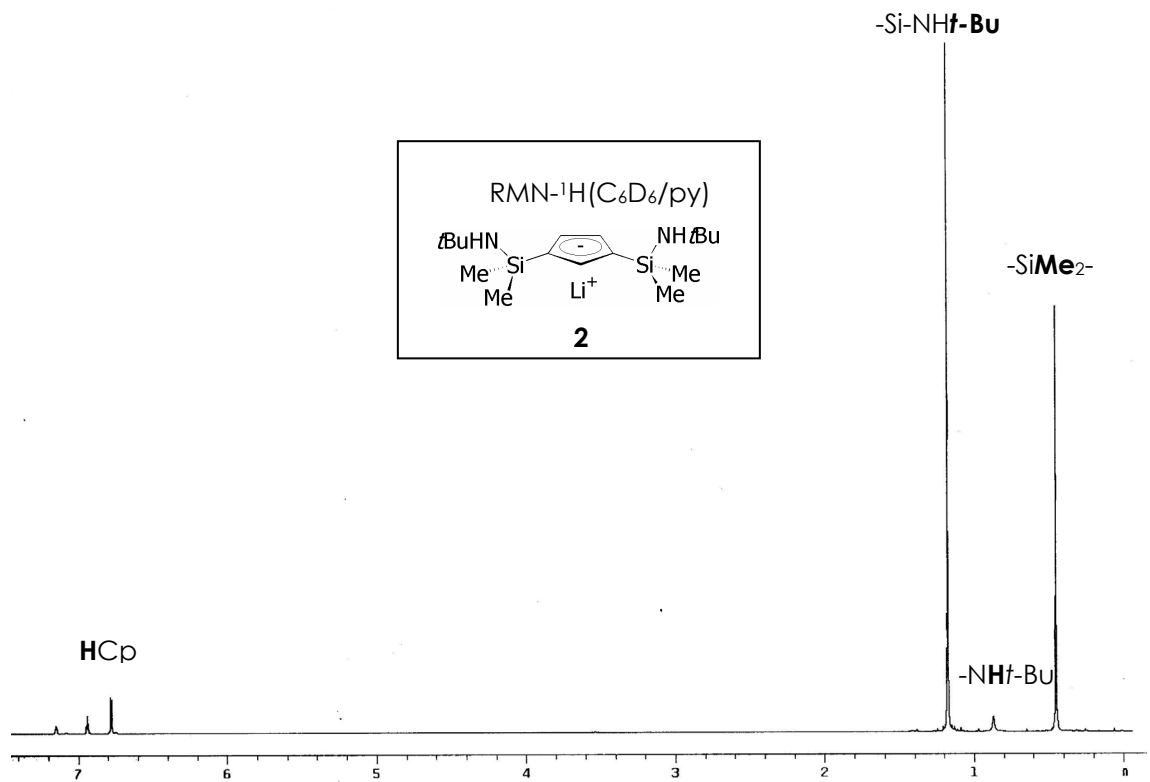
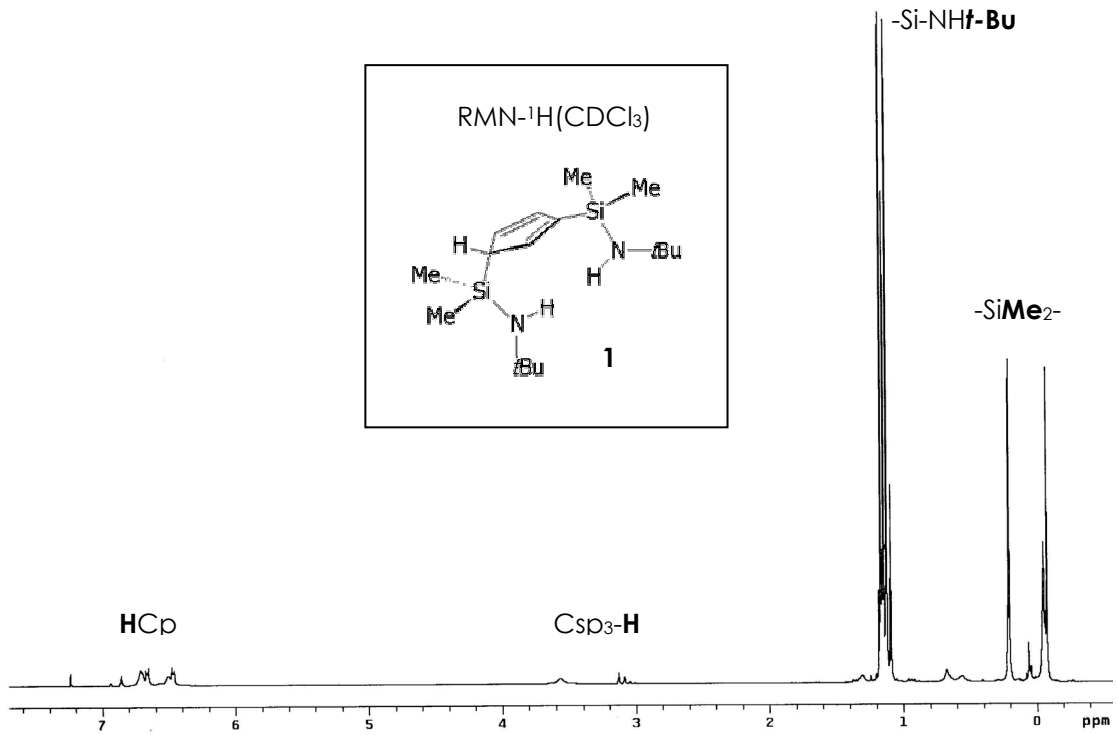
Zr ● N ● C ● Si ●

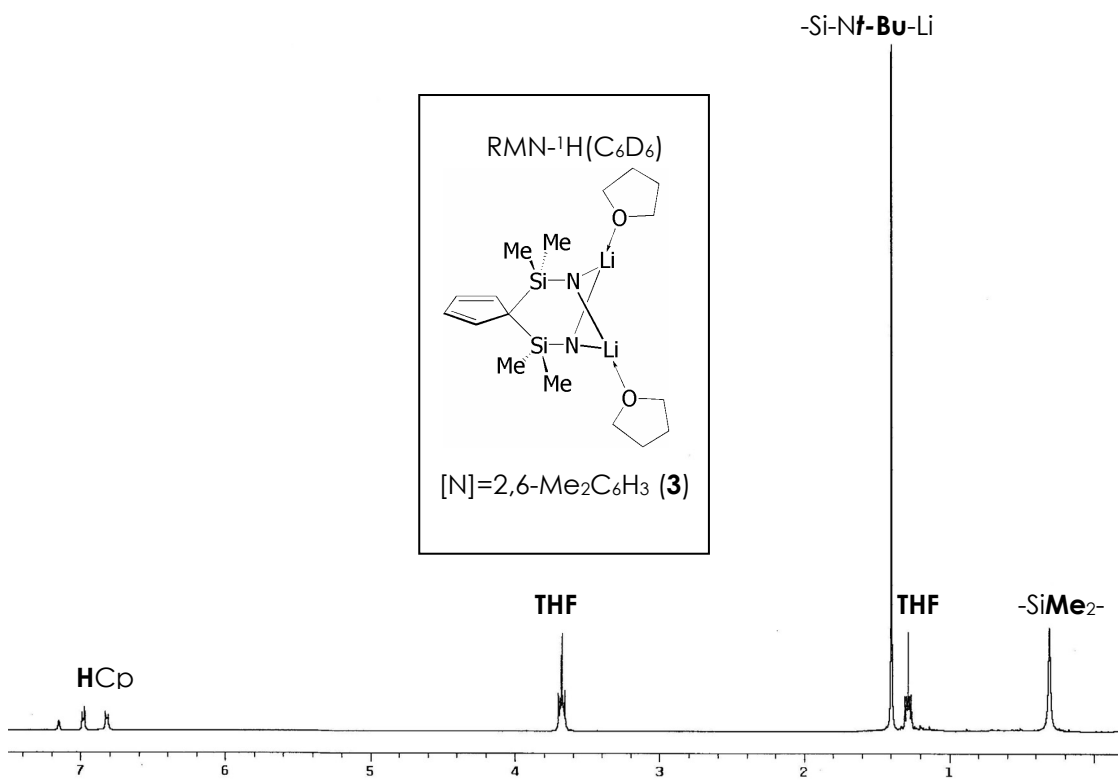
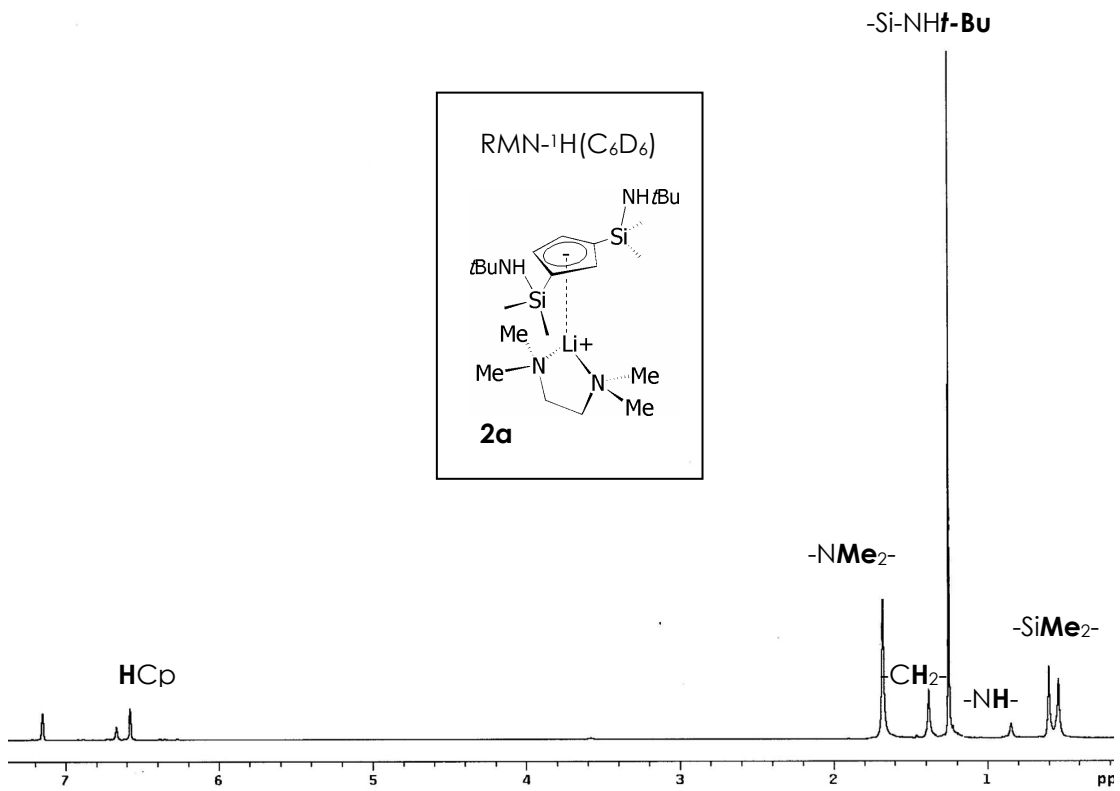
La congestión estérica que presenta el centro metálico en los complejos metilo **20** e iminoacilo **31** del lado por el que se coordinan los dos fragmentos sililamido es análoga.

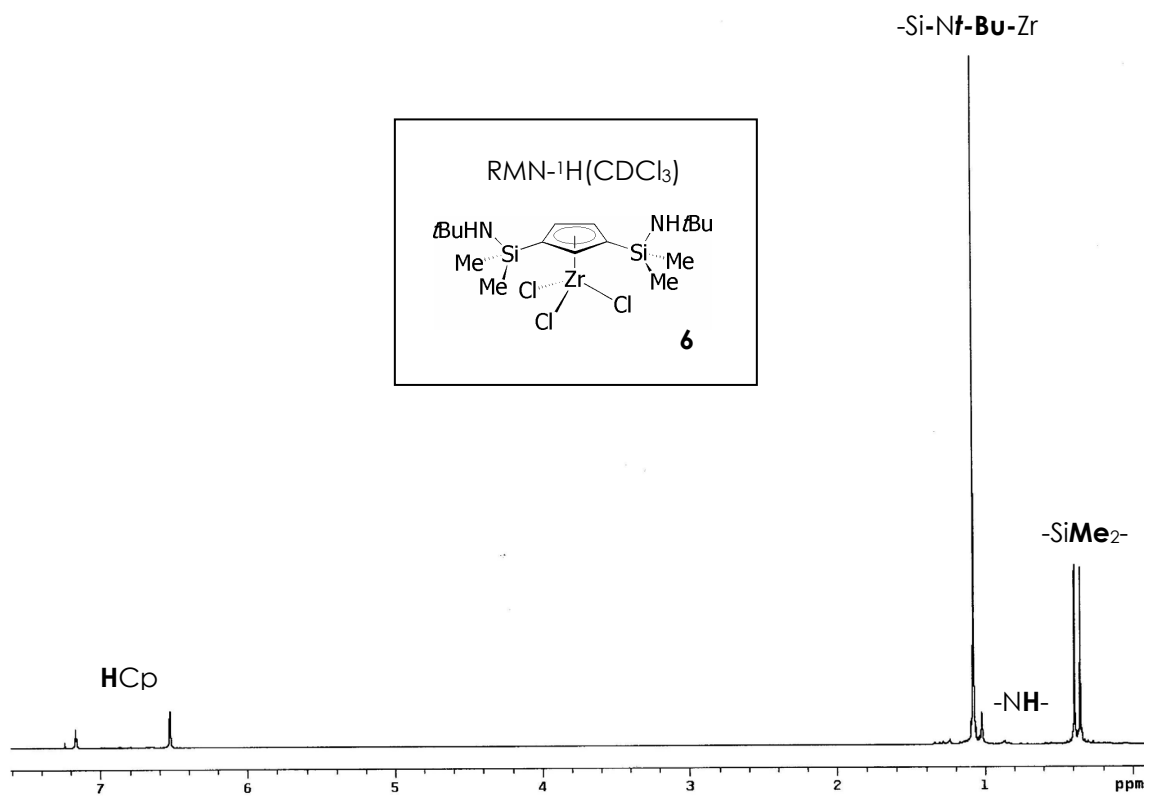
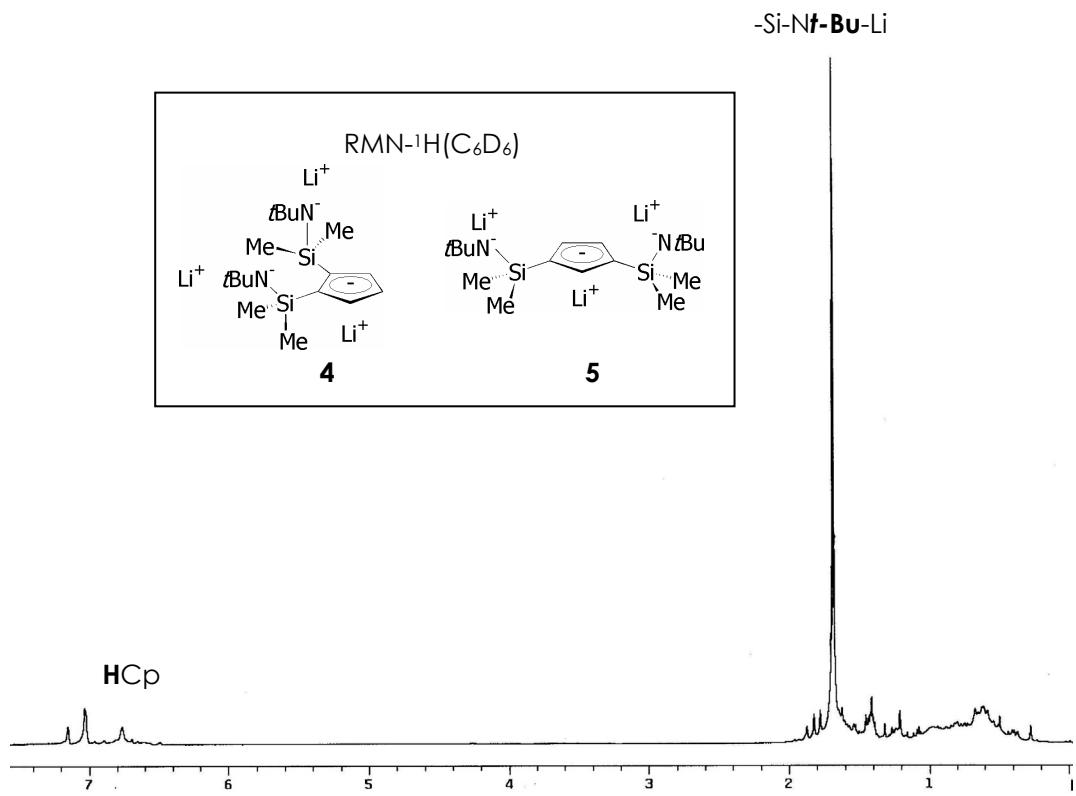
La congestión estérica que presenta el centro metálico en los complejos **20** y **31** debida al ligando ciclopentadienil-di(sililamido) mostrada en la *VISTA 1* (vista en la que se observa la coordinación de los fragmentos sililamido) es análoga para ambos complejos. Del mismo modo, y aunque no se disponga de la estructura cristalina del complejo iminoacilo **38** cabe esperar que la congestión estérica que presenta el centro metálico debida al ligando ciclopentadienilo-1,2-di(sililamido) del "lado de coordinación" de los fragmentos sililamido sea análogo para las especies metilo **24** e iminoacilo **38**.

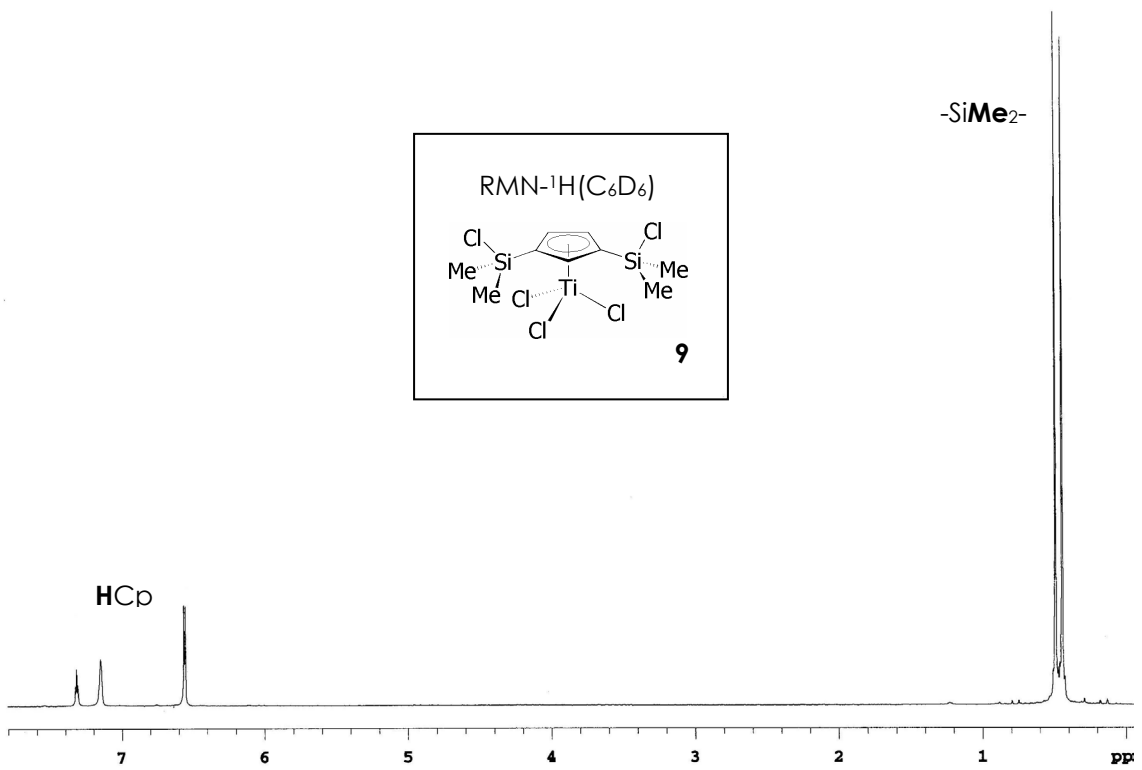
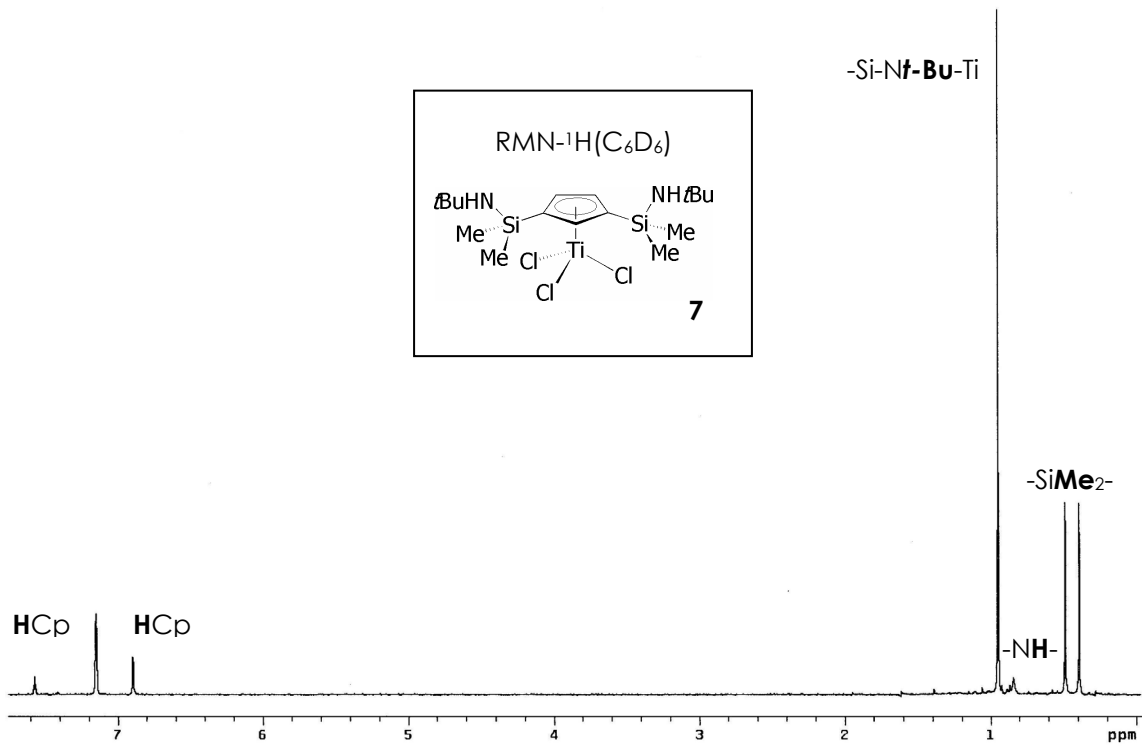
Así, para establecer comparaciones relativas al requerimiento estérico del ligando ciclopentadienil-(1,n)-di(sililamido), $n=2$ y 3 , de los complejos iminoacilo **31** y **38**, basta con establecer dichas comparaciones en los complejos metilo **20** y **24**. El modelo de Van der Waals pone de manifiesto que el requerimiento estérico del ligando ciclopentadienil-1,2-di(sililamido), del lado por el que se coordinan los dos fragmentos sililamido (*VISTA 1*), es mayor que el que se observa debido al ligando ciclopentadienil-1,3-di(sililamido), mientras que se observa lo contrario del lado por el que se coordina el ligando metilo o en su caso iminoacilo. Ésto podría justificar que los complejos iminoacilo participen en reacciones adicionales de sustrato insaturado que, en el caso del complejo (1,2) van dirigidas al enlace M-R, mientras que en el caso del complejo (1,3) van dirigidas al enlace M-N.

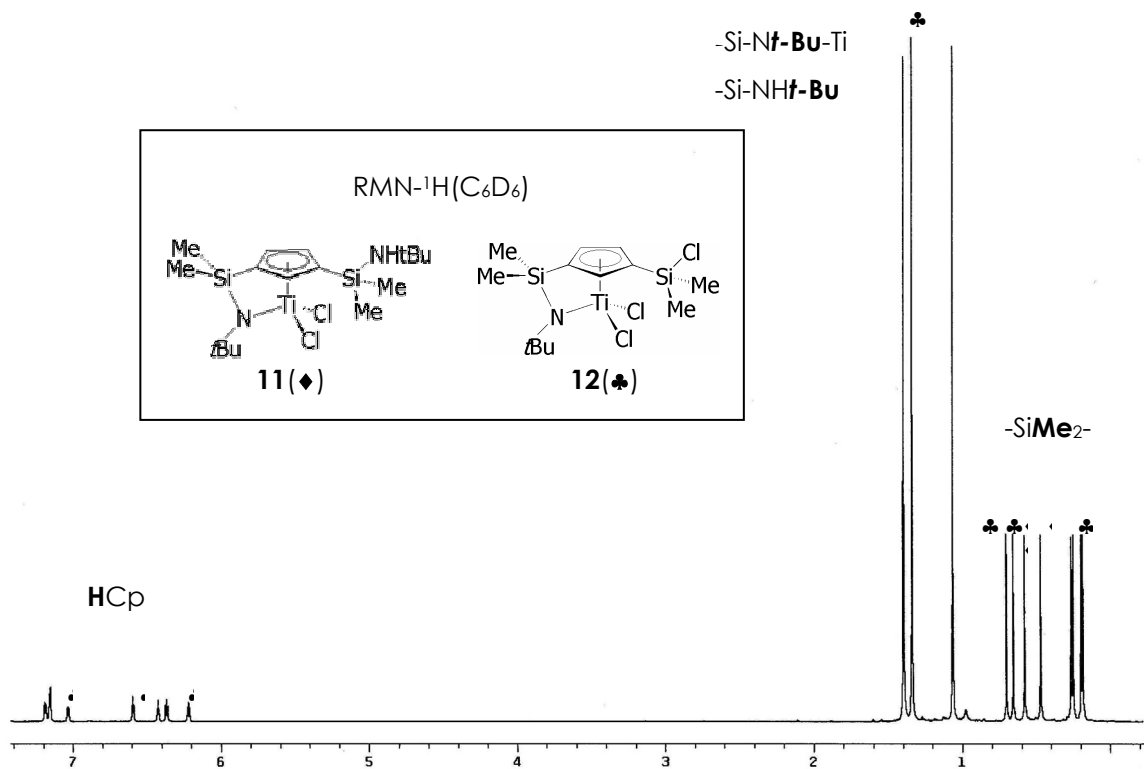
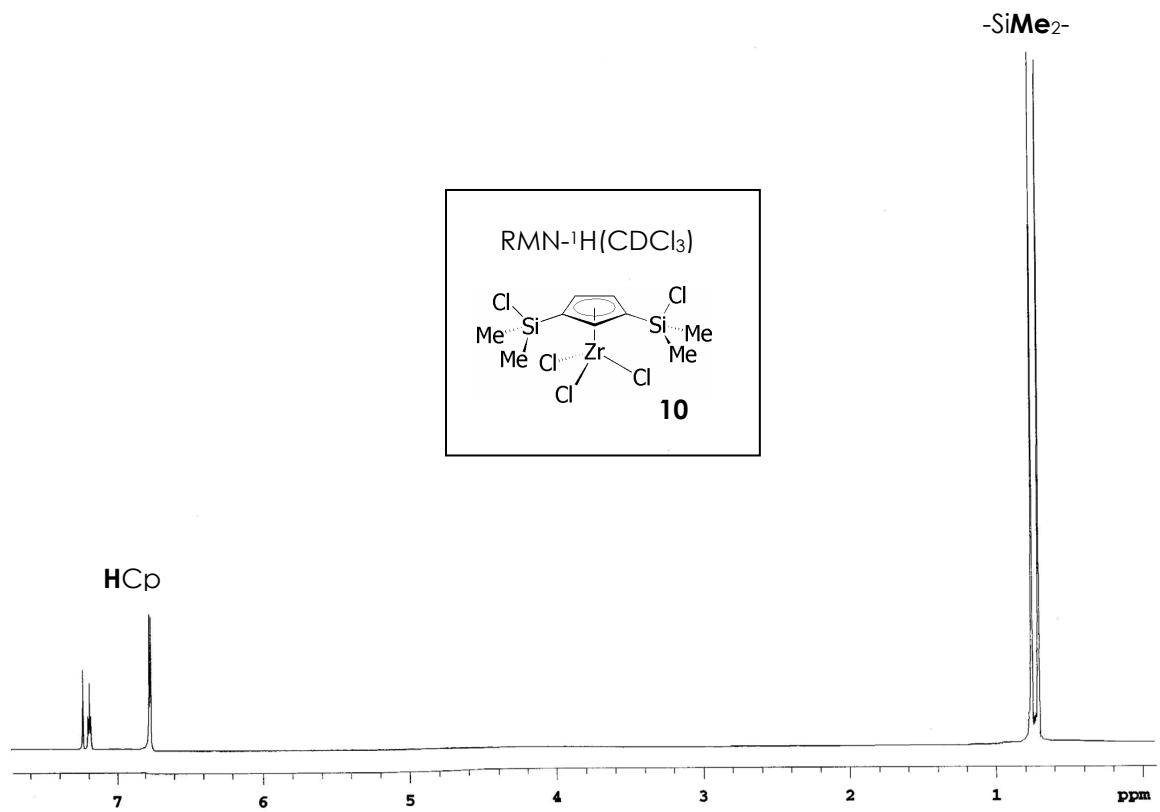
APÉNDICE 3: SELECCIÓN DE ESPECTROS

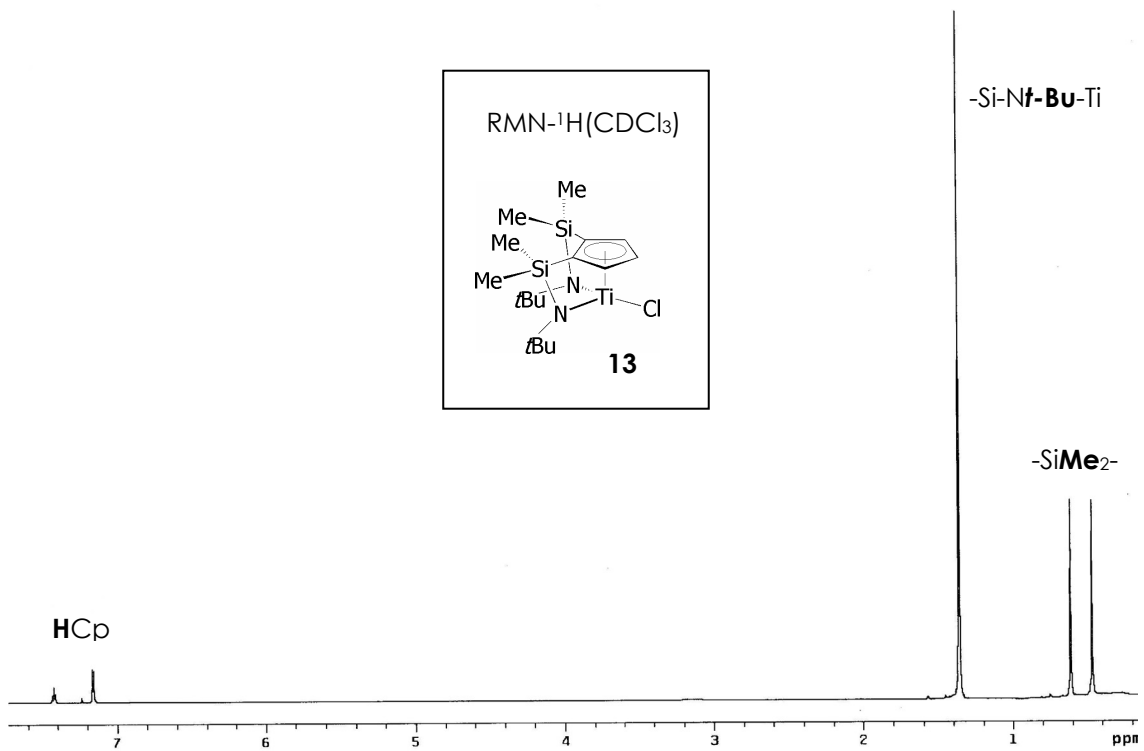
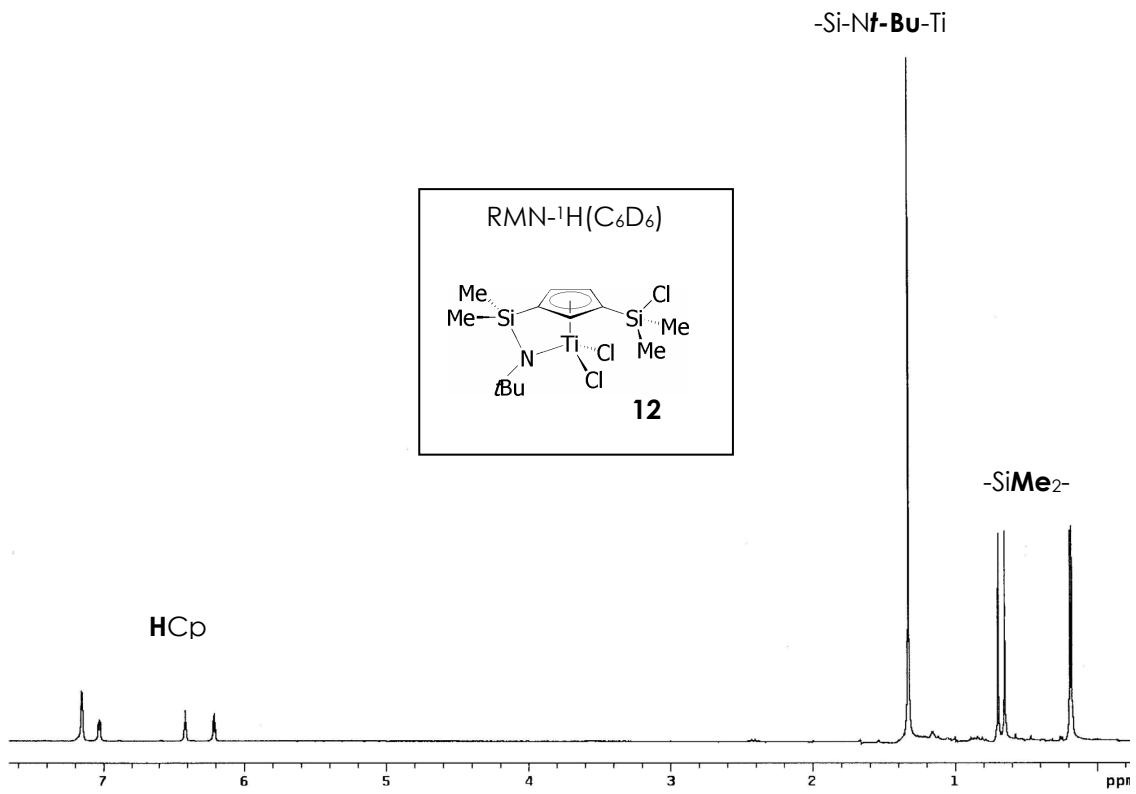


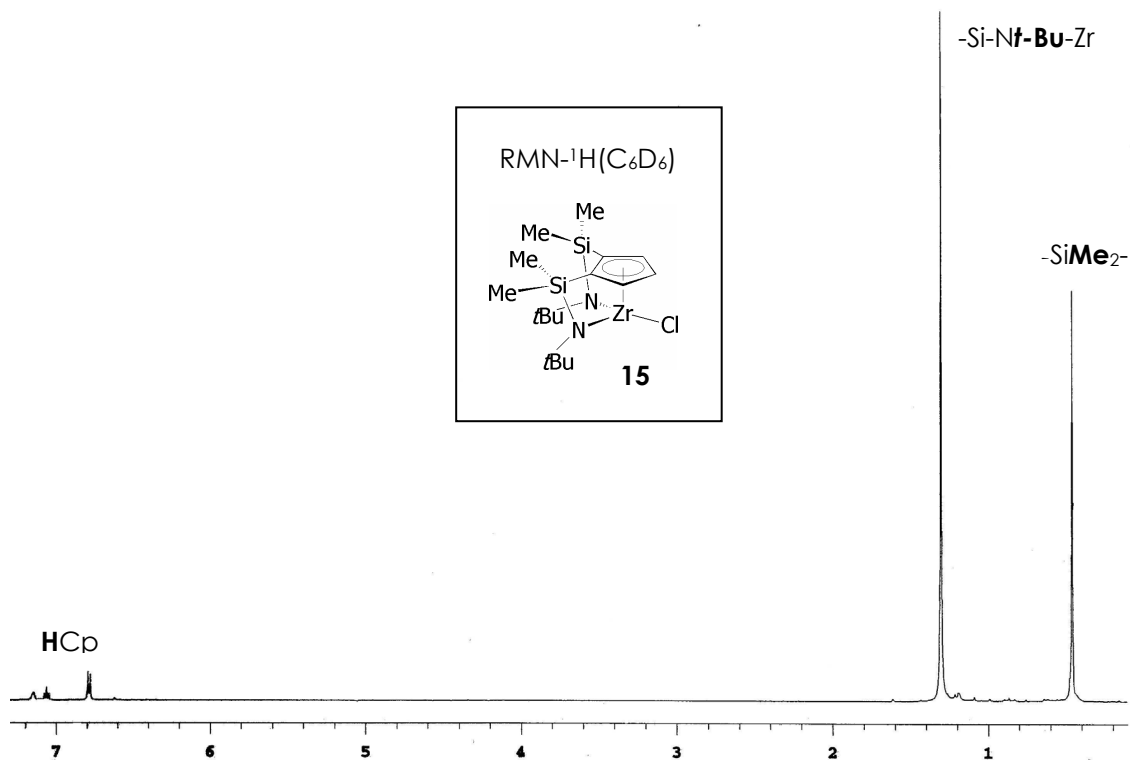
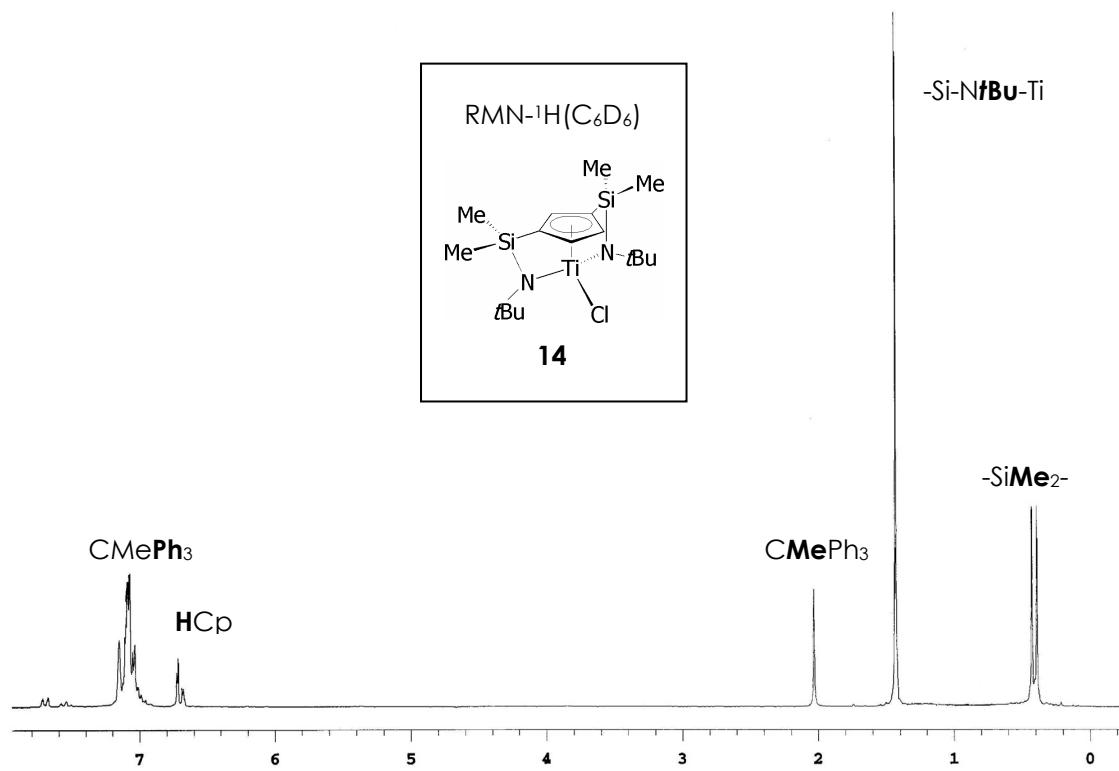


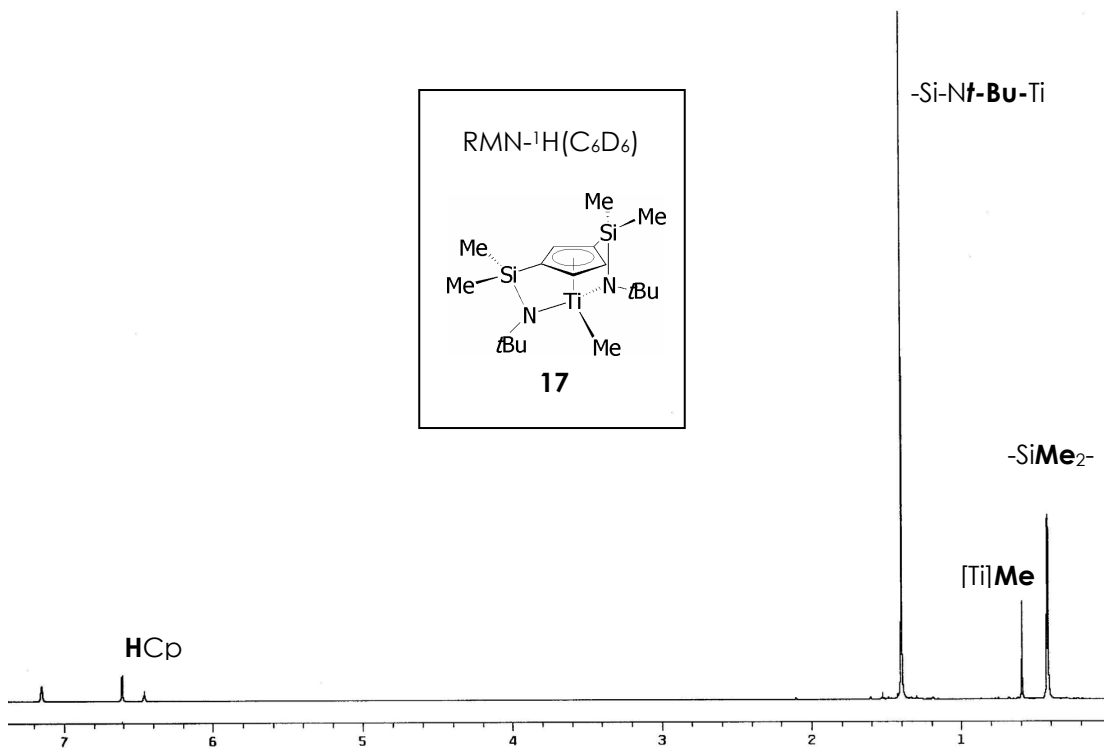
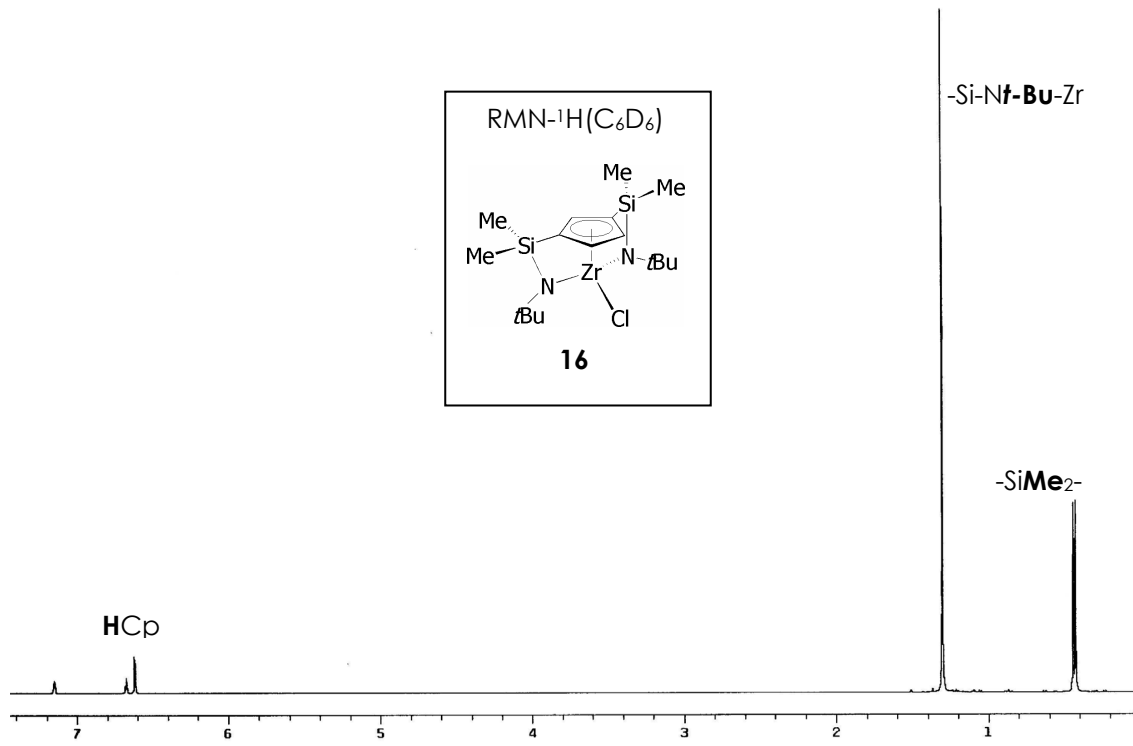


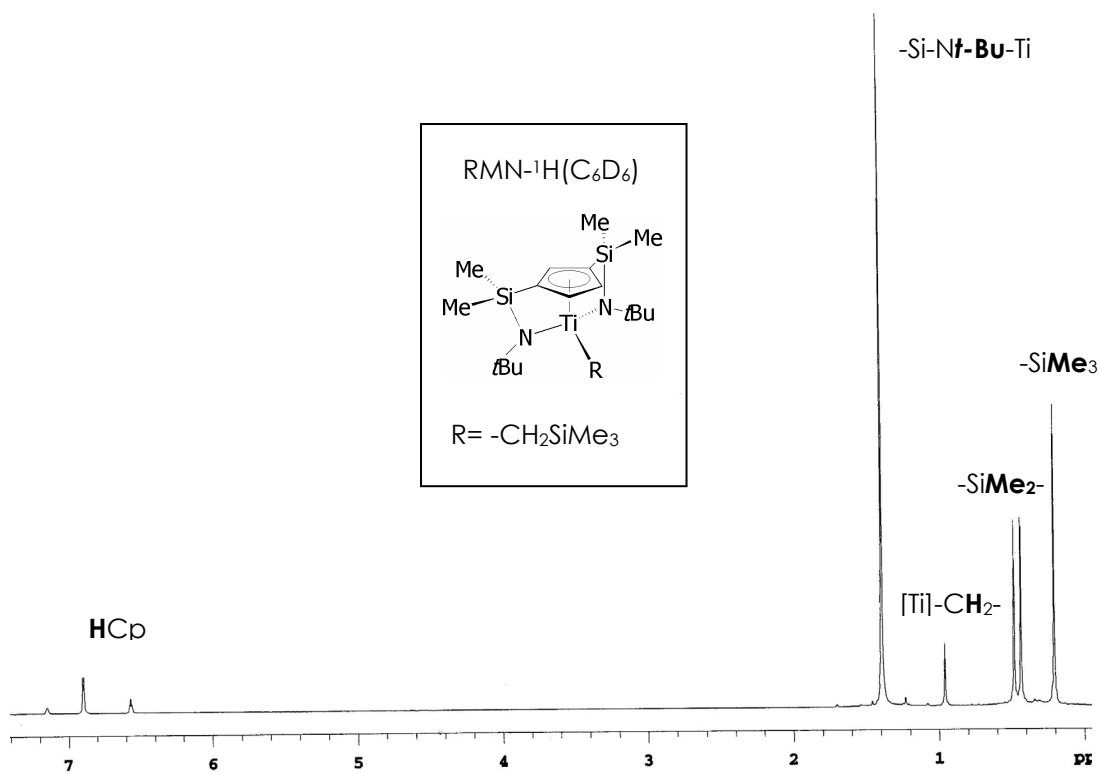
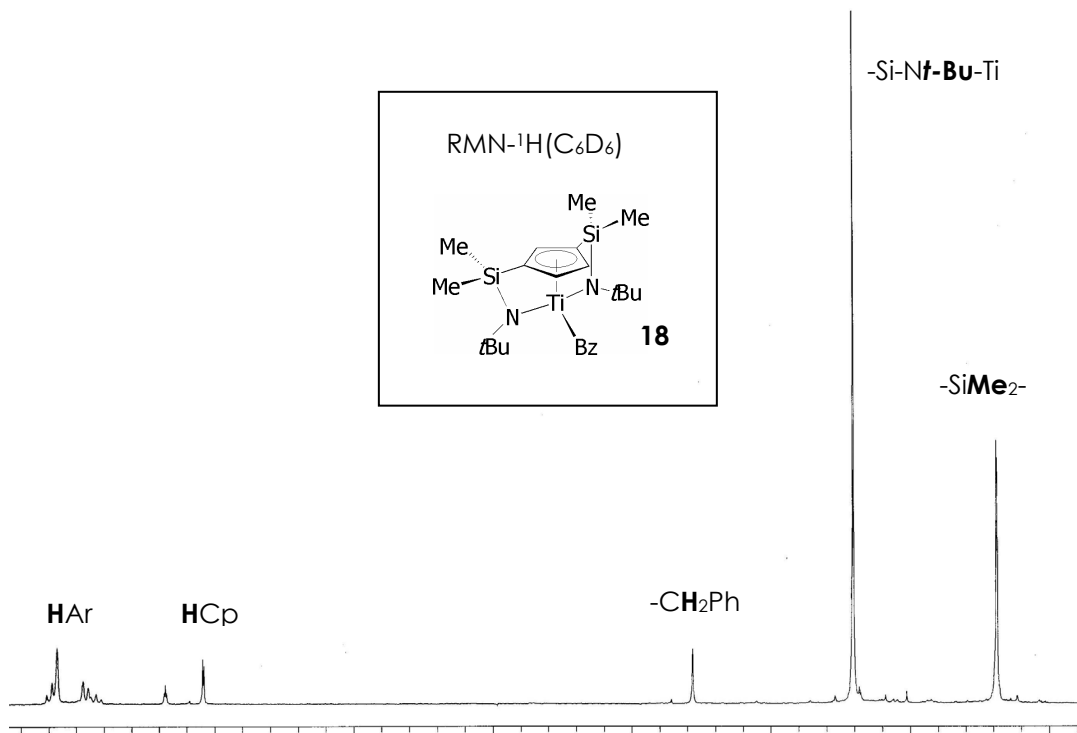


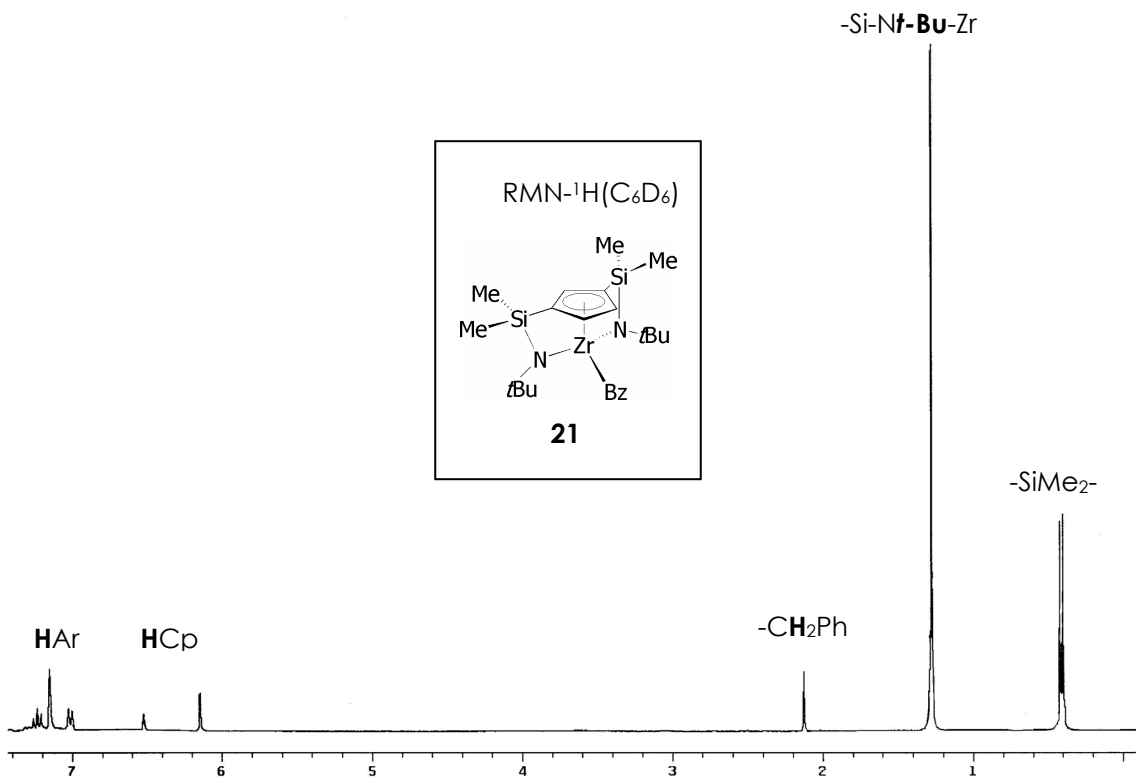
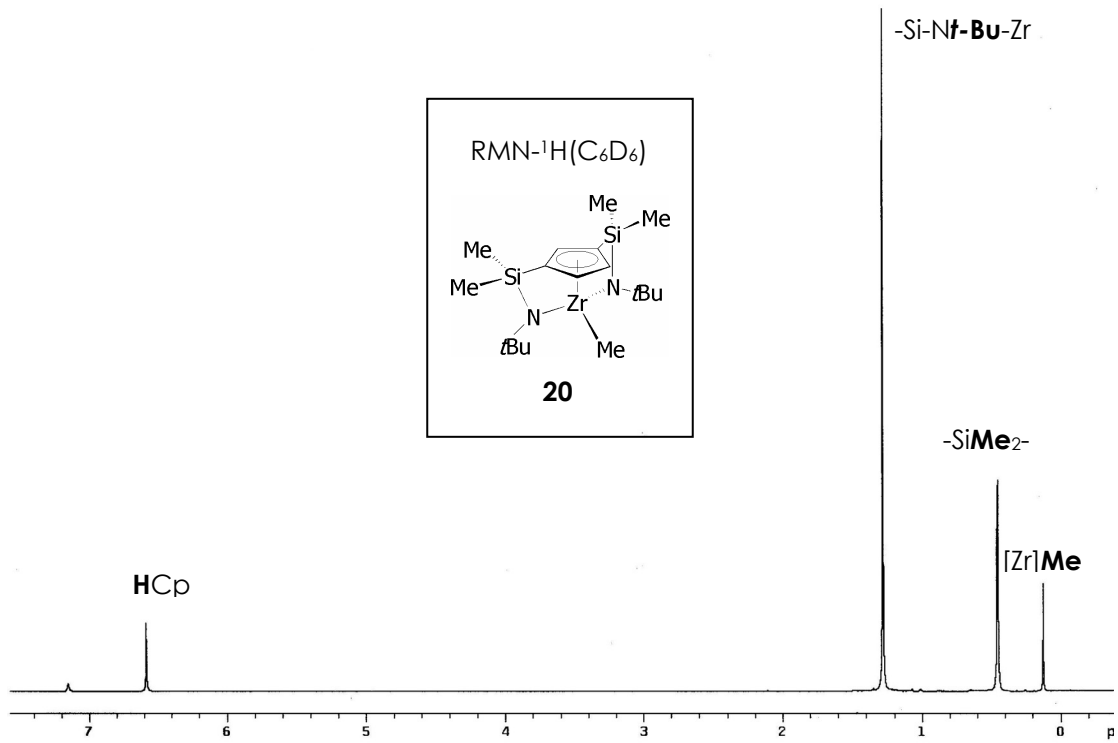


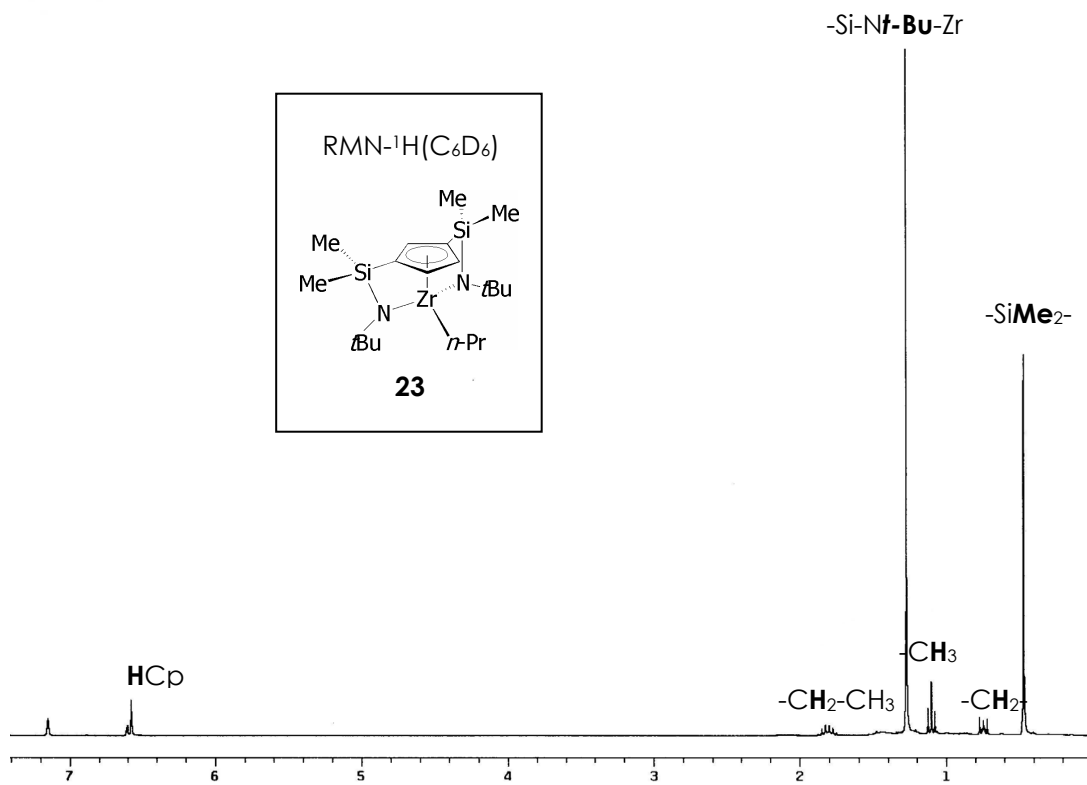
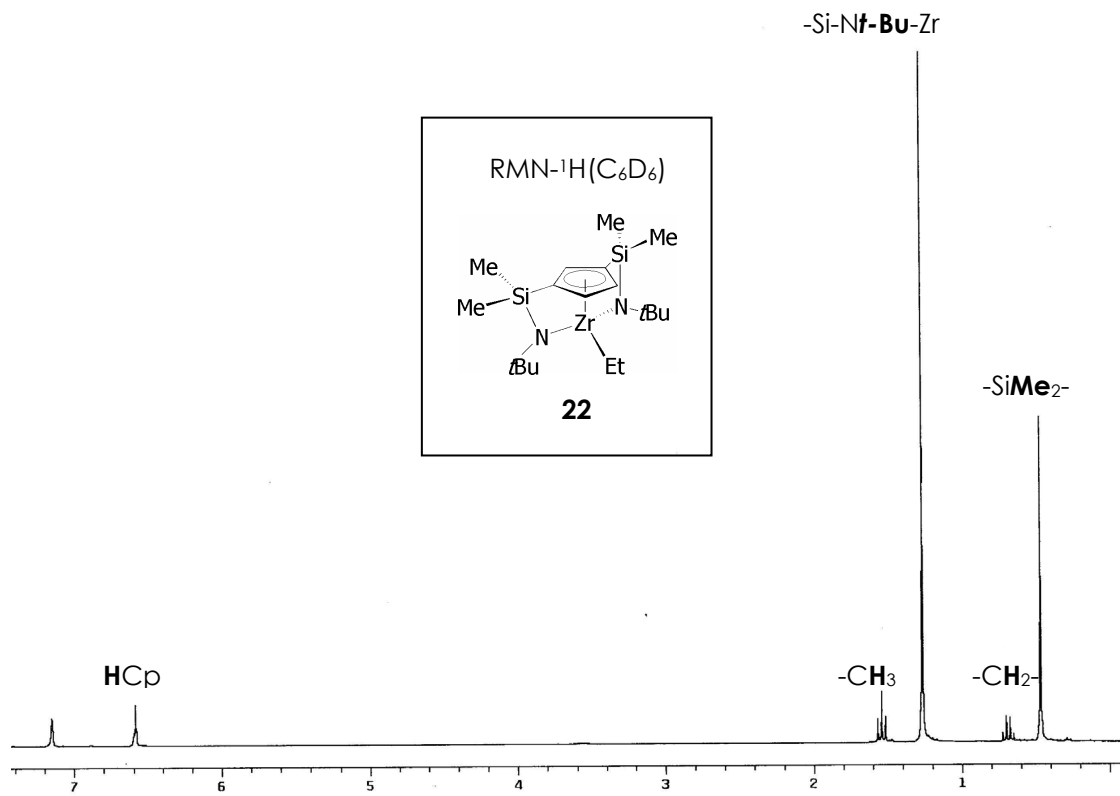


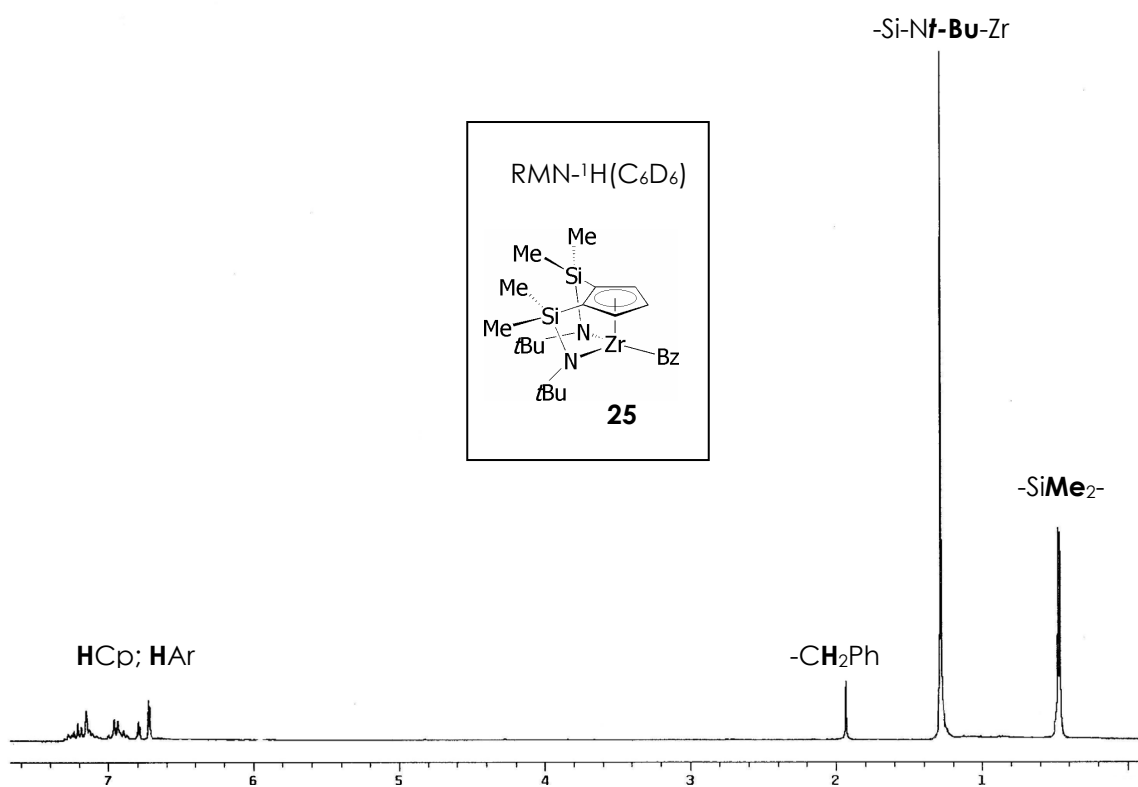
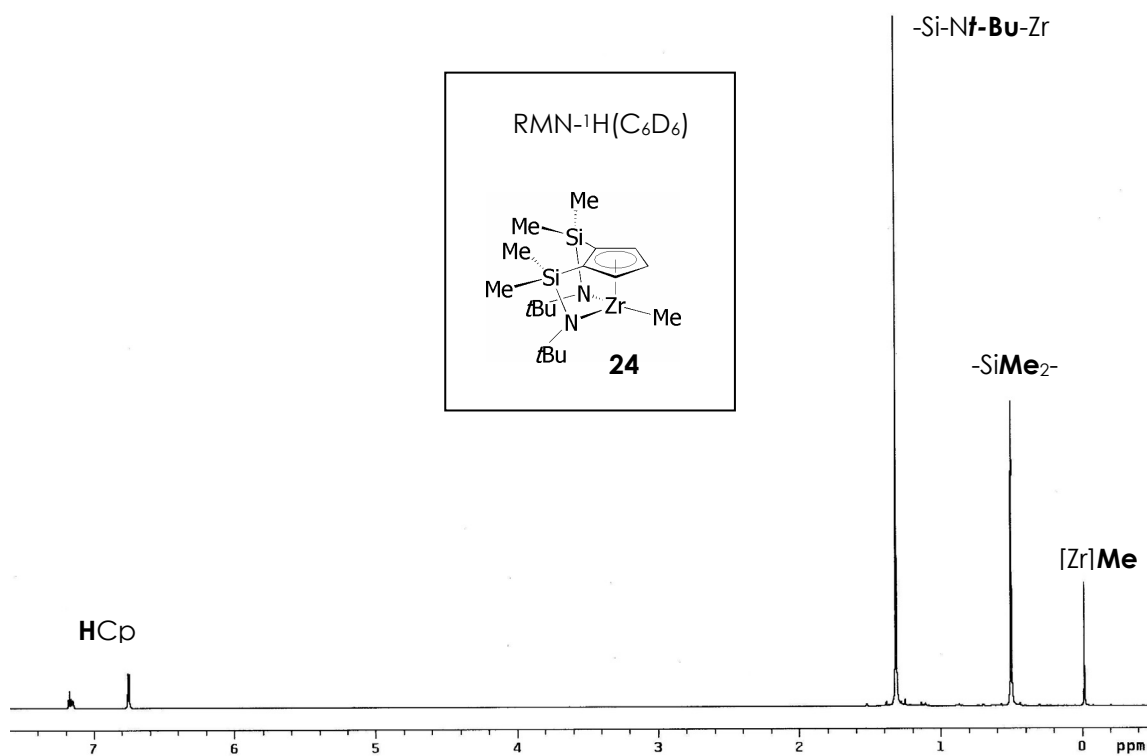


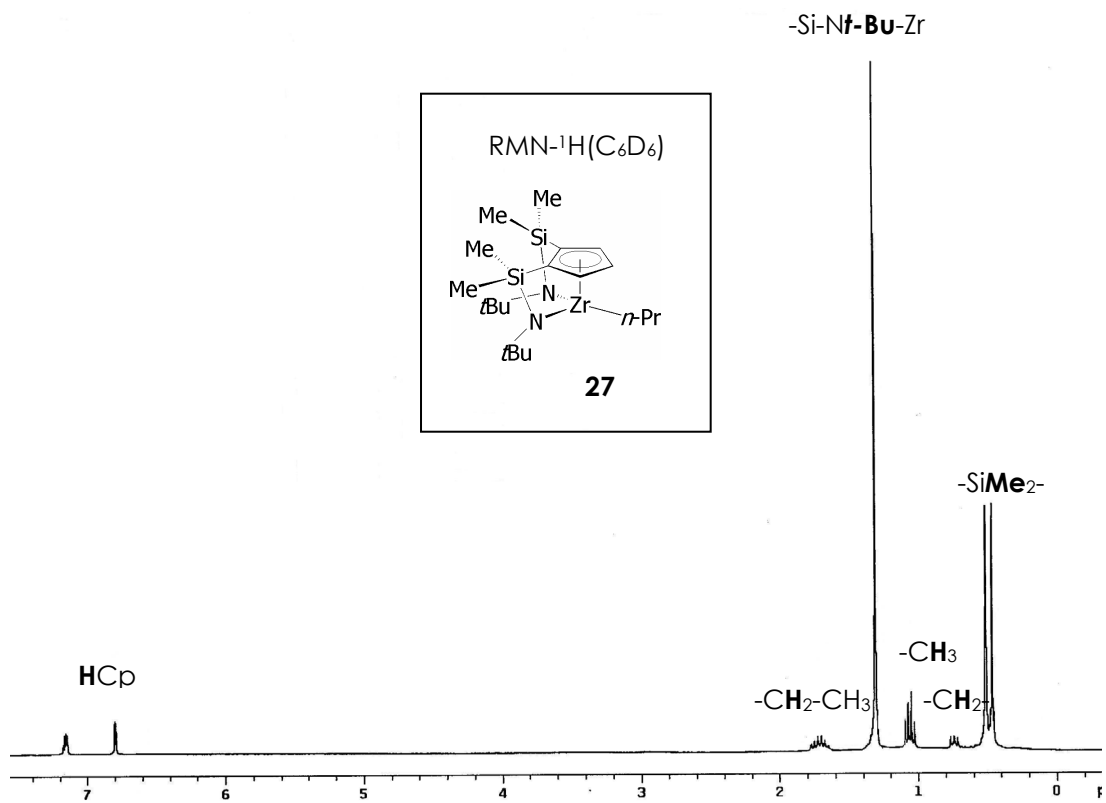
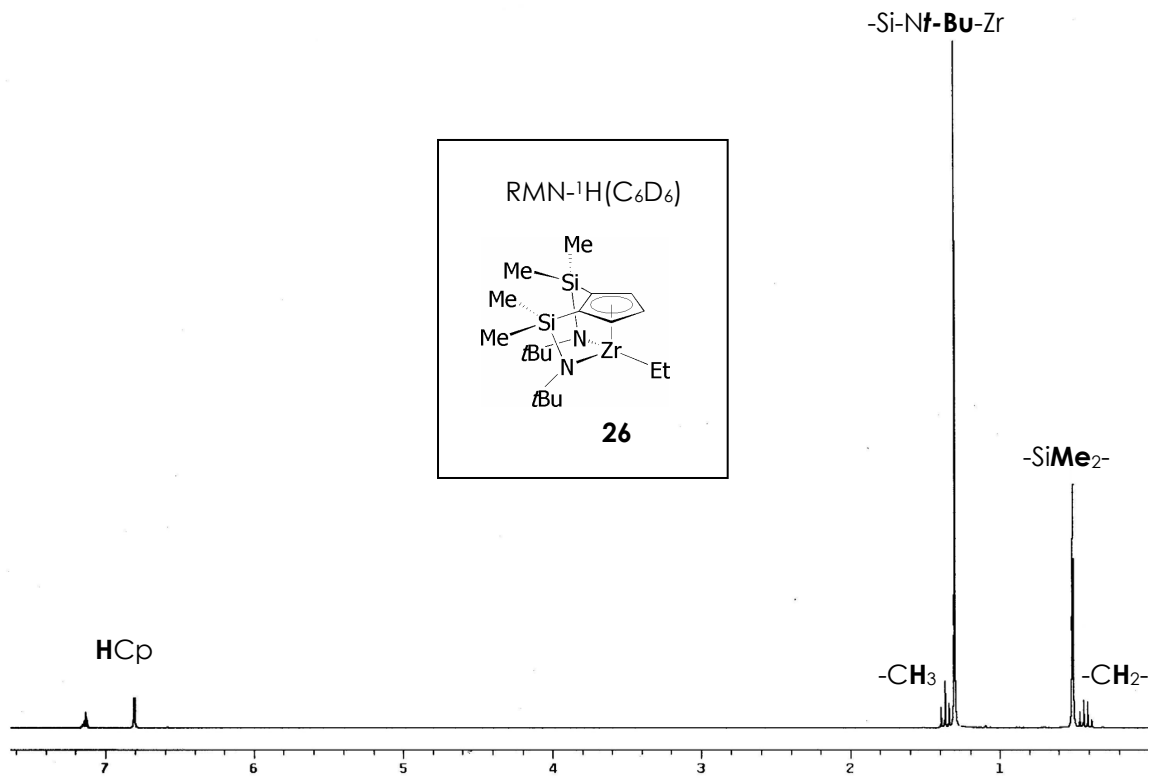


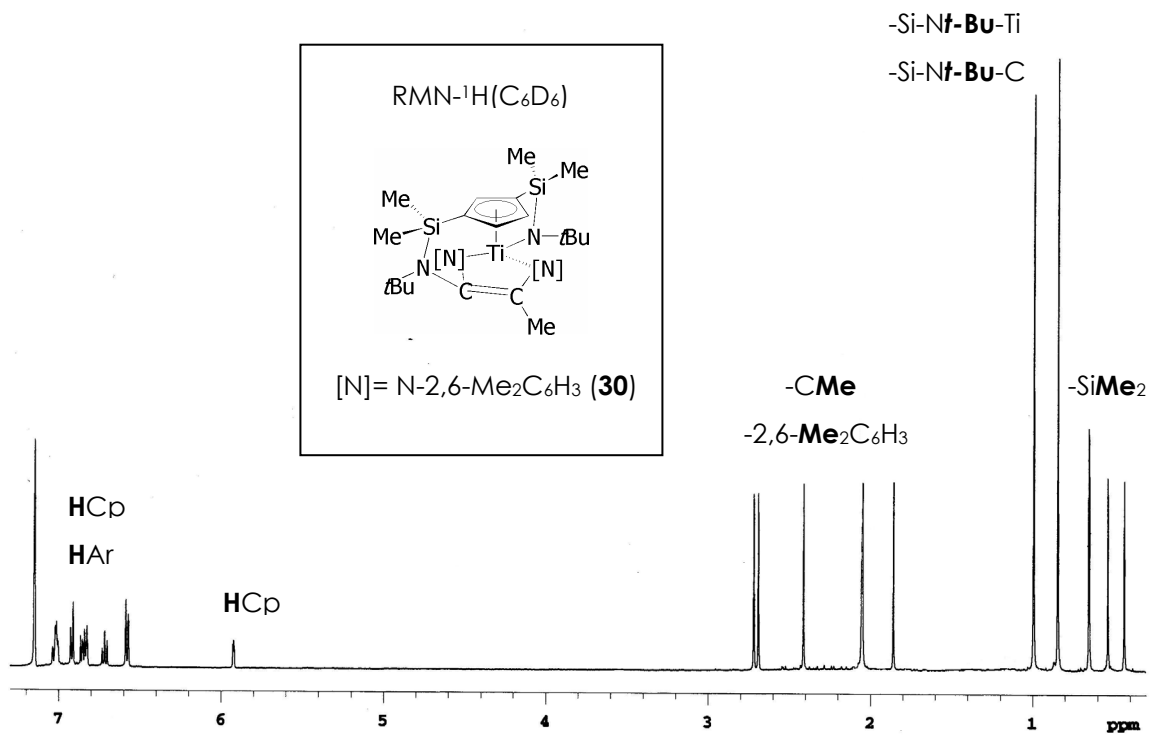
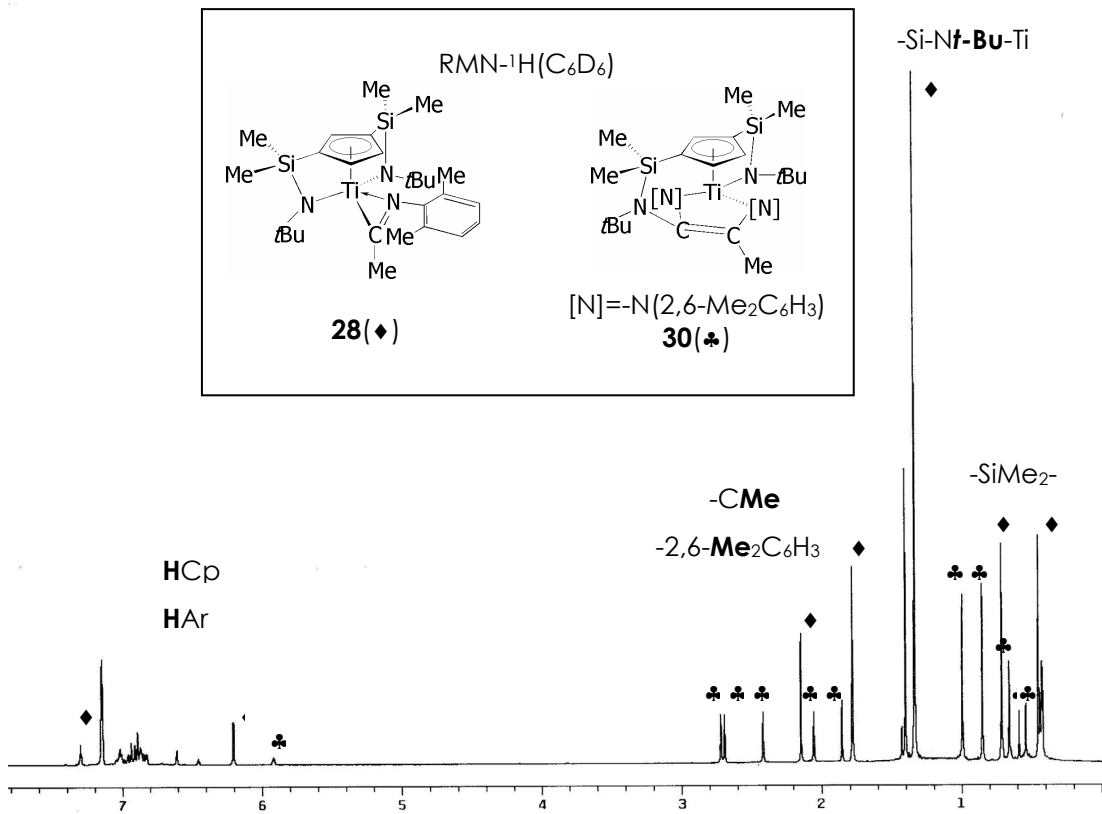


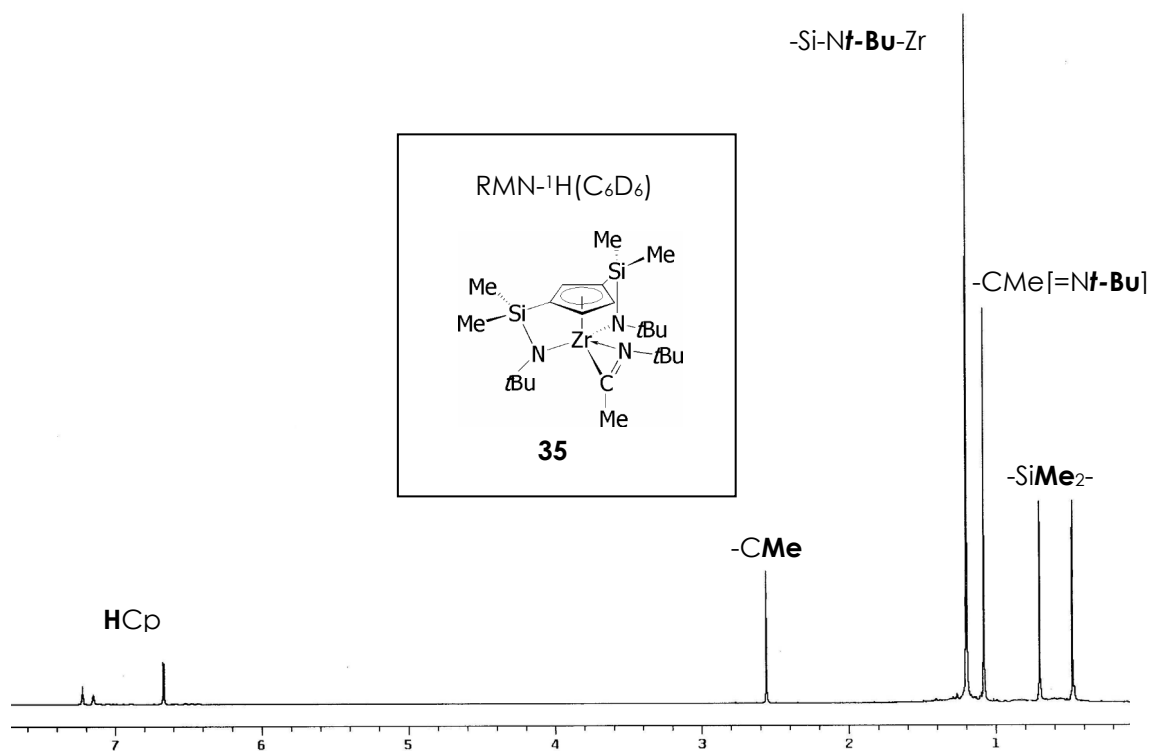
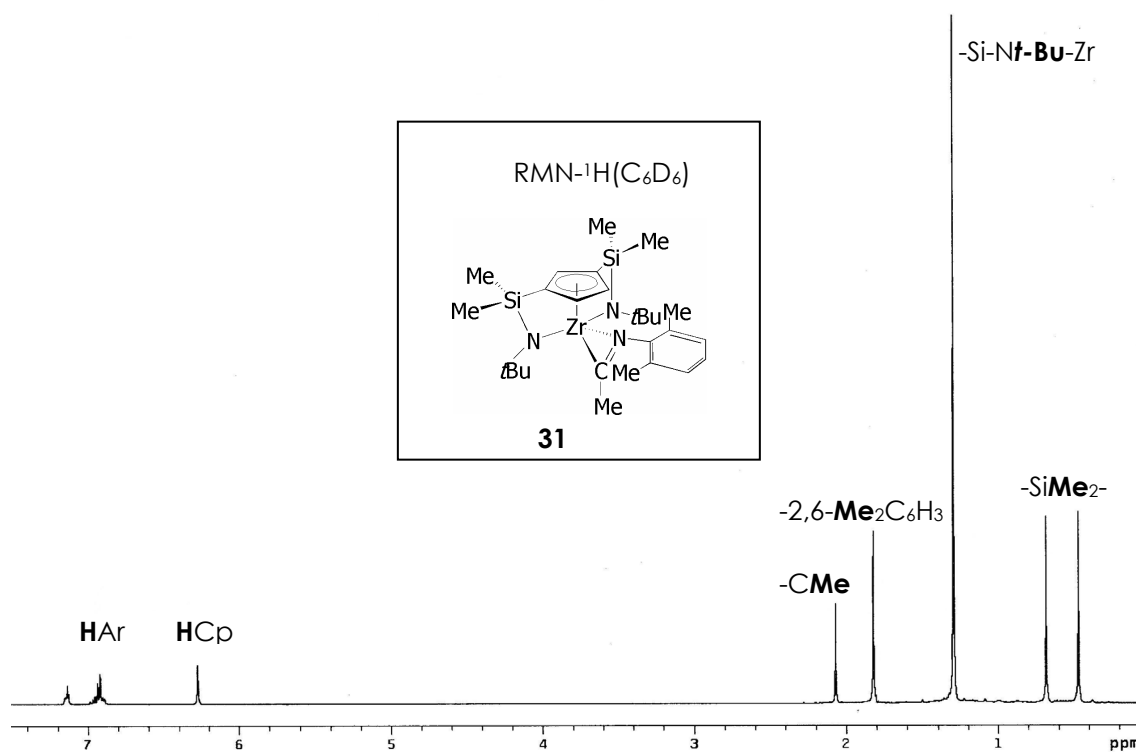


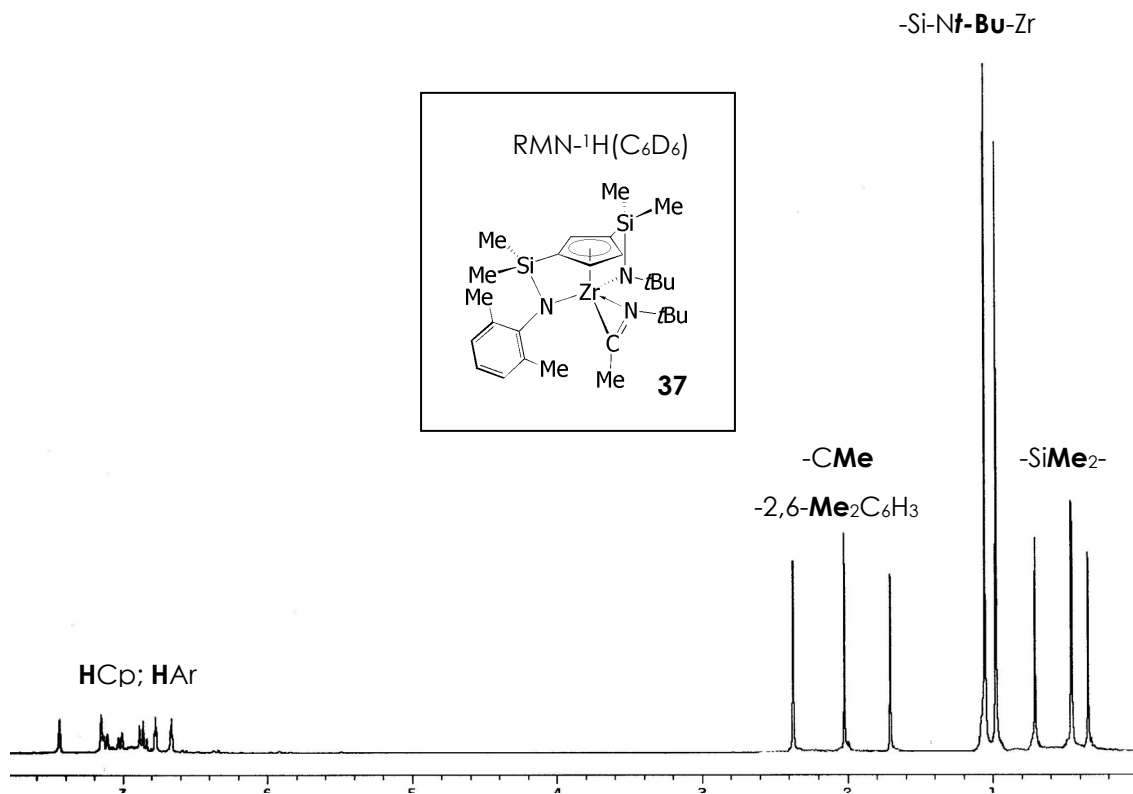
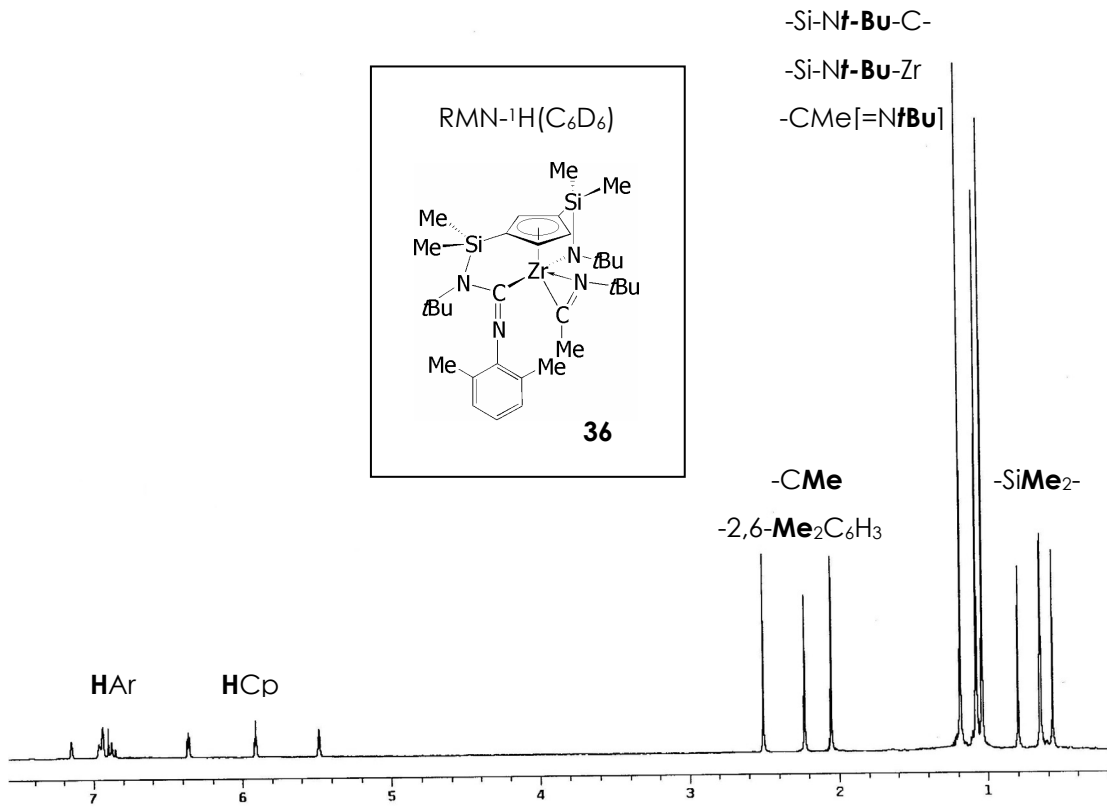


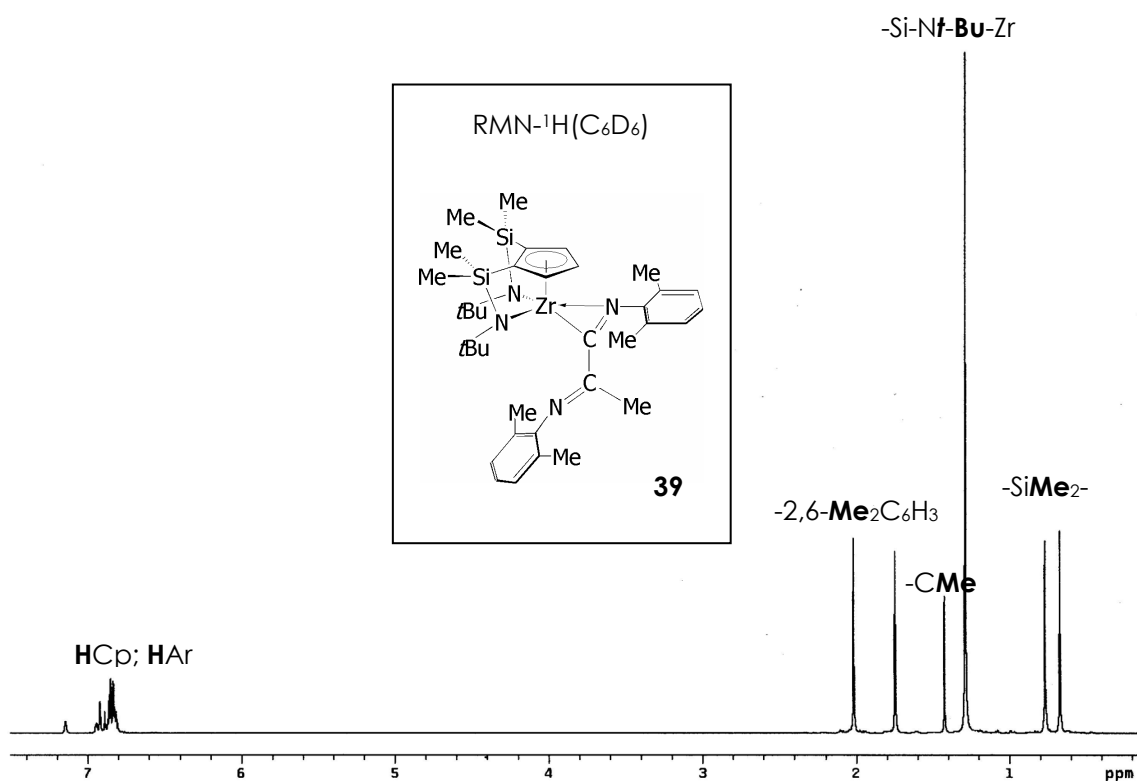
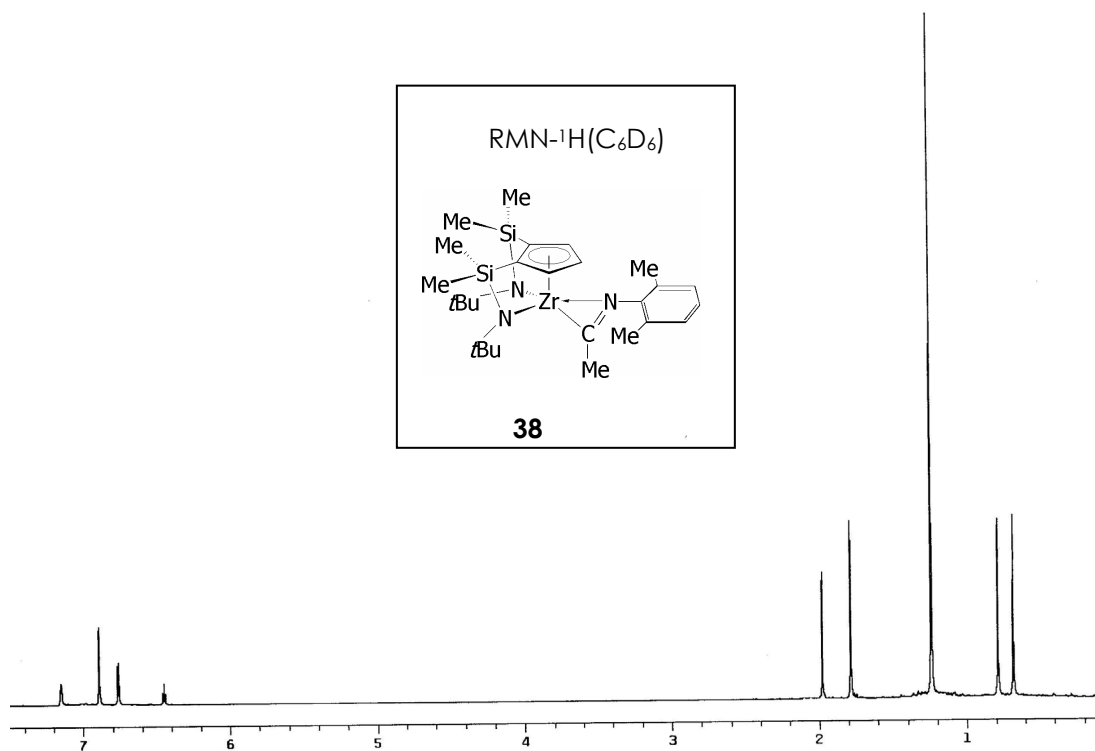


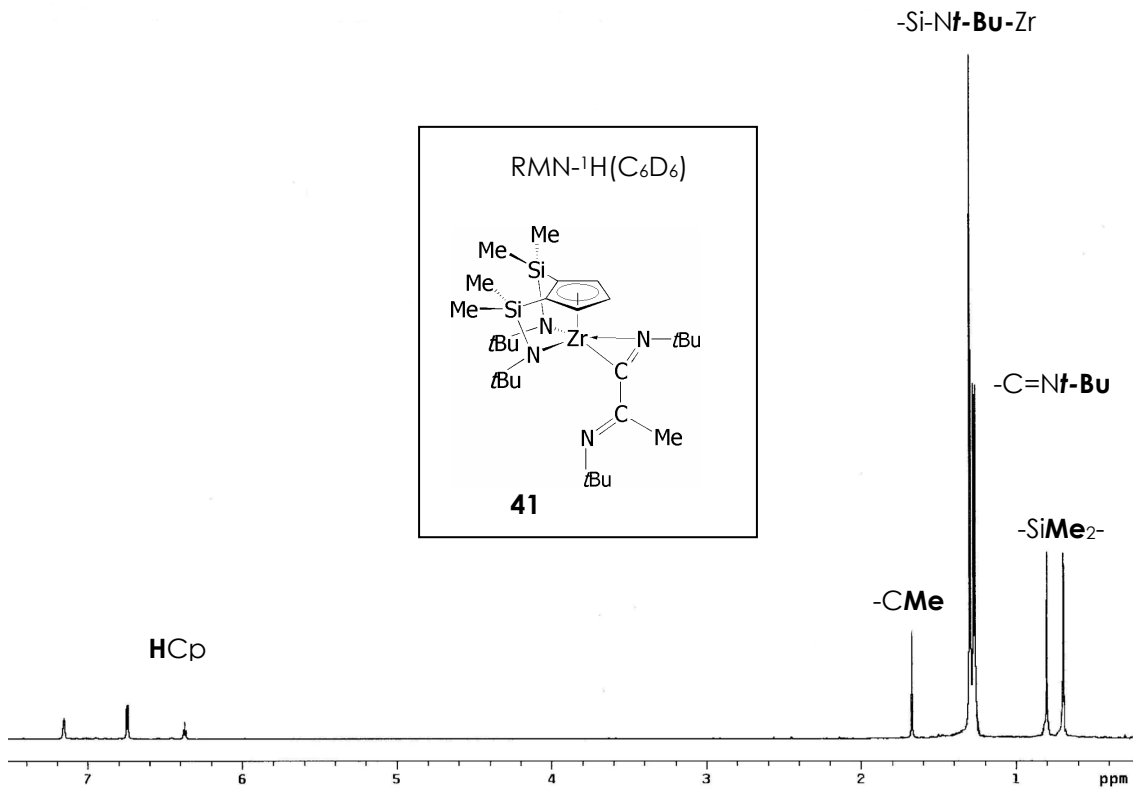
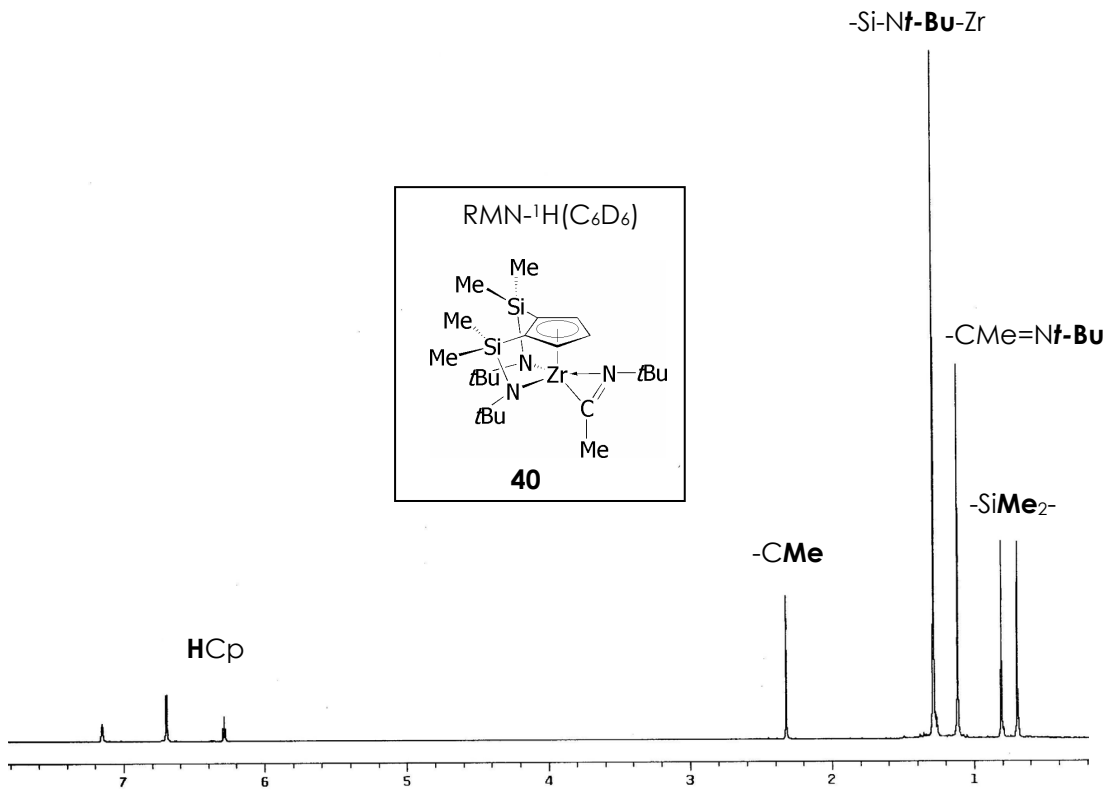


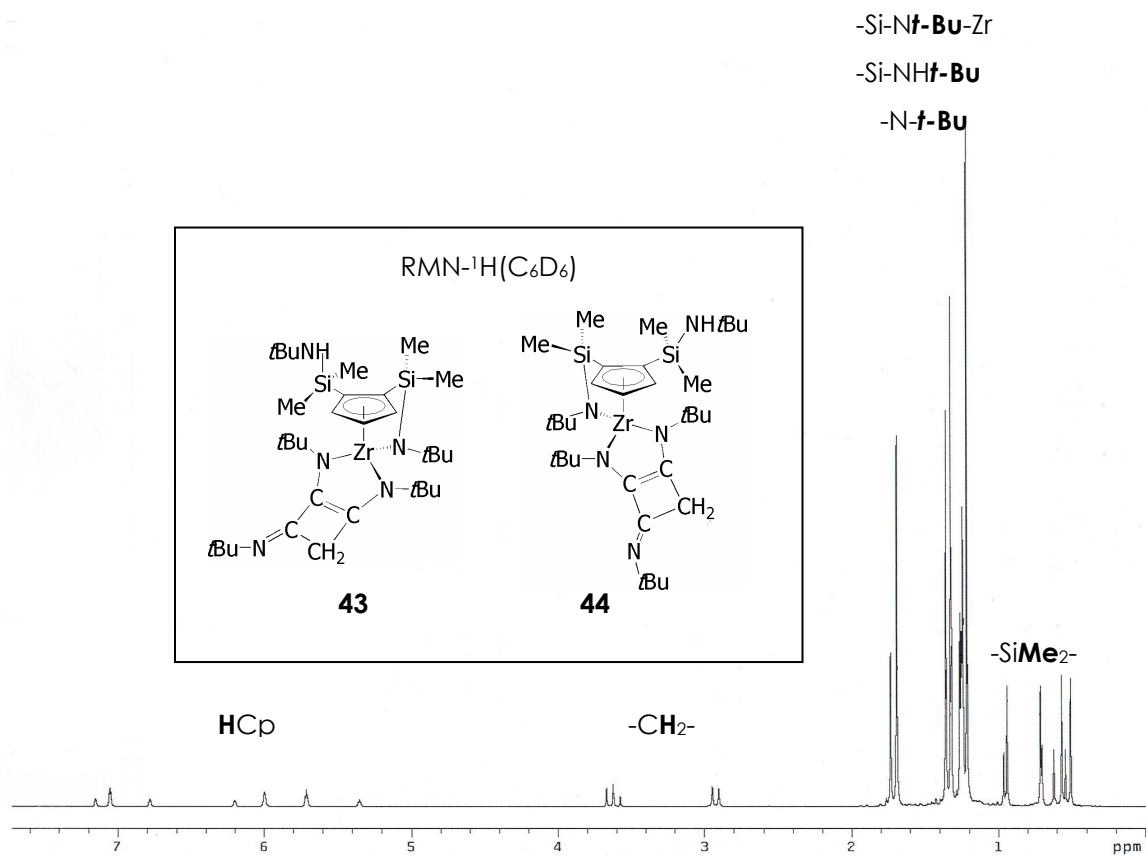
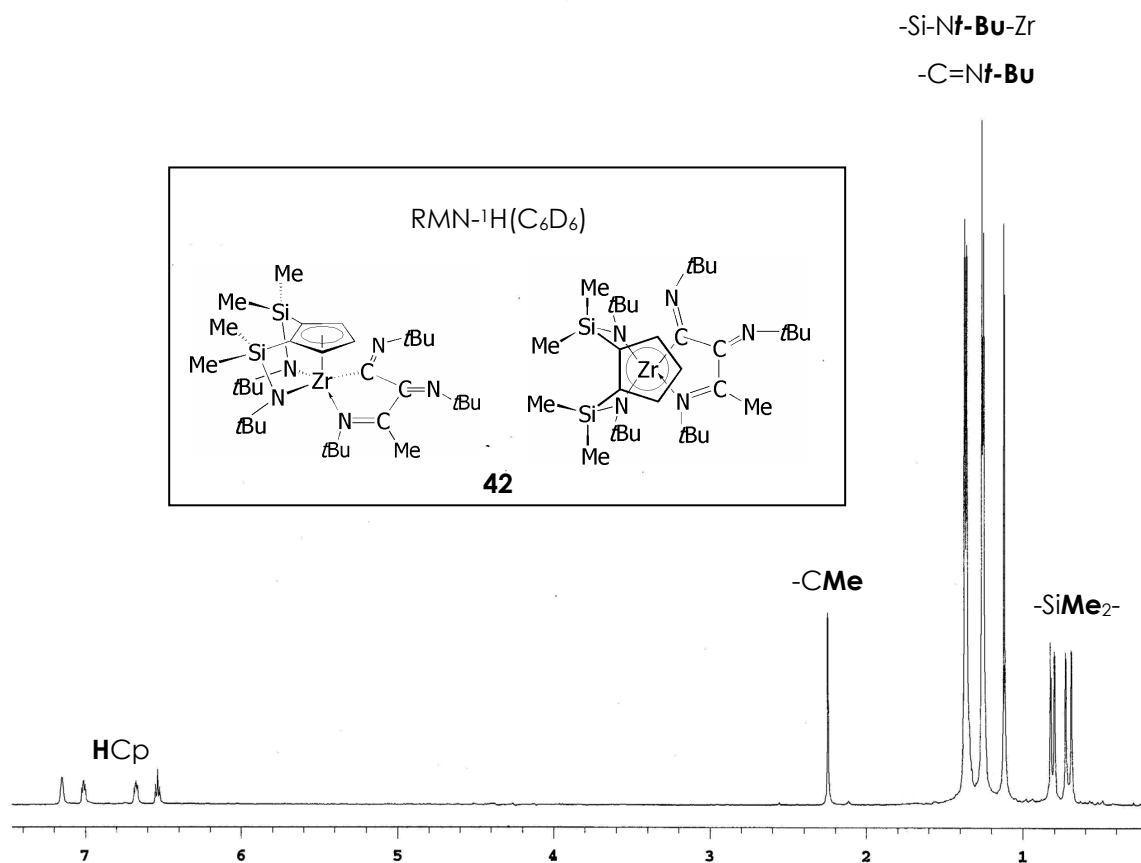


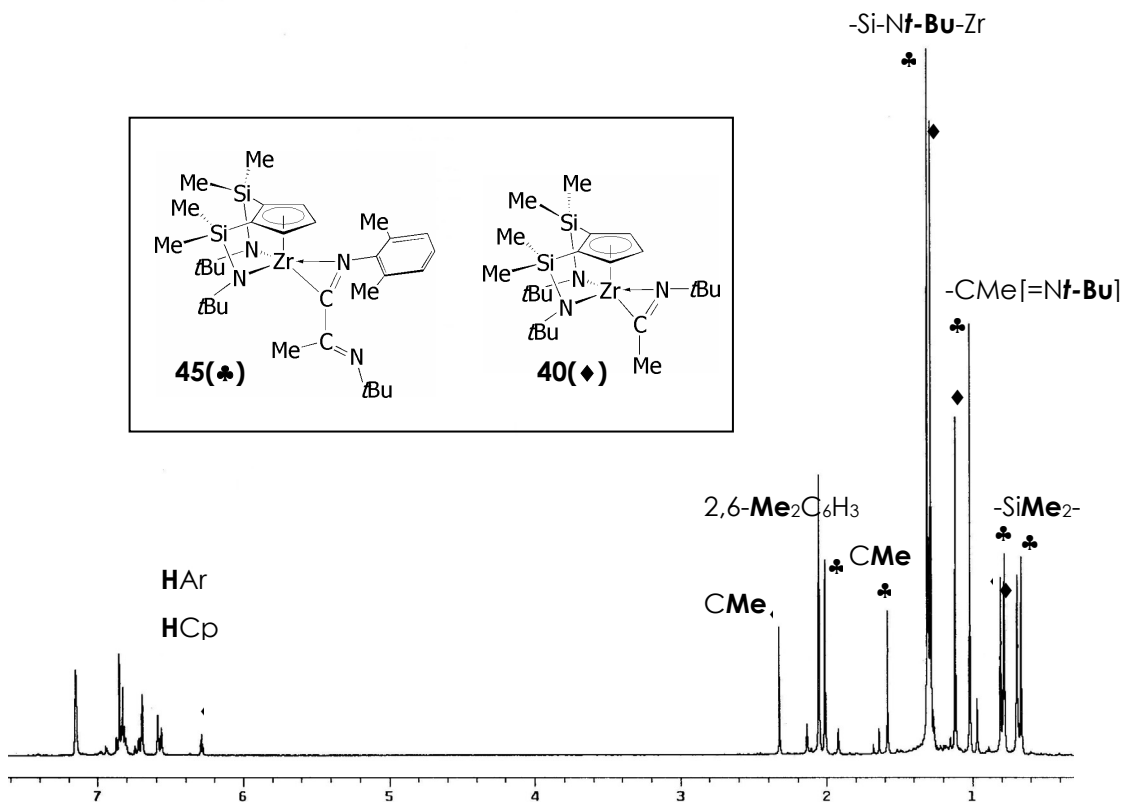
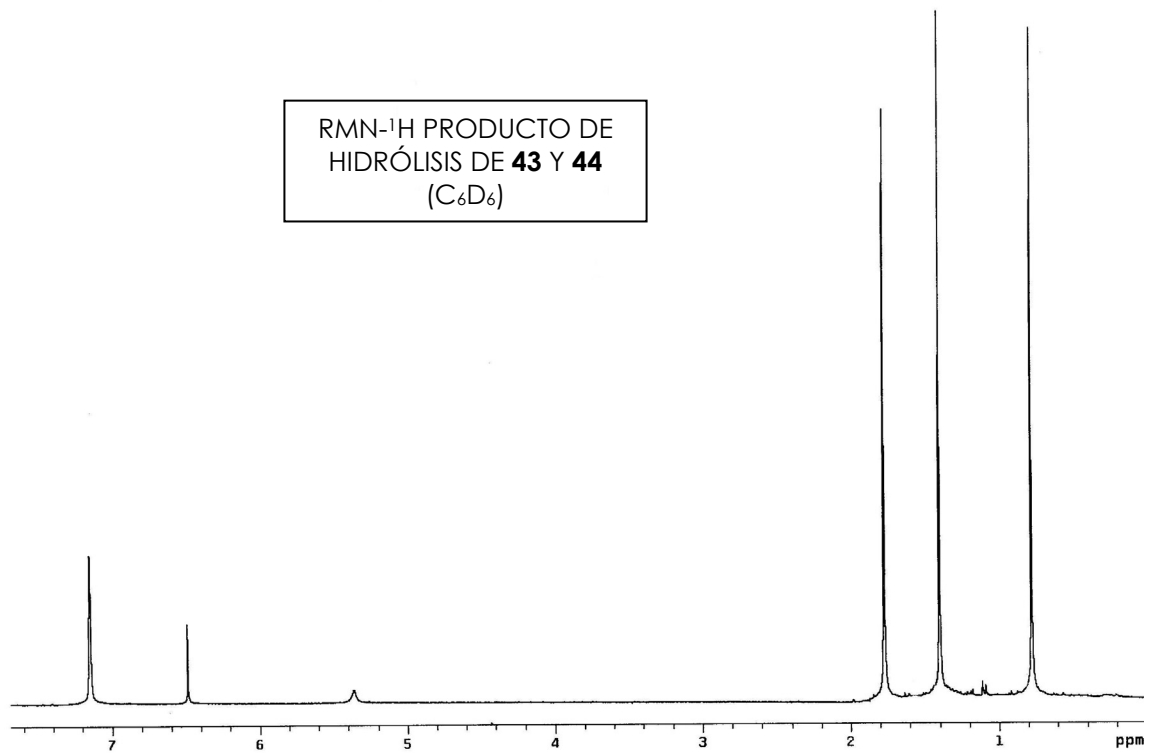


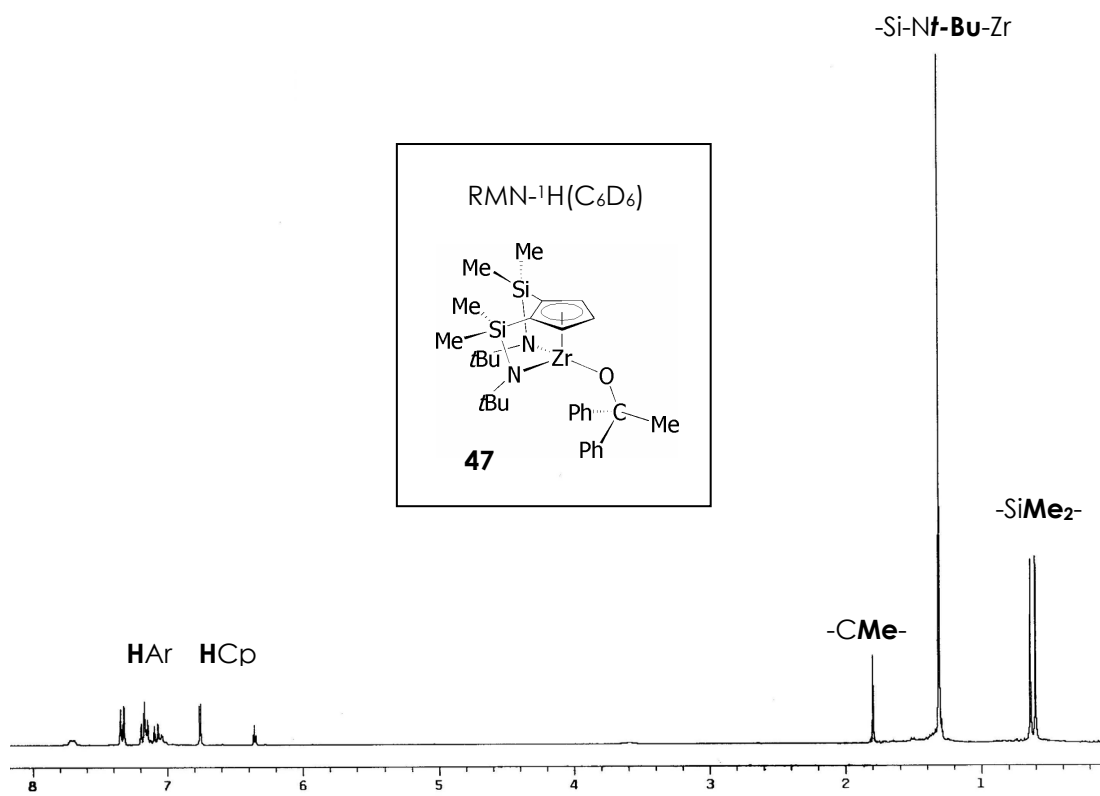
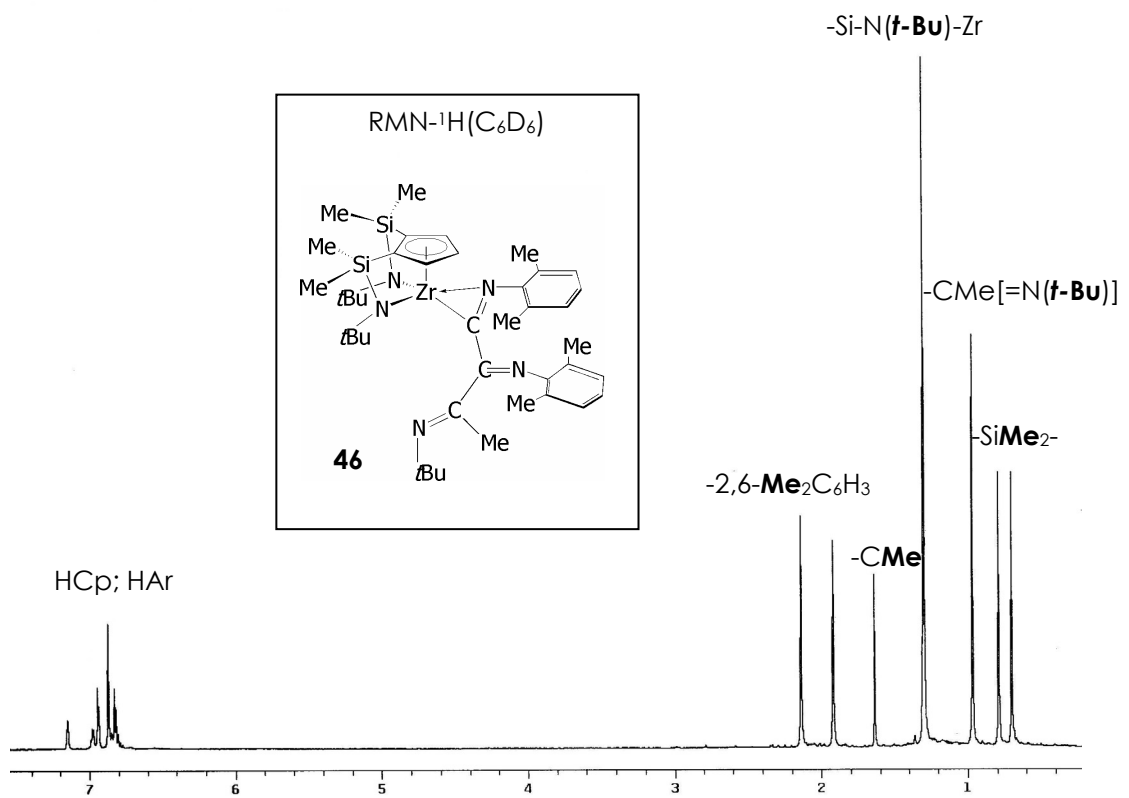


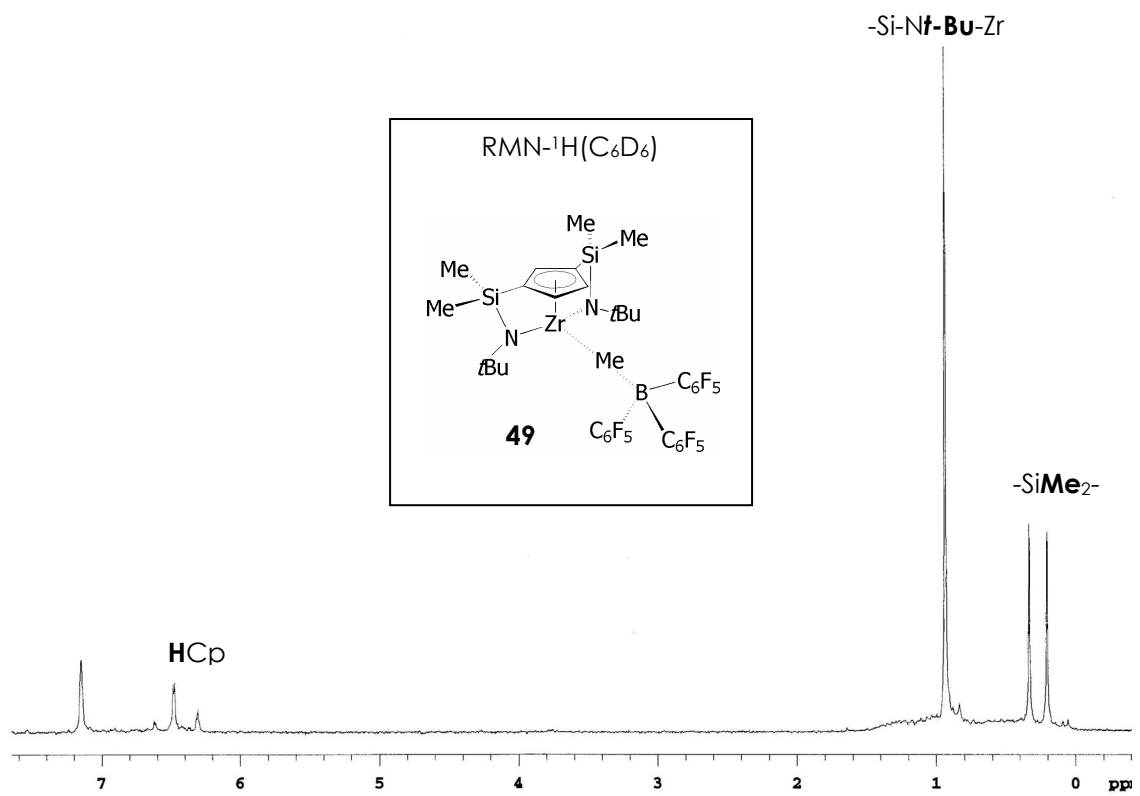
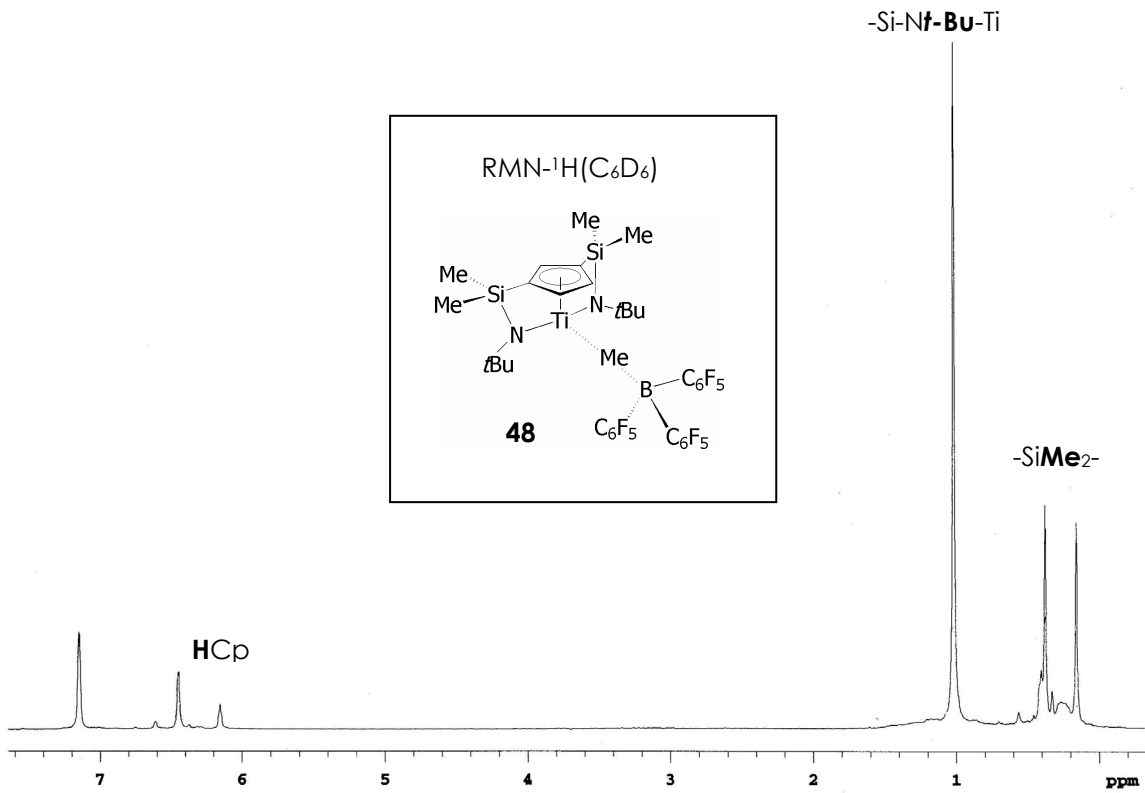


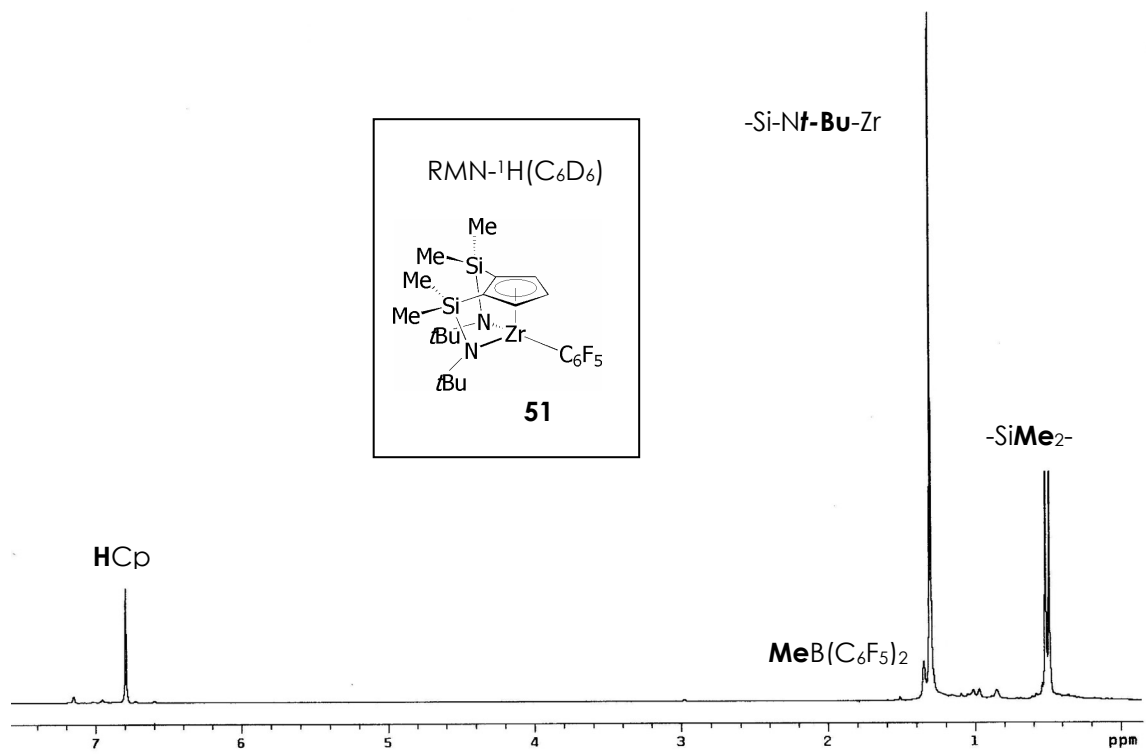
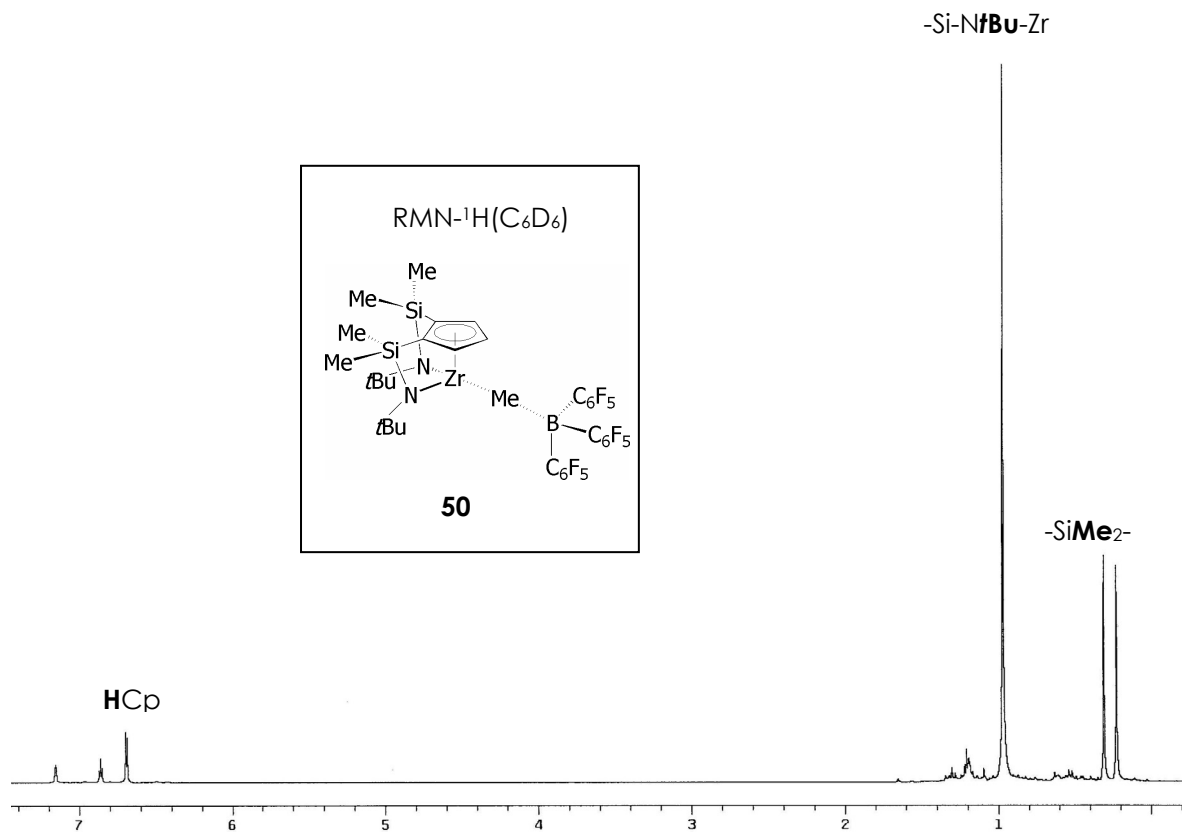


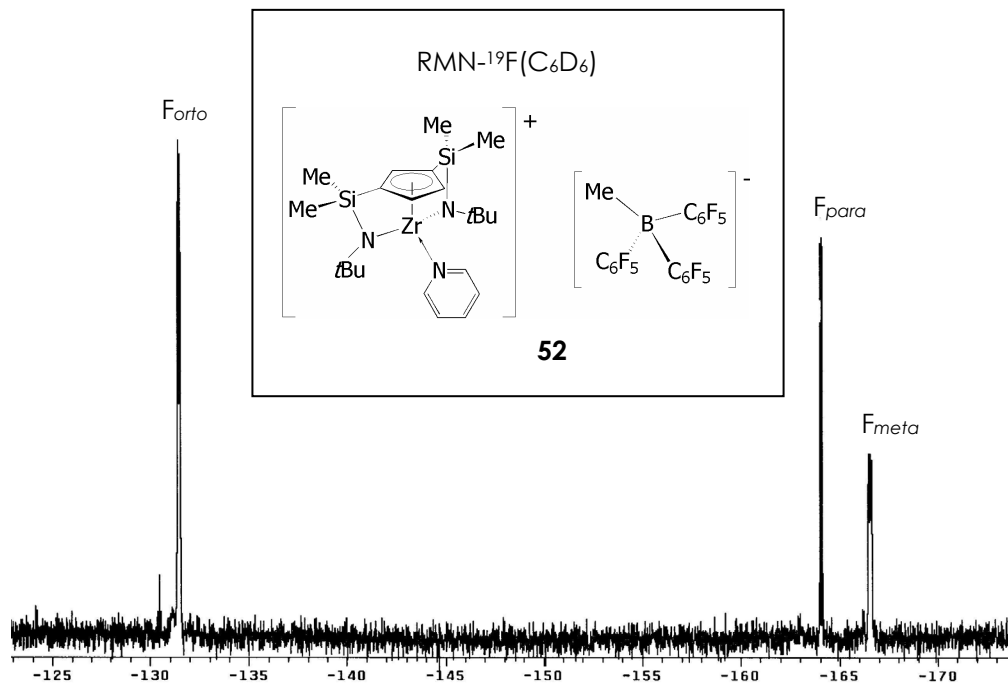
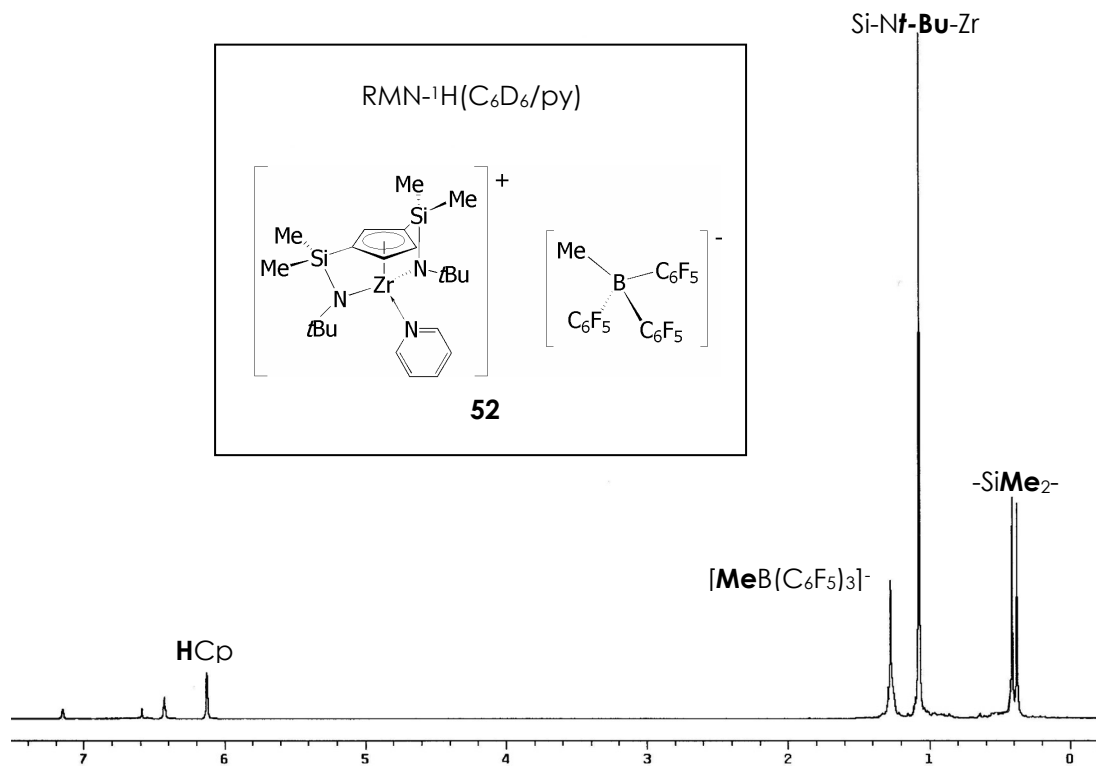


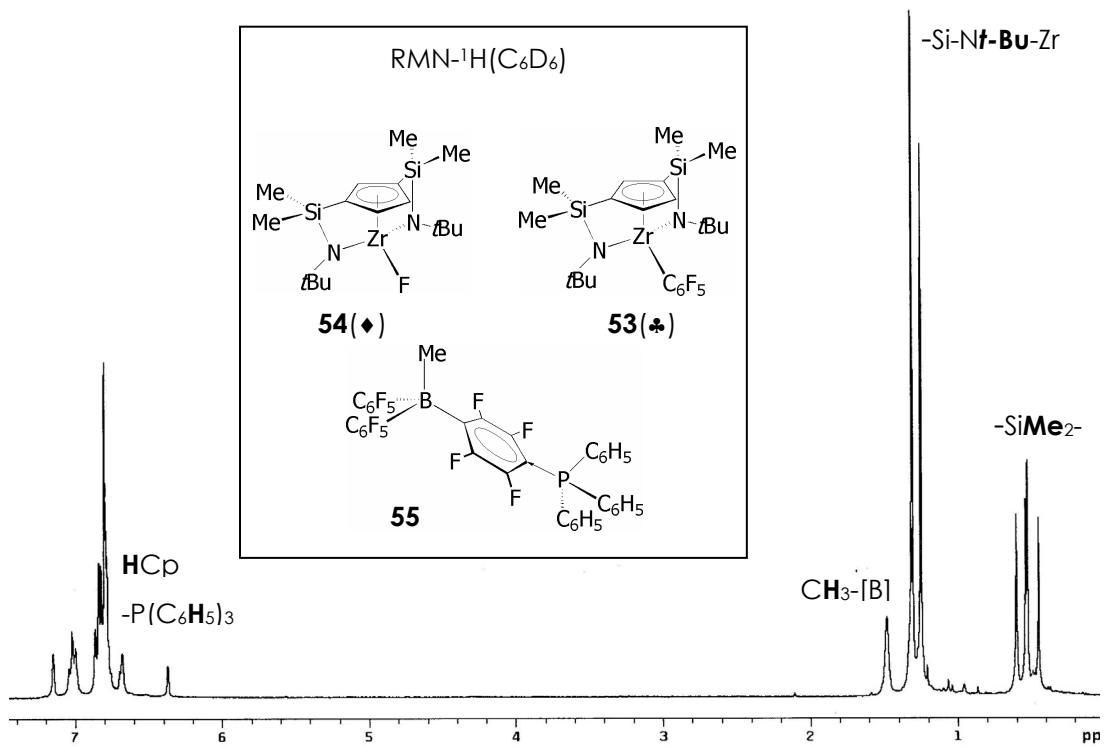
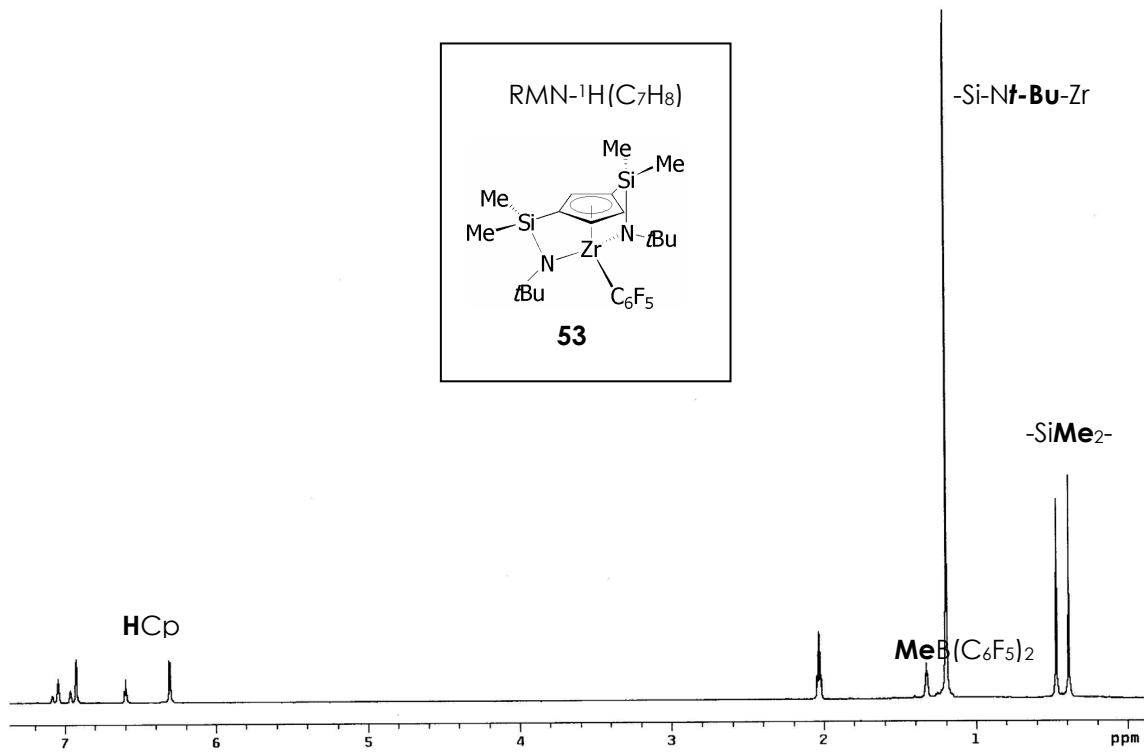


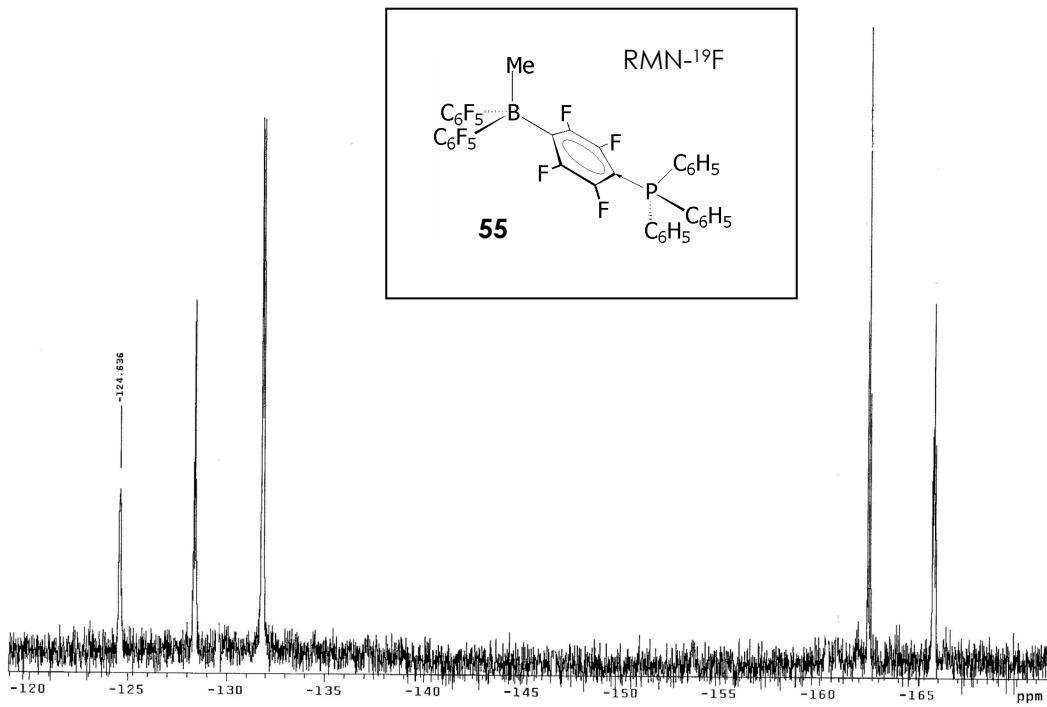
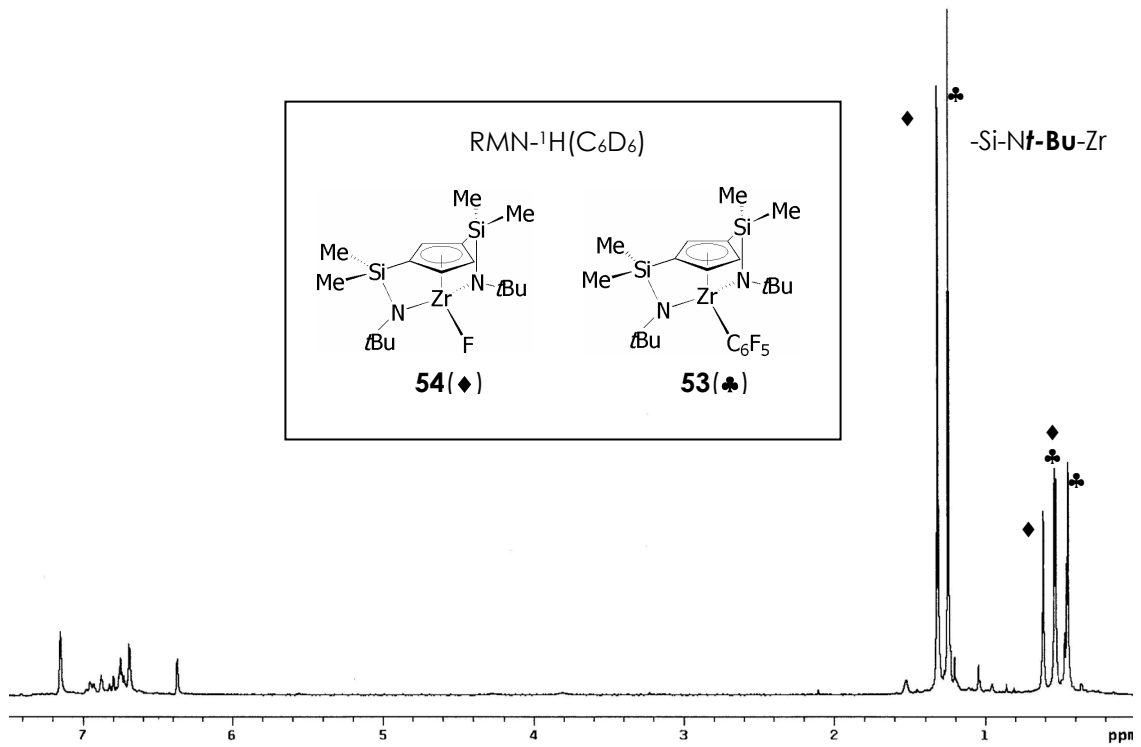


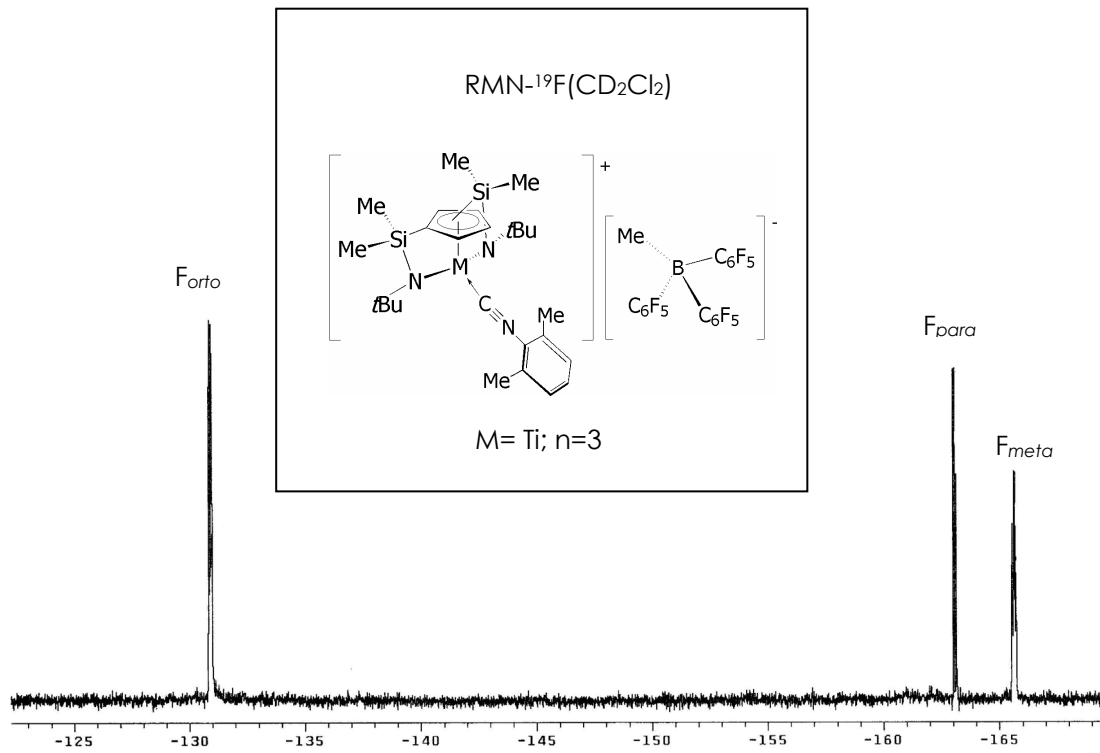
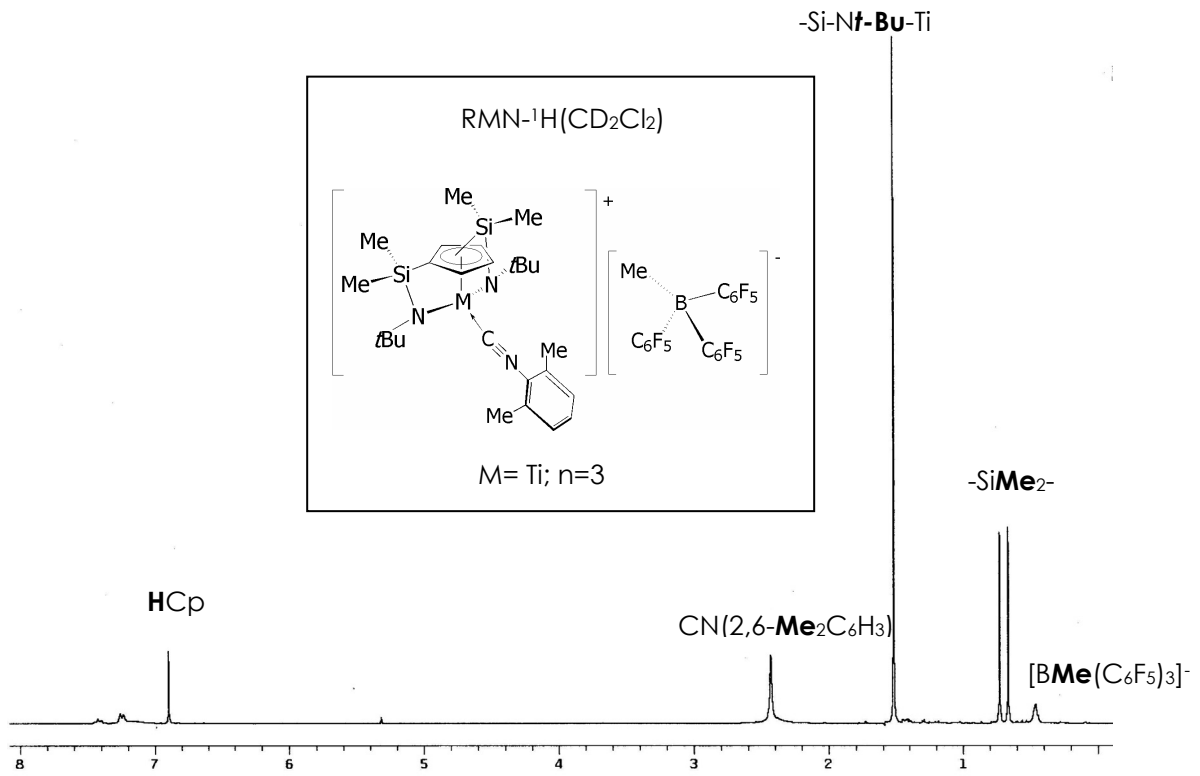


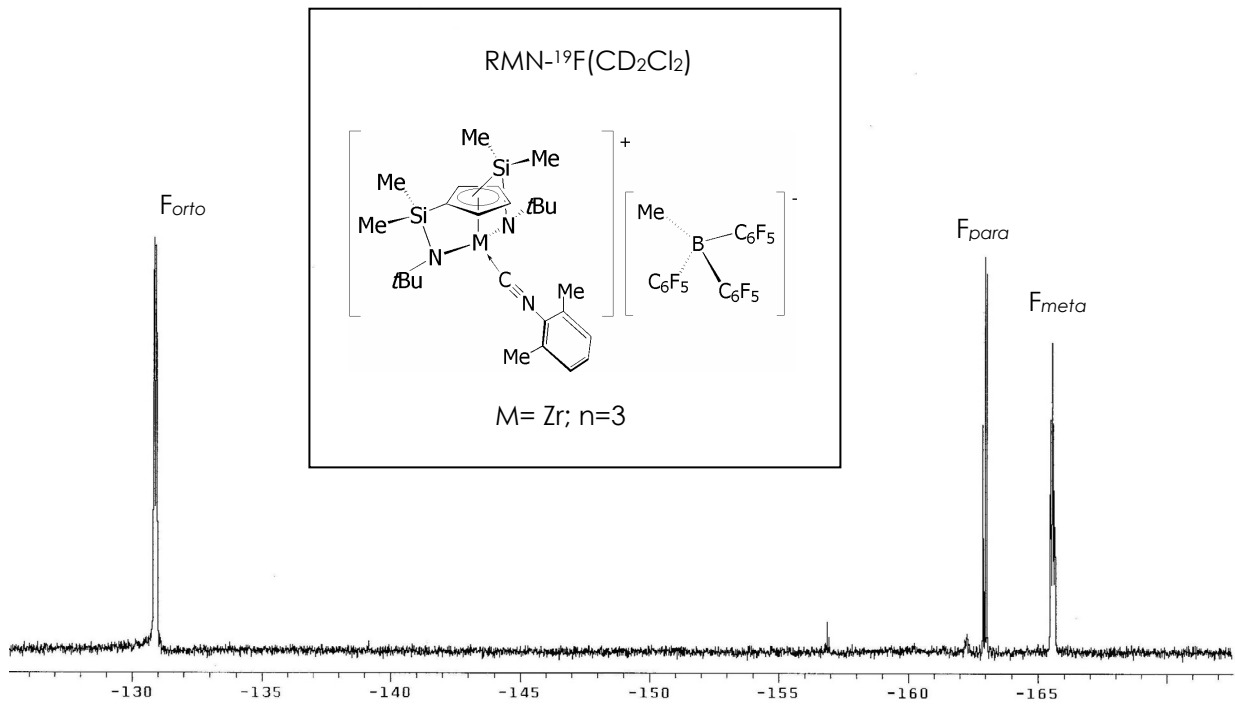
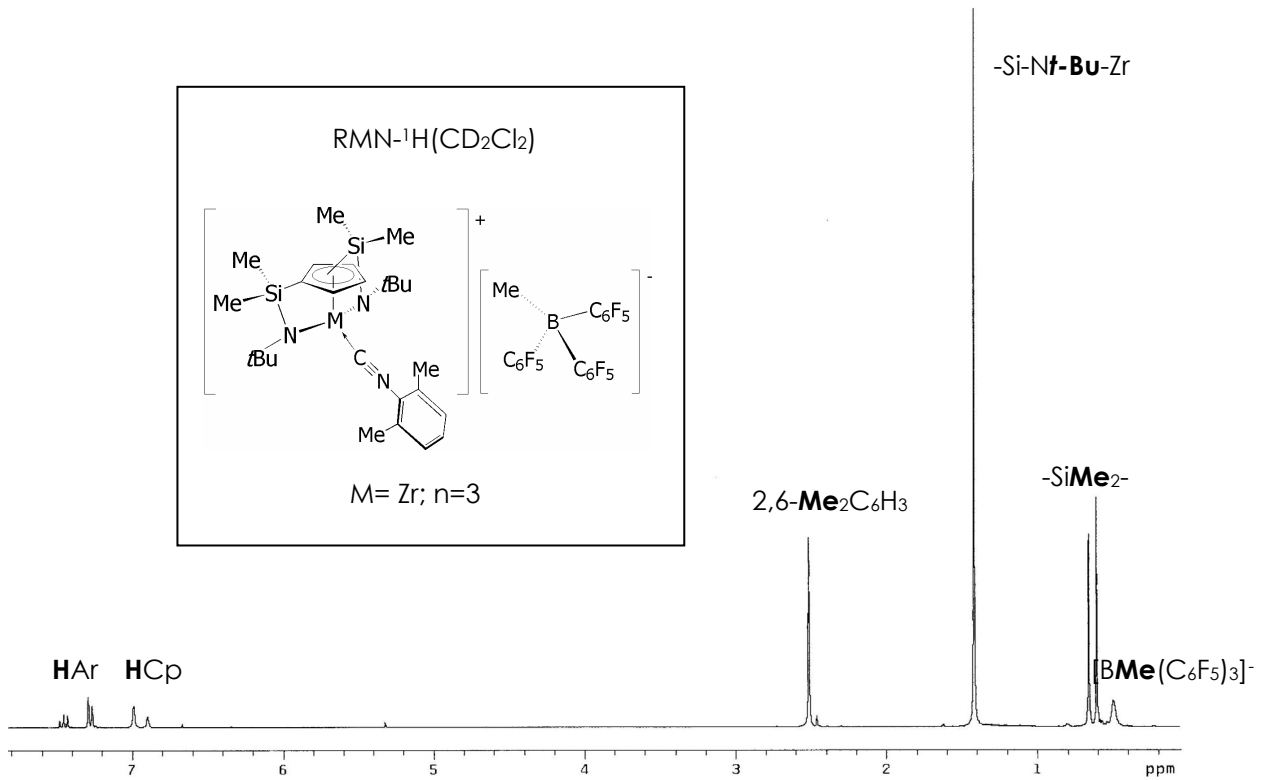


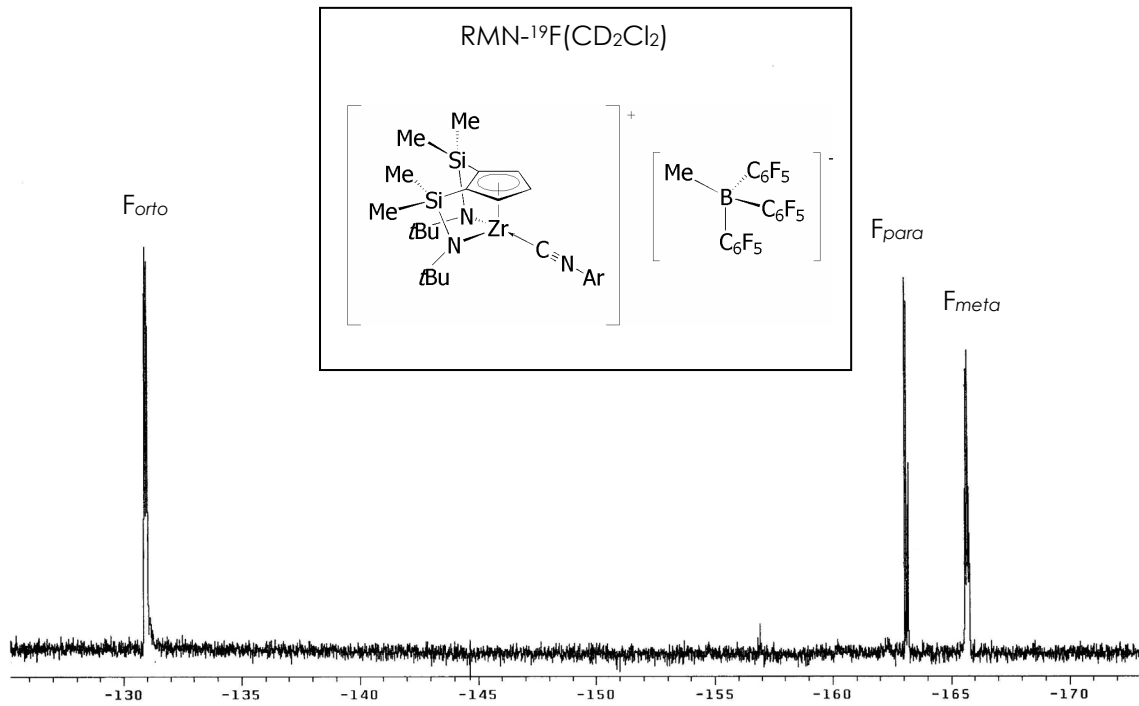
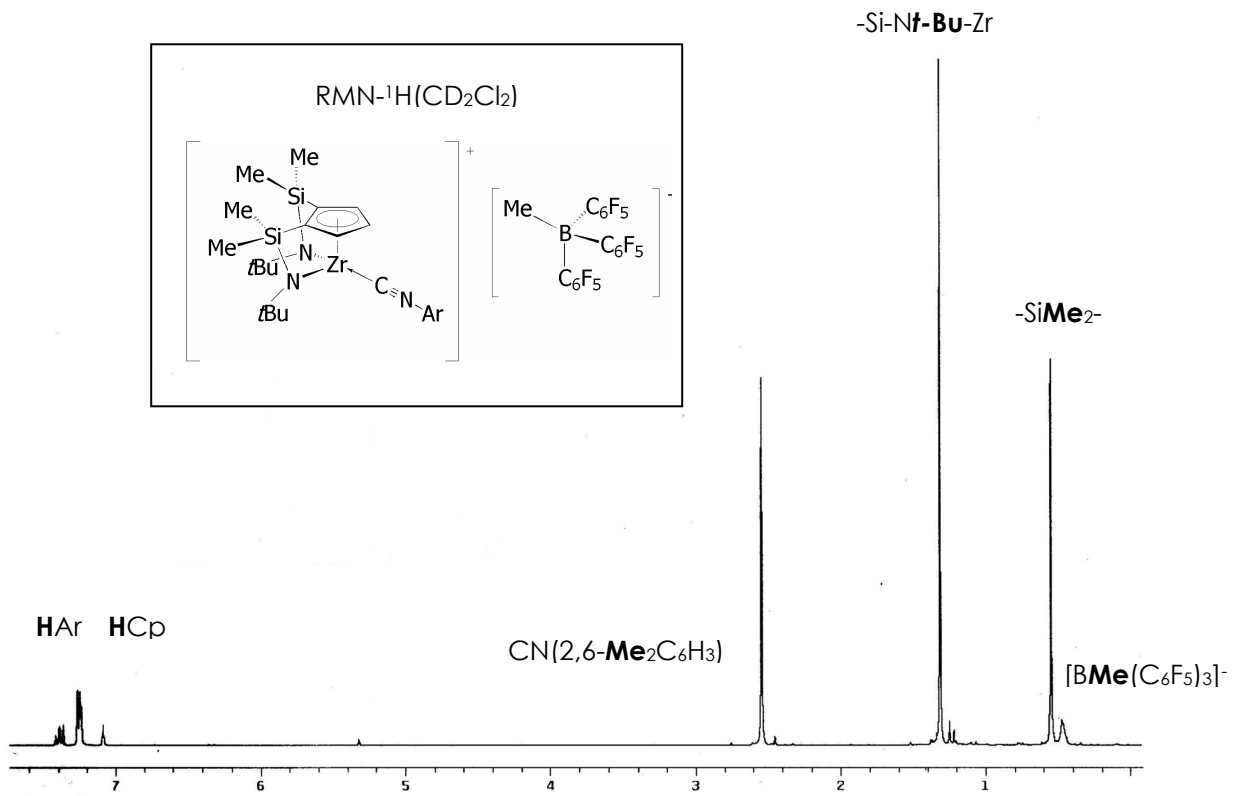












SUMMARY

1- INTRODUCTION

2- RESULTS AND DISCUSSION

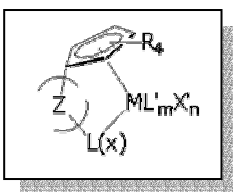
3- CONCLUSIONS

4- REFERENCES

1- INTRODUCTION

Critical polymerization parameters such as activity, molecular weight, polydispersity and microstructure of the resulting polyolefins can be controlled by structurally well-defined and, on the molecular level, modifiable metal complexes. The use of metallocenes¹ as homogeneous polymerization catalysts has dramatically improved the understanding of mechanistic features such as the nature of the active sites and the influence of ligand structure on the regio- and stereoselectivity. One of the many advantages of the bis(cyclopentadienyl) ligand systems, however occasionally turns into a disadvantage: the characteristic and highly consistent electronic and steric situation within the bent metallocene unit has long been recognized to cause substantial steric blocking of the metal center-reaction site. Enhancement of reactivity is observed when the two ring ligands are "tied back" by a dimethylsilanediyl link as in many Brinztinger-type²⁻⁸ *ansa*-metallocene complexes. But even in such cases the "wedge" of the metallocene moiety still turns out to be too congested to allow, for instance, the efficient polymerization of α -olefins.

In order to alleviate this steric constraint of the metallocenes, one could utilize instead of two cyclopentadienyl ligands, one cyclopentadienyl ligand that contains an additional coordinating site X or L tethered to the periphery of the five membered ring via a bridge Z, where X is a one-electron, L is a two-electron ligand, and Z is a covalent bridge of appropriate length. Such bidentate ligands may form chelate complexes in which the cyclopentadienyl group and the additional donor group X or L are both interacting with one metal center.



The cyclopentadienyl ligand is known to act mostly as an inert supporting ligand for a reactive transition metal center but not actively participating in a given substrate transformation. However, under certain conditions, for example during catalytic cycles, the cyclopentadienyl ligand may be involved in irreversible chemical reactions or may even dissociate from the metal. If a second donor (preferentially a multiply bonding ligand) tethered to the cyclopentadienyl ligand is bound as firmly as a cyclopentadienyl ligand, it will increase the stability of the entire ligand framework and prevent exchange or decomposition reactions.

A new family of active polymerization catalysts was developed by exchanging one cyclopentadienyl ring by an amido moiety; these are often referred as *Constrained Geometry*

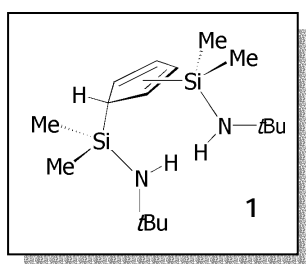
Catalysts (CGCs⁹), given by the chelate bite angle imposed by the cyclopentadienyl and amido donors.

The technological applications of these type of catalysts are based not only on their electronic unsaturation. According to the *neutral ligand formalism* an amido moiety can donate, at most, three electrons and thereby the metal center is more Lewis-acidic with two electrons less than a cyclopentadienyl group. They are also based on their sterically open reactive sites, combined with rigidity of the molecular framework and thermal stability. These features facilitate the coordination of the bulkier olefins, allowing the synthesis of various copolymers of ethylene with 1-hexene, 1-octene,¹⁰⁻²³ styrene^{22,23-26} and other larger α -olefins.

Since initial introduction of *ansa*-ligand [(C₅R₄H)SiMe₂(NH*t*Bu)] by Bercaw²⁷ and coworkers many structural modifications, on the cyclopentadienyl substituents, on the type and size of the bridging function, on the nature of the group attached to the nitrogen atom and on the pendant donor group on the cyclopentadienyl ligand, have been worked out to achieve a desired catalytic behaviour.

Studies by Canich and Waymouth have shown that the Cp substitution pattern has limited influence on the stereoregularity of polypropylene, while both regioselectivity and molecular weights are affected to a greater extent. The nature of the bridge affects the catalytic activity in propylene polymerization and, to a minor degree, the polymer microstructure. The steric bulk of the amido substituent generally affects the polymer molecular weight, in a manner which depends on Cp substitution and monomer type.

Although multiple variations have been made, it appears that [(η^5 -C₅Me₄)SiMe₂(N*t*Bu)]TiCl₂²⁸ is the most optimized catalyst for ethene polymerization. Taking it into account, a **new tridentate ligand precursor** was designed in our group; it presented two heteroatom functionalities (of the type silyl- η -amino) tethered to the cyclopentadiene moiety.²⁹ This di-substituted cyclopentadiene compound (**1**), which possesses three acidic protons, was isolated as a yellow liquid by treatment of the reported bis(chlorosilyl)cyclopentadiene³⁰ with two-fold excess of *tert*-butylamine to remove the generated hydrogen chloride.



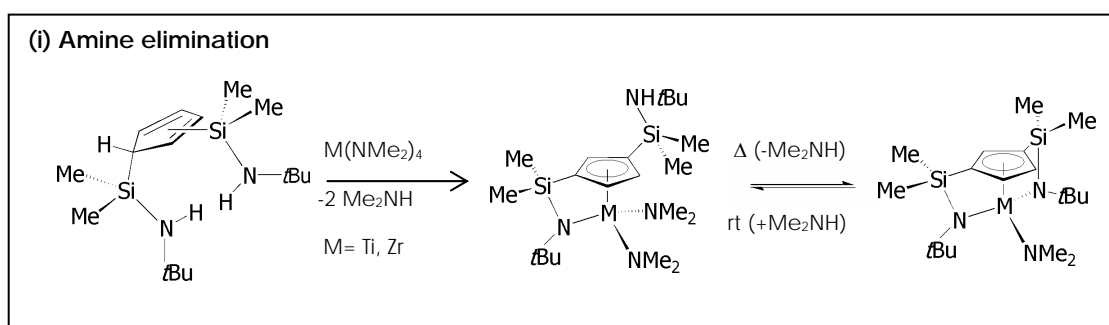
It is generally accepted that the CGC catalysed polymerization of α -olefins proceeds according to the **Cossee-Arlman mechanism**.^{31,32} This mechanism assumes that the catalytically active centre incorporates both an alkyl group and a vacant coordination site that allows π -coordination of the incoming monomer. In a concerted rearrangement via a four-centered transition state, a new bond between the alkyl group and the α -olefinic carbon atom is established, while at the same time a new bond between the β -olefinic carbon atom and the transition metal centre is formed. In this way, both a new alkyl group and a vacant site are generated, providing the conditions for the next propagation step.

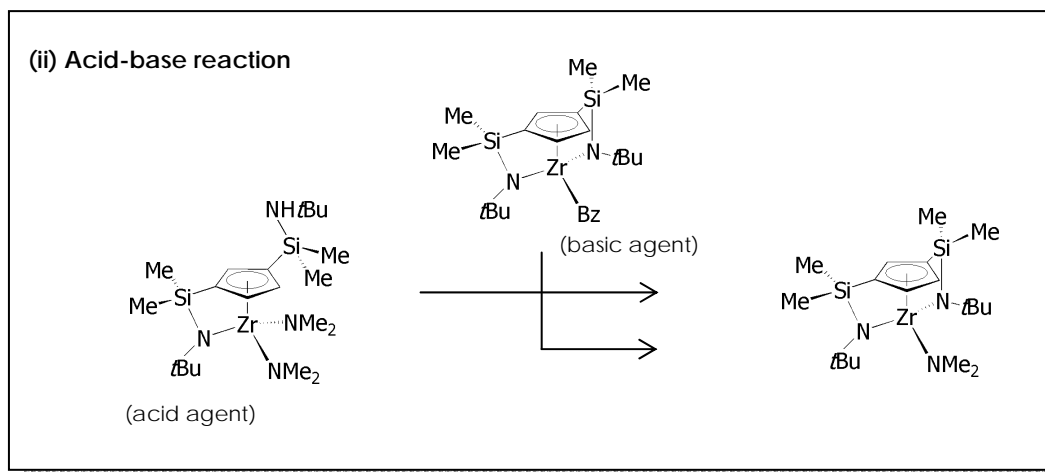
However, **doubly silyl- η -amido-bridged complexes** are special, since they do not bear an alkyl group ready for Ziegler-Natta type insertion polymerization (*Cossee-Arlman mechanism*). Nevertheless, we have reported that they still have potential for polarized metal-olefin binding similar to, for instance the 18 electron Cp_3M^+ series ($M=Ti, Zr$).³³⁻³⁶

Up to now, two **synthetic strategies** have been studied to prepare this type of complexes: *thermally induced amine*³⁷⁻⁴⁰ and *alkane*⁴¹⁻⁴³ elimination in the reactions of the neutral precursor with the tetraamido ($M(NMe_2)_4$) or the tetrabenzyl ($M(CH_2C_6H_5)_4$) metal ($M=Ti, Zr$) compounds, which were used as basic reagents to deprotonate the cyclopentadiene compound and to generate the metal-coordinated cyclopentadienyl ligand.⁴⁴

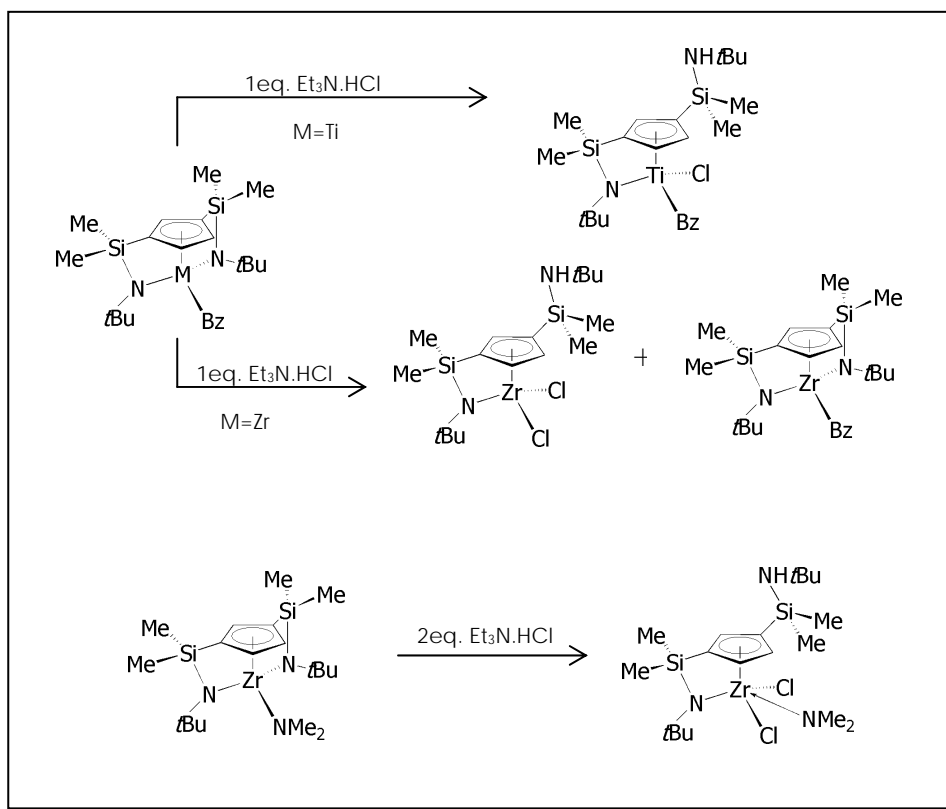
Using these synthetic methods, based on the amine or alkane elimination, it was only possible to achieve the dimethylamido or benzyl derivatives.

In addition, the isolation of the doubly silyl- η -amido-bridged dimethylamido compound was difficult due to the coordination of the liberated amine to the metal center, which participates in an equilibrium between the doubly silyl- η -amido-bridged complex and the *ansa*-cyclopentadienylamido derivative (i). It was only possible to obtain the dimethylamido compound instead of the bis-dimethylamido compound, when the benzyl doubly silyl- η -amido-bridged compound was used as a basic reagent (ii).





Moreover, formation of the chloro compound has been tried using the benzyl or dimethylamido derivative as starting products. In both cases, the transformation of the metal-benzyl or the metal-amido bonds into metal-chloro bond with $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$, was unsuccessful and affects to the silylamido bridges.⁴⁵



On the other hand, the zirconium doubly silyl- η -amido-bridged chloro compound has been identified by NMR spectroscopic methods, after adding SiClMe_3 to a solution containing

the partially soluble cationic species $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Me}]$ where a transference of chloride from SiClMe_3 to the metal center was observed.

2- RESULTS AND DISCUSSION

2.1. PART ONE

The aim of the research presented in this Thesis, is to overcome the limitations of the synthetic strategies used previously, as they were not suitable for preparing different doubly silyl- η -amido-bridged alkyl and chloro complexes.

In view of the importance of alkyl complexes as precursors for α -olefin polymerization catalysts, we studied alternative synthetic methods to prepare different doubly silyl- η -amido-bridged alkyl complexes, by *transferring* the neutral precursor based on the previous isolation of different lithium salts which are well-known species as *ligand transferring reagents*.

In this context, we studied different strategies, based on the use of the following starting compounds: **a)** the neutral di-substituted cyclopentadiene compound $[\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2]$ (**1**), **b)** the di-substituted cyclopentadienyl lithium salt $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**), **c)** a monocyclopentadienyl organometallic complex $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ in which the cyclopentadienyl moiety is di-substituted by two silylamino fragments, and **d)** a chloro doubly silyl- η -amido-bridged complex $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$.

Therefore, isolation of the neutral ligand precursor (*method a*), the di-substituted di[silylamino]-cyclopentadienyl monolithium salt (*method b*), the trichloro di-[silylamino]-monocyclopentadienyl complex as a possible precursor of the doubly silyl- η - amido bridged chloro or alkyl complexes (*method c*), and the di-[silylamido]-cyclopentadienyl trilithium salt was required.

PREPARATION OF PRECURSORS AND ISOLATION OF DOUBLY SILYL- η -AMIDO-BRIDGED ALKYL COMPLEXES

1-Preparation of metallated salts of the di-substituted cyclopentadiene neutral precursors

The **1,3-di[silylamino]-cyclopentadienyl monolithium salt** $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) was isolated as a white powder by treatment of a cooled solution (in

a mixture hexane-THF) of the di[silylamino]-cyclopentadiene neutral precursor $[\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2]$ (**1**) with 1 equiv. of *n*-BuLi. This is the first example of selective proton elimination of a substituted cyclopentadiene ring with functionalized substituents susceptible of deprotonation.

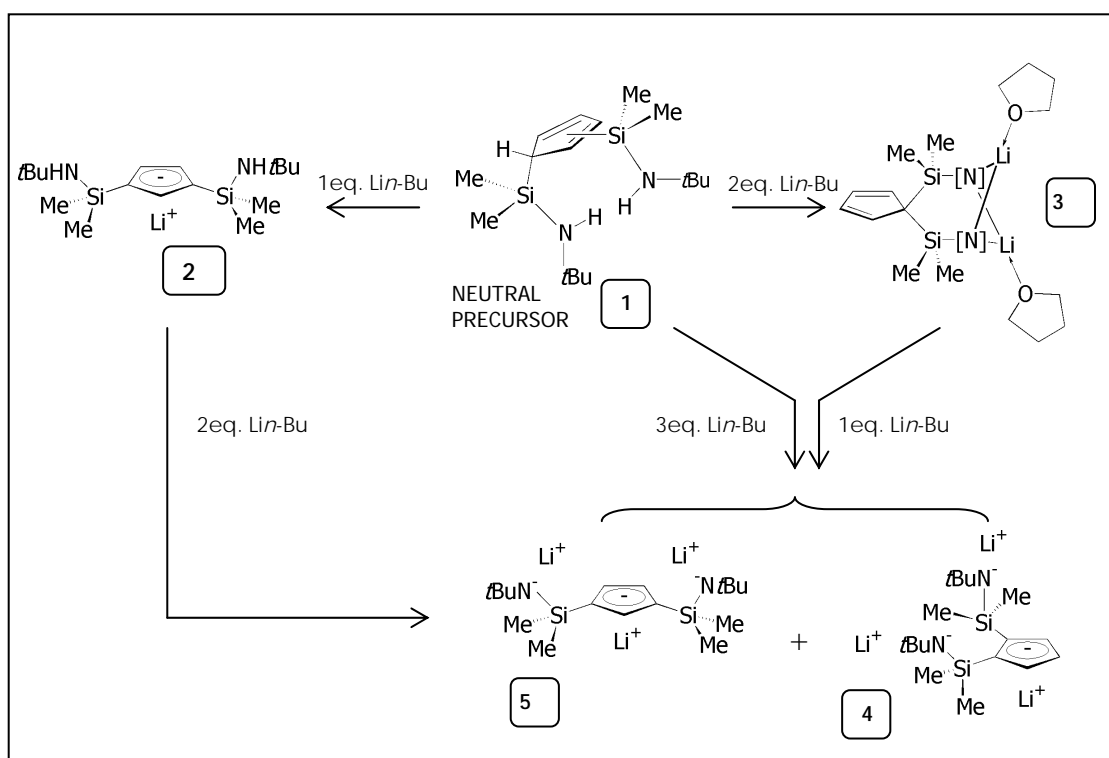
Reaction of the neutral di[silylamino]-cyclopentadiene $[\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2]$ (**1**) compound with 2 equiv. of base in hexane/THF gave the the **1,1-di[silylamido]cyclopentadienyl dilithium salt** $[\text{Li}_2\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-1,1-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\} \cdot 2(\text{THF})]$ (**3**). This compound was isolated as a crystalline white solid with appropriate monocrystals for studying the molecular structure by X-ray diffraction methods. It presented two lithium atoms bridged by two nitrogen donors that justify the relative position of the silylamido substituents in the cyclopentadiene ring. The NMR studies are in agreement with this structure, although it shows two mirror planes instead of the single plane of symmetry observed in the solid structure, probably as a result of a dynamic behaviour in solution confirmed by the broadening of signals shown in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum. Formation of compound (**3**) proceeds from the simultaneous deprotonation of both *tert*-butylamino groups of the **1,1-di[silylamino]cyclopentadiene** isomer that is favoured by the resulting amido-lithium cyclic structure.

In addition, the **di[silylamido]-cyclopentadienyl trilithium salt** $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}]$ was isolated as a white powder by treatment of the neutral di-silylamino cyclopentadiene neutral precursor with 3 equiv. of MeLi. This salt was identified as a mixture of two isomers, being the 1,2- and the 1,3-di-substituted compounds. Although its identification by spectroscopic methods was not possible, it was confirmed by the characterization of the products resulting from its reaction with MCl_4 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$). In this case, we observed the formation of two complexes which presented a similar behaviour in NMR. Both were consistent with the structure proposed for a doubly silyl- η -amido-bridged chloro complex $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$. One of them presented the same behaviour of the 1,3-di-substituted chloro compound $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$, which was reported previously,⁴⁶ and the nature of the other 1,2-di-substituted chloro compound $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ was confirmed by X-ray diffraction methods.

In order to justify these results, the following additional studies were carried out.

A-Treatment of compound 2 with two additional equivalents of base gave the pure 1,3-di[silylamido]-cyclopentadienyl trilithium salt isomer $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}]$, as expected for compound (**2**) with the aromatic cyclopentadienyl ligand that prevents the sigmatropic transposition of the ring substituents. Therefore this reaction does not occur through the intermediate formation of compound (**3**).

B-Treatment of compound 3 with one additional equivalent of base provided the same mixture of isomers 1,2- and 1,3-disilylamido cyclopentadienyl trilithium salt $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})_2\}]$ (**4**) and $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})_2\}]$ (**5**) isomers, respectively. This result confirms that the diamido compound (**3**) is the intermediate which could justify the formation of both isomers, the 1,2- and the 1,3-di[silylamido]-cyclopentadienyl trilithium salts ($[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})_2\}]$ (**4**) and $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})_2\}]$ (**5**)), from the reaction of (**1**) with 3 equiv. of base.



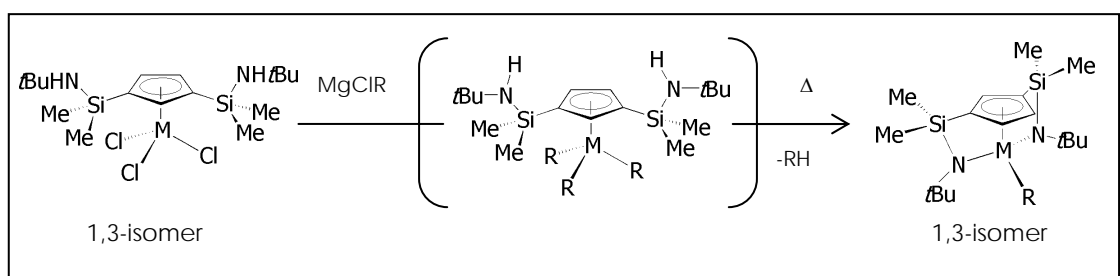
2-Monocyclopentadienyl compounds $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})_2\}]\text{Cl}_3$ as precursors of doubly silyl- η -amido bridged alkyl complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})_2\}]\text{R}$

The monocyclopentadienyl complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})_2\}]\text{Cl}_3$ (M= Zr(**6**), Ti(**7**)) were prepared by reacting the di[silylamino]-cyclopentadienyl monolithium compound $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})_2\}]]$ (**2**) with MCl_4 (M= Ti, Zr). The isolation of the titanium complex requires the reaction to be carried out in hexane at room temperature, avoiding the presence of excess TiCl_4 , to prevent side reactions such as formation of silylamido-bridged species and transformation of Si-N bonds into Si-Cl bonds. Accordingly

complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**9**) was isolated after heating to 140°C for 12 hours, a solution in toluene containing compound $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) and TiCl_4 in a 1:3 molar ratio. In this reaction, complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_3]$ (**8**) was identified as an intermediate by NMR and X-ray diffraction methods. An alternative method consists in heating the solution containing compound $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ (**7**) and TiCl_4 in a 1:2 molar ratio under the same conditions. In all these reactions, TiCl_4 behaves as an efficient deamidating reagent also able to transform complex (**6**) into the chlorosilyl-cyclopentadienyl complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**10**).

The addition of NEt_3 to a solution containing compound $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) and TiCl_4 in a 1:1 molar ratio, gave the mixture of *ansa*-cyclopentadienylamido complexes $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\}\text{Cl}_2]$ (**11**) and $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_2]$ (**12**) in a 1:3 molar ratio, whereas complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2\text{Cl}]\}\text{Cl}_2]$ (**12**) was isolated as a pure species, when compound (**2**) and TiCl_4 in a 1:2 molar ratio were reacted.

These monocyclopentadienyl complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$, $\text{M} = \text{Zr}$ (**6**) and Ti (**7**), are precursors of the doubly 1,3-di(silyl- η -amido)-bridged alkyl complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{R}]$ ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**17**), Bz (**18**), CH_2SiMe_2 (**19**); $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**20**), Bz (**21**)). These alkyl complexes were obtained by total alkylation of the monocyclopentadienyl trichloro complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ with RMgCl , through the thermally induced alkane elimination.⁴⁷



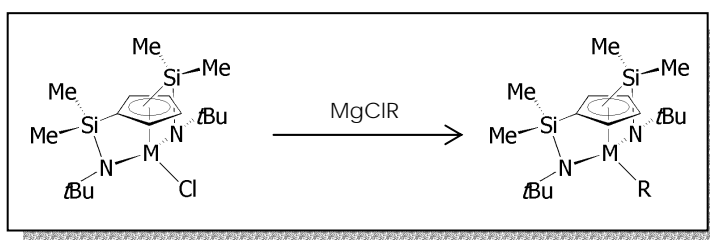
3-Doubly silyl- η -amido bridged chloro complexes, $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$, as precursor of different alkyl complexes

The doubly silyl- η -amido chloro complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ were directly prepared by reacting the di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl trillithium salt and MCl_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$).

When the trillithium salt $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**5**), obtained from the 1,3-di[silylamino]-cyclopentadienyl lithium salt $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**), was used, a mixture of compounds containing the 1,3-doubly silyl- η -amido-cyclopentadienyl chloro complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Cl}$ (**16**), as the major and unique identified compound, was isolated after crystallization.

When the mixture of 1,2- (**4**) and 1,3- (**5**) isomers of the trillithium salt was used, the isolated product was a mixture of the 1,2- and 1,3-doubly silyl- η -amido-cyclopentadienyl chloro complex ($[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Cl}$) (**15**) and $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Cl}$ (**16**). The 1,2-isomer (**15**) could be separated as a unique species by fractional crystallization, whereas the 1,3-isomer (**16**) could not be obtained as a pure compound.

Treatment of solutions of the 1,2- (**15**) or the 1,3- (**16**) complexes with one equivalent of different alkylating reagents, gave different doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl alkyl complexes $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,}n\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{R}$ ($\text{Zr}(1,n=3)\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**20**), Bz (**21**), Et (**22**), $n\text{-Pr}$ (**23**); $\text{Zr}(1,n=2)\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**24**), Bz (**25**), Et (**26**), $n\text{-Pr}$ (**27**)).



This method provided good results to obtain zirconium (1,2 or 1,3) chloro and alkyl complexes. However, it was only possible to isolate in low yields the 1,2-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl titanium chloro compound $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Cl}$ (**13**) by crystallization of the mixture of 1,2- and 1,3-isomers ($[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Cl}$) (**13**) and $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Cl}$ (**14**)), but the 1,3-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl titanium chloro compound (**14**) could not be obtained. Therefore, this route did not allow to isolate different alkyl titanium derivatives.

4- Direct synthesis of the doubly silyl- η -amido-bridged methyl complexes.

The **1,3-doubly silyl- η -amido-bridged methyl zirconium complex** $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}]\text{Me}$ were prepared reacting the monolithium salt (**2**), with 1-fold excess MeLi and ZrCl_4 .⁴⁸⁻⁵⁰ The reaction takes place through intermediate formation of the 1,3-isomer of the di(silylamido)cyclopentadienyl trillithium salt (**5**), and after the addition of ZrCl_4 , of the 1,3-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl chloro compound (**16**),

which finally reacts with the excess of MeLi to give the 1,3-doubly silyl- η -amido-bridged methyl complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (**20**) as the final product, obtained as a unique species.

On the other hand, a mixture of 1,2- and 1,3-doubly silyl- η -amido-bridged methyl complexes ($[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ **24** and $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ **20**, respectively) were prepared reacting the neutral precursor with 1-fold excess MeLi and ZrCl_4 . The 1,2-isomer (**24**) could be separated as an almost unique compound when the reaction mixture was heated to 60 °C for 12 hours before adding ZrCl_4 .

This method did not give good results when it was used in reactions with TiCl_4 .

5- Transformation of methyl, $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$, into chloro, $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$, complexes with Ph_3CCl .

This method⁵¹ was only suitable to obtain the 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl chloro titanium complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ (**14**) after stirring for four days at room temperature a toluene solution of the 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl titanium complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (**17**) with the dehalodemethylating reagent, Ph_3CCl , in a 1:1 molar ratio.

This titanium complex was isolated as a crystalline orange solid and its molecular structure was studied by X-ray diffraction methods.

Although transformations of 1,2- and 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl zirconium complexes (**24** and **20**, respectively) into their chloro derivatives (**15** and **16**, respectively) was observed at NMR scale, it was unsuccessful at a preparative scale.

All described compounds were studied by NMR spectroscopic methods and the molecular structures of compounds (**3**), (**7**), (**8**) (**9**), (**13**), (**14**), (**15**), (**20**), (**24**) and (**26**) were studied by X-ray diffraction methods.

2. II. PART TWO

This chapter describes the reactivity of doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl methyl complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (M= Ti (**17**) y Zr (**20** and **24**)) in two types of reactions which are important steps of the Cossee-Arman polymerization mechanism: The first is related with the insertion step that is responsible of

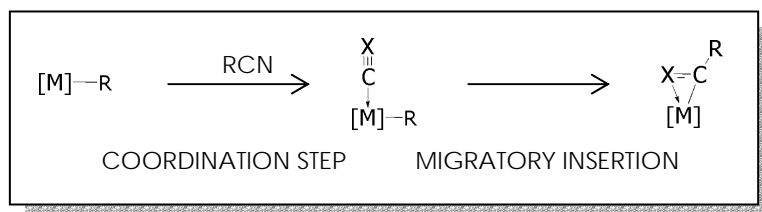
the growing of the polymer chain. *Insertion of different isocyanides (2,6-dimethylphenylisocyanide, and tert-butylisocyanide), and benzophenone into metal-methyl bonds was studied.* The second is focused in the *generation of the active cationic species by reaction with $B(C_6F_5)_3$ as the Lewis acid.*

II. 1-INSERTION REACTIONS

The migratory insertion⁵² of unsaturated molecules into the metal-alkyl bonds of transition metal complexes is one of the most important organometallic reactions employed to form C-C bonds under mild conditions.

CNR reactivity is often used as a model for CO reactivity, since organometallic compounds derived from reactions with CNR are generally more stable than their CO counterparts. An important characteristic feature of acyl, iminoacyl and related transition metal complexes is the way in which the ligand binds to the metal center. Both η^1 - and η^2 -binding modes are possible. However for high valent electron-deficient early d-block, lanthanide, and actinide metals, the η^2 -binding mode is preferred.

The unsaturated substrate inserts in two steps. The first step consists in the coordination of the unsaturated substrate to the metal center, which is then followed by the nucleophilic migration of the alkyl ligand to the electrophilic carbon atom of the unsaturated substrate.



The steric and electronic factors are two important parameters that could explain why reactions of this type take place or not. The insertion reactions studied provided experimental evidences which showed how these factors may affect the reactivity of the methyl complexes with unsaturated substrates.

In this context, we have studied the reactivity of our systems in relation to their capacity to undergo insertion reactions of various unsaturated molecules into their unique metal-alkyl bond and the stability of the metal-nitrogen bond of the silyl- η -amido bridges.

The unsaturated molecules used, for this aim, were the aliphatic isocyanide $\text{CN}t\text{-Bu}$, the aromatic isocyanide $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, and benzophenone (OCPh_2). The following are the results of these insertion reactions.

▣ Results related to the methyl 1,3-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl titanium complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (17**)**

Reaction with $\text{CN}t\text{Bu}$

No reaction was observed when $\text{CN}t\text{Bu}$ was added to a solution of complex (**17**). The lack of reactivity is consistent with the steric demands of the bulky *tert*-butyl fragment and the steric hindrance of the metal center.

Reaction with $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

The treatment of a solution (in C_6D_6) of complex (**17**) with 1 equiv. of arylisocyanide afforded a mixture containing a 1:2:1 molar ratio of the starting methyl complex (**17**), the η^2 -iminoacyl compound $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NAr]}\}]$ (**28**), as a result of the insertion of isocyanide into the metal-methyl bond, and the diazabutadiene complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2(\text{-N}t\text{-Bu-C}[\eta^1\text{-NAr}]=\text{CMe}[\eta^1\text{-NAr}])]\}]$ (**30**), as a result of the insertion into the metal-methyl and metal-nitrogen bonds $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C}[\text{N}t\text{-Bu}]=\text{NAr})]\}\{\eta^2\text{-CMe[=NAr]}\}]$ (**29**), followed by intramolecular coupling of the iminoacyl and iminocarbamoyl functions, respectively.

The transformation of the starting methyl complex (**17**) into the diazabutadiene complex (**30**) is completed after addition of excess arylisocyanide. The iminoacyl (**28**) and the iminoacyl-iminocarbamoyl (**29**) complexes were identified, by NMR studies, as intermediates in this transformation.

The insertion into the metal-methyl and metal-nitrogen bonds, and the intramolecular coupling are **thermally induced transformations**.

It was possible to isolate complex (**30**) by addition of excess arylisocyanide after heating the solution to $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 days.

☞ These results suggest that although the σ -donor character of the arylisocyanide is lower than that of the *tert*-butylisocyanide ligand, the insertion reaction of the $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ into the metal-methyl and metal-nitrogen bonds takes place. This result is also consistent with the lower **steric requirement** of the " $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ " fragment in comparison with the steric demand of the *tert*-butyl fragment.

▣ Results related to the methyl 1,3-doubly silyl- η -amido bridged cyclopentadienyl zirconium complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (**20**)

Reaction with $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

Treatment of a solution of the zirconium methyl complex (**20**) with 1 equiv. of $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ gave the expected η^2 -iminoacyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}]$ R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**31**). This reaction took place immediately at room temperature. The molecular structure of compound (**31**) was determined by X-ray diffraction methods. The coordinated iminoacyl ligand is located in the plane of symmetry and the nitrogen atom occupies a coordination site close to the five-membered ring.

Compound (**31**) remained unaltered when excess arylisocyanide was added to its solution at room temperature, but further insertion reactions took place after heating the solution to give a mixture of the iminoacyl-iminocarbamoyl $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C[N}t\text{-Bu]=NR})]]$ R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**32**), diiminoacyl-iminocarbamoyl $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C[=NR]-CMe[=NR]}\}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C[N}t\text{-Bu]=NR})]]$ R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**33**) and diiminoacyl $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C[=NAr]-CMe[=NAr]}\}]$ (**34**) complexes that were identified by spectroscopic methods.

Reaction with $\text{CN}t\text{-Bu}$

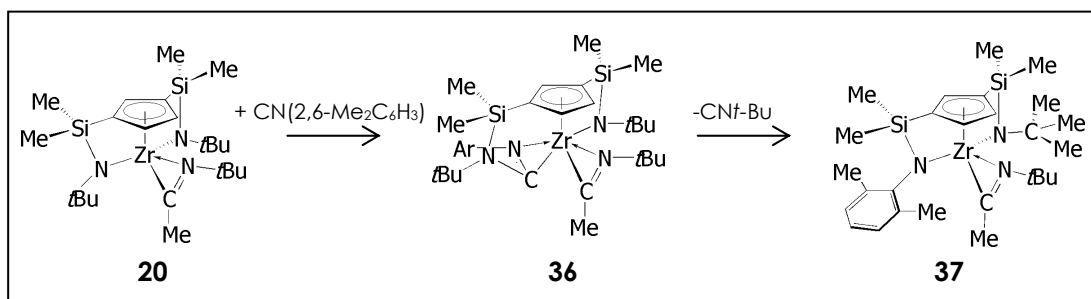
Treatment of a solution of the zirconium methyl complex (**20**) with 1 equiv. of $\text{CN}t\text{-Bu}$ gave the expected η^2 -iminoacyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}]$ R = *t*-Bu (**35**). The insertion of $\text{CN}t\text{-Bu}$ into the metal-methyl bond was thermally induced by heating the solution to 50°C for 24 hours.

The iminoacyl compound (**35**) was thermally stable and did not give further insertion reactions when treated with excess $\text{CN}t\text{-Bu}$.

Reaction of the (*tert*-butyl)iminoacyl complex **35** with $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

Treatment of complex (**35**) with 1 equiv. of $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, gave the iminoacyl-iminocarbamoyl complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C[N}t\text{-Bu]=NR})]]$ R = *t*-Bu (**36**) after heating the reaction mixture. Compound (**36**) was thermally unstable and transformation into the asymmetric iminoacyl complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}[2,6\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3])]\}\{\eta^2\text{-CMe[=N}t\text{-Bu]}\}]$ (**37**) with two different silylamido substituents of the five-membered ring, was observed after heating its solution to 75°C for two days. The elimination of $\text{CN}t\text{-Bu}$ was observed by NMR spectroscopy. In this reaction, the substitution of the *tert*-butyl imido group, of one silylamido bridged, by one

arylimido moiety took place. The structure of complex (**37**) was determined by different NMR spectroscopic techniques.



Results related to the methyl 1,2-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl zirconium complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (**24**)

Reaction with $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

The zirconium methyl complex (**24**) reacted immediately at room temperature with 1 equiv. of $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ to give the expected η^2 -iminoacyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}]$ $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**38**).

This iminoacyl compound (**38**) was thermally stable and remained unaltered at room temperature when treated with excess arylisocyanide, whereas further insertion reactions took place after heating the solution. The addition of 1 more equiv. of arylisocyanide gave the imino- η^2 -iminoacyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C[=NAr]-CMe[=NAr]}\}]$ (**39**), which reacted with excess $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ affording a mixture of unidentified compounds.

Reaction with $\text{CN}t\text{-Bu}$

Treatment of a solution of the zirconium methyl complex (**24**) with 1 equiv of $\text{CN}t\text{-Bu}$ gave the expected η^2 -iminoacyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=NR]}\}]$ $\text{R} = t\text{-Bu}$ (**40**). The insertion of $\text{CN}t\text{-Bu}$ into the metal-methyl bond took place immediately at room temperature.

The iminoacyl compound was thermally stable, although when a solution of complex (**40**) was heated to 50°C for three days, after addition of 1 more equiv. of $\text{CN}t\text{-Bu}$, it gave further reversible insertion reaction to provide the imino- η^2 -iminoacyl complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CR}_1[=Nt\text{-Bu}]\}]$ $\text{R}_1 = \text{-CMe[=N}t\text{-Bu]}$ (**41**). Complex (**41**) was thermally unstable in solution and its transformation into the iminoacyl complex (**40**) by deinsertion of $\text{CN}t\text{-Bu}$ was completed after heating a solution of compound (**41**) from 80°C to 140°C for 7 days.

Moreover, the treatment of a solution of complex **(41)** with excess CN*t*Bu could provide different products depending of the reaction conditions. In this regard, after heating the solution of the starting complex in toluene to 55 °C for three days, the di(imino)iminoacyl complex $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}\{\eta^2-CR_1[=Nt-Bu]\}]$ $R_1 = -C[=Nt-Bu]-CMe[=Nt-Bu]$ (**42**) was formed. However, when the solution in toluene was heated to 75 °C for the same time, a 1:3 molar ratio mixture of two diastereoisomers identified by NMR methods as the metallacyclopentene complexes, $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]\}[SiMe_2(NHt-Bu)]\}L]$ $L = \{\eta^1-Nt-Bu[C(-CH_2-C[=Nt-Bu])=C(\eta^1-Nt-Bu)]\}$ (**43**) and $L = \{\eta^1-Nt-Bu[C(-C[=Nt-Bu]-CH_2)=C(\eta^1-Nt-Bu)]\}$ (**44**) was formed. Formation of complexes **(43)** and **(44)** could be explained in terms of an intramolecular C-H bond activation of the methyl group bound to the C β of the (imino)iminoacyl ligand of complex **(41)**, with subsequent bridge opening. The proposed metallacyclobutane intermediate complex would give further isocyanide insertion into each metal-carbon bond to give two different metallacyclopentane complexes which after rearrangement would give complexes **(43)** and **(44)**.

According to the observed NMR behaviour complex **(42)** was an asymmetric molecule due to the coordinated di(imino)iminoacyl ligand to the metal center as a chelate ligand.⁵³⁻⁵⁷

Reaction of (*tert*-butyl)iminoacyl complex **40** with CN(2,6-Me₂C₆H₃)

The iminoacyl complex **(40)** reacted with two equivalents of CN(2,6-Me₂C₆H₃) to give the di(imino)iminoacyl complex $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}\{\eta^2-C[=NAr]-C[=NAr]-CMe[=Nt-Bu]\}]$ (**46**) after heating the reaction to 50 °C for three days. Formation of the intermediate imino-iminoacyl complex $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}\{\eta^2-CR_1[=NAr]\}]$ $R_1 = -CMe[=Nt-Bu]$ (**45**) was identified by NMR spectroscopic studies.

Results related to the insertion of benzophenone OCPH₂

The methyl 1,3-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl titanium (**17**) and zirconium compound (**20**) did not react when they were heated with excess benzophenone.

However, the 1,2-doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl zirconium methyl compound (**24**) reacted immediately at room temperature to give the alkoxo compound $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-Nt-Bu)]_2\}\{\eta^1-OCMePh_2\}]$ (**47**).

II. 2-GENERATION OF CATIONIC SPECIES

The group 4 metal complexes with silyl-amido-bridged chelating tridentate ligands are efficient ethene polymerization catalysts when activated with MAO, in spite of generating cationic species free of the alkyl group required for the insertion reaction. Similar behaviour has been observed for a related silyl- η -amido dicyclopentadienyl zirconium compound⁵⁸ and for cationic Co(I)⁵⁹⁻⁶² species which also show ethene polymerization activity.

The active species cannot be isolated when MAO is used as activator,⁶³ whereas B(C₆F₅)₄⁻-based cocatalysts activate metallocene alkyls in a stoichiometric reaction, although the reaction products have proven to be difficult to isolate and characterize as pure compounds, presumably due to their low thermal stability and poor crystallinity. In this regard, the reaction of B(C₆F₅)₃ with a variety of metallocene alkyls has been extensively studied because the resulting catalytically active products can be isolated and characterized by crystallographic methods easily.

B(C₆F₅)₃,^{64,65} is a Lewis acid effective as cocatalyst exhibiting the following properties: **a)** high Lewis acidity, **b)** good solubility in non-polar, non-coordinating solvents, **c)** low substituent nucleophilicity, and **d)** high thermal and chemical stability. These properties seem to be the necessary requirements for a Lewis acid to be an effective metallocene polymerization cocatalyst. The requirement of high Lewis acidity is simply because the cocatalyst must be more acidic (electrophilic) than the resulting cationic complex, which is itself a very strong Lewis acid.

▣ Reaction of the methyl 1,3- and 1,2- doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl titanium or zirconium complexes 17, 20 and 24 with B(C₆F₅)₃

The reaction of tris(pentafluorophenyl)borane with methyl complexes 17, 20 and 24 in 1:1 molar ratio, proceeds immediately and quantitatively at room temperature, in non-coordinating solvents (C₆D₆), to give partially soluble salts [M{ η^5 -C₅H₃-1,*n*-[SiMe₂(η^1 -N*t*-Bu)]₂}]⁺[MeB(C₆F₅)₃]⁻ M= Ti(48) n=3, Zr(49) n=3, Zr(50) n=2, isolated as orange (M=Ti 48) and colourless solids (M=Zr 49 and 50), which were identified by NMR spectroscopic methods and X-ray diffraction studies.

Compounds (48) and (49), were thermally stable, whereas the derivative (50) was an unstable species in solution. Transfer of pentafluorophenyl from the borate to the metal took place after heating a solution of (50) to 80 °C for 24 hours.

Solid-state structural features of the isolated cationic complexes (48), (49) and (50), consist in ion pairs in which the cation is associated with the borate anion, [MeB(C₆F₅)₃]⁻ through a symmetrical M...Me-B bridge.

☛ Reactions of the cationic species (**48**, **49** y **50**) with σ -donor ligands

The addition of σ -donor ligands to a solution of the titanium compound, $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{]}^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**48**), gave a mixture of unidentified compounds.

Similar reactions with the zirconium compound, $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{]}^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**49**) provided the following results:

When the σ -donor ligand was pyridine, the displacement of the borate initially coordinated to the cationic metal center was observed at room temperature.

When the σ -donor ligand was isocyanide, CNAr, the C_6F_5 transfer to the metal center was observed after heating the solution to 80°C for 13 days. This transference afforded the pentafluorophenyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{C}_6\text{F}_5]$ (**53**) and the borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Me}$ as a byproduct.

When phosphine, PPh_3 , was added to the solution at room temperature a mixture of compounds was formed, and the unique identified compound was (**49**). After heating the solution to 80°C for 9 days, formation of a mixture of the fluoro- $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\text{F}]$ (**54**) and pentafluorophenyl (**53**) complexes, and the zwitterionic compound $[1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-4-BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{F}_4]$ (**55**) was observed. The molecular structure of the zwitterionic compound (**55**) was studied by X-ray diffraction methods. Transformation of (**53**) into (**54**), was never observed, demonstrating than fluoride^{66,67} transfer, mediated by the phosphine⁶⁸ should take place directly from the borate anion to the metal center.

Addition of pyridine to the zirconium complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{]}^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**50**) gave a mixture of unidentified compounds, whereas the addition of isocyanide, $(\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))$ or phosphine (PPh_3) produced the C_6F_5 ^{66,69-72} transfer from the borate anion to the metal center to give the pentafluorophenyl complex $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{C}_6\text{F}_5]$ (**51**).

☛ Formation of cationic species in CD_2Cl_2

The cationic species (**48**), (**49**) and (**50**) could be generated in CD_2Cl_2 , although they were not stable in solution and were finally transformed by transference of chloride from the solvent to the metal center to give the doubly silyl- η -amido-bridged chloro complexes (**14**), (**15**) and (**16**), respectively.

All operations were performed under a dry atmosphere using standard Schlenk and high-vacuum line techniques or in a conventional argon-filled glovebox. Solvents were refluxed over an appropriate drying reagent and distilled before use. Deuterated solvents were degassed by several freeze-pump-thaw cycles and stored over activated 4 Å molecular sieves in teflon-valved flasks.

3- CONCLUSIONS

The results found in this Thesis may be summarized in the following conclusions.

1- The lithium salt $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**2**) was isolated as a unique compound by deprotonation of the neutral cyclopentadiene precursor $[\text{C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2]$ (**1**) with 1 equiv. of base. The 1,3 relative positions of the substituents in the five-membered ring of this compound was confirmed by X-ray diffraction studies of the monocyclopentadienyl $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$ (**7**) and $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]\text{Cl}_3]$ (**8**) compounds and the doubly silyl- η -amido-bridged cyclopentadienyl methyl compound $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Me}]$ (**20**).

2- The diamido compound $[\text{Li}_2\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-1,1-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\} \cdot 2(\text{THF})]$ (**3**) was isolated as a pure species by deprotonation of the neutral cyclopentadiene precursor by 2 equiv. of base. The NMR spectroscopic data are in agreement with the structure found by X-ray diffraction studies suggesting that the two silylamido substituents are bound to the same carbon atom of the cyclopentadiene ring. This conformation is favoured by the cyclic disposition of the lithium atoms bridged by the two nitrogen donors.

3- Formation of the cyclopentadienyl monolithium (**2**) and diamido dilithium (**3**) salts confirm that not only the acidity (pKa) but also the thermodynamic stability of the diamido dilithium cyclic structure are essential effects that determine the evolution of the deprotonation reactions of compound (**1**) with different amounts of base.

4- Treatment of compound (**1**) with 3 equiv. of base gave a mixture of the 1,2-di-(silylamido)-cyclopentadienyl $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**4**) and 1,3-di-(silylamido)-cyclopentadienyl $[\text{Li}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{N}t\text{-Bu})]_2\}]$ (**5**) trilithium salts, whereas reaction of compound (**2**) with 2 equiv. of base gave the 1,3-di(silylamido)cyclopentadienyl trilithium salt (**5**) as a unique compound. In addition, the same mixture of trilithium salts is obtained from the reaction between the diamido compound (**3**) and 1 equiv. of base. These results suggest that the diamido dilithium compound (**3**), instead of compound (**2**), is the

intermediate in the transformation of the precursor (**1**) into the mixture of 1,2-di-silylamido-cyclopentadienyl (**4**) and 1,3-di-silylamido-cyclopentadienyl (**5**) trilitium salts.

5- Monocyclopentadienyl zirconium and titanium complexes $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\text{NH}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}_3]$, ($M = \text{Zr}$ (**6**)) and ($M = \text{Ti}$ (**7**)), result from the reaction of the compound (**2**) with MCl_4 . Isolation of the titanium compound requires the reaction to be carried out at room temperature in hexane, avoiding the use of excess TiCl_4 in order to prevent side reactions which could give monocyclopentadienyl $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**9**) and silylamido-cyclopentadienyl chlorosilyl $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})\text{-3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]]\}\text{Cl}_2]$ (**12**) complexes.

TiCl_4 is a well known deamidating reagent that can be used to isolate the chlorosilyl-monocyclopentadienyl zirconium complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_3]$ (**10**) using the di(aminosilyl)-monocyclopentadienyl compound (**6**) as the starting material.

6- A mixture of titanium and zirconium 1,2-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ ($M = \text{Ti}$ (**13**), $M = \text{Zr}$ (**15**)) and 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{Cl}]$ ($M = \text{Ti}$ (**14**), $M = \text{Zr}$ (**16**)) chloro complexes was isolated from the reaction of the mixture of trilitium salts (**4** and **5**) with MCl_4 ($M = \text{Ti, Zr}$). Pure 1,2-di(silyl- η -amido) zirconium (**15**) and titanium (**13**) compounds could be isolated by recrystallization. The low yields obtained for the titanium complex prevented further reactivity studies, which were only carried out for the zirconium complex (**15**).

The 1,3-di(silyl- η -amido) chloro zirconium complex (**16**) was obtained by reaction between the trilitium salt (**5**) and ZrCl_4 . However, this method did not provide satisfactory results for the isolation of the related titanium compound (**14**), which could be isolated by an alternative method based on the halodemethylation of the corresponding titanium methyl complex (**17**) by ClCPh_3 .

7- The following methods may be used to isolate the titanium and zirconium 1,3-di(silyl- η -amido) alkyl complexes:

a) An appropriate method for isolating the titanium and zirconium 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl alkyl complexes $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\text{R}]$ $M = \text{Ti}$, $R = \text{Me}$ (**17**), Bz (**18**), CH_2SiMe_3 (**19**); $M = \text{Zr}$, $R = \text{Me}$ (**20**), Bz (**21**) is based on the alkylation of the monocyclopentadienyl chloro compounds (**6**) and (**7**) with 3 equiv. of MgClR , followed by the thermally induced alkane elimination. Therefore, the monocyclopentadienyl titanium and zirconium complexes are suitable precursors of the monoalkyl compounds.

b) The direct alkylation of the 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl chloro compound (**16**) with different alkylating reagents provides the corresponding monoalkyl complexes. This route allows the isolation of stable H β containing and free alkyl compounds.

c) The 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl complex (**20**) can be obtained directly reacting the monolithium salt (**2**) with 1-fold excess MeLi and ZrCl₄.

8- The following methods may be used to isolate 1,2-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl alkyl complexes:

a) The direct alkylation of the 1,2-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl chloro compound (**15**) with MgClR provides different monoalkyl complexes [Zr{ η^5 -C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η^1 -N*t*-Bu)]₂}R] R = Me (**24**), Bz (**25**), Et (**26**), n-Pr (**27**). This method allows the isolation of different stable H β -containing and –free alkyl compounds.

b) The 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl complex (**20**) can be obtained directly by reacting the neutral precursor ligand (**1**) with 1-fold excess MeLi and ZrCl₄, without isolation of the intermediate species.

9- NMR ¹H and ¹³C studies confirm the structure of all the di(silyl)cyclopentadienyl chloro and alkyl complexes described. The two parameters used to determine the 1,2- or 1,3-di-substitution of the five-membered cyclopentadienyl ring are related with the *apparent coupling constant* of the ring protons doublet-triplet system, that shows values of J_{H-H} = 2 Hz for 1,3-disubstituted systems and J_{H-H} = 2,9 Hz for 1,2-disubstituted systems and with the chemical shift difference between the doublet and the triplet resonances ($\Delta\delta = |\delta_d - \delta_t|$) which depends on the relative position of the substituents in the cyclopentadienyl ring and on the type of alifatic or aromatic alkyl ligand.

10- X-ray diffraction studies of the di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl chloro (**13**), (**15**) and alkyl (**20**), (**24**), (**26**) complexes show that the 1,2-di-substitution on the cyclopentadienyl ring causes a η^2 - η^3 deviation from the typical η^5 -coordination observed when the substituents are occupying the 1,3 positions.

11- The results of studies on the reactivity of the 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl titanium complex (**17**) with isocyanides can be summarized in the following conclusions:

a) Compound (**17**) reacts with excess CN(2,6-Me₂C₆H₃) in a thermally induced transformation. It is possible to isolate the enediamido complex [Ti{ η^5 -C₅H₃-1-[SiMe₂(η^1 -N*t*-Bu)]-3-[SiMe₂(N*t*-Bu-C[η^1 -NAr]=CMe[η^1 -NAr])]}]}] (**30**) as a result of the insertion into the

metal-methyl and metal-amido bonds followed by a C=C coupling. The iminoacyl $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe}[\text{=NAr}]\}]$ (**28**) and iminoacyl-iminocarbamoyl $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C}[\text{N}t\text{-Bu}]=\text{NAr})]\}\{\eta^2\text{-CMe}[\text{=NAr}]\}]$ (**29**) complexes were identified as intermediates by NMR spectroscopic methods.

b) Compound (**17**) does not react with $\text{CN}t\text{-Bu}$ due to the steric requirement of the *tert*-butyl moiety.

c) Structural studies by NMR spectroscopy and X-ray diffraction methods are consistent with the proposed structure of (**30**), that shows the unusual *prono* disposition of the enediamido ligand.

12- Studies of reactivity on the 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl zirconium complex (**20**) with isocyanides can be summarized in the following conclusions:

a) Insertion of $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ into the metal-methyl bond takes place easily at room temperature, whereas heating to 50°C for 12 hours was required in order to produce the insertion of $\text{CN}t\text{-Bu}$. These reactions gave the iminoacyl complexes $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe}[\text{=NR}]\}]$ $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**31**), $t\text{-Bu}$ (**35**).

NMR spectroscopic data were consistent with the proposed structure of complexes (**31**) and (**35**). The iminoacyl ligand is located in the plane of symmetry of the molecule and the nitrogen donor is coordinated to the metal occupying the position close to the cyclopentadienyl ring. This molecular structure was confirmed by X-ray diffraction studies.

b) Both iminoacyl complexes (**31**) and (**35**) react with excess $\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ in thermally induced transformations to give imino-iminoacyl $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C}[\text{=NAr}]\text{-CMe}[\text{=NAr}]\}]$ (**34**), iminoacyl-iminocarbamoyl $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C}[\text{N}t\text{-Bu}]=\text{NR})]\}\{\eta^2\text{-CMe}[\text{=NR}]\}]$ $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**32**), and $\text{R} = t\text{-Bu}$ (**36**) and imino-iminoacyl-iminocarbamoyl $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-C}[\text{N}t\text{-Bu}]=\text{NR})]\}\{\eta^2\text{-C}[\text{=NR}]\text{-CMe}[\text{=NR}]\}]$ $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**33**) complexes, which were only identified by NMR spectroscopic methods.

c) The iminoacyl-iminocarbamoyl complex (**36**) is thermally unstable and decomposes to give an asymmetric iminoacyl complex $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})]\text{-3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}[2,6\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3])]\}\{\eta^2\text{-CMe}[\text{=N}t\text{-Bu}]\}]$ (**37**) by elimination of $\text{CN}t\text{-Bu}$. NMR studies confirm the proposed structure of (**37**) in which the iminoacyl ligand is located in the mirror plane and the two substituents of the five-membered ring are different.

13- Studies of reactivity on the 1,2-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl methyl zirconium complex (**24**) with isocyanides led to results that can be summarized in the following conclusions:

a) Insertion of CN(2,6-Me₂C₆H₃) or CN*t*-Bu into the metal-methyl bond takes place easily at room temperature to give the iminoacyl complexes [Zr{η⁵-C₅H₃-1,3-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η²-CMe[=NR]}] R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**38**), *t*-Bu (**40**).

b) The iminoacyl complex (**38**) reacts with 1 equiv. of CN(2,6-Me₂C₆H₃) to give the imino-iminoacyl complex [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η²-C[=NAr]-CMe[=NAr]}] (**39**) in a thermally induced transformation.

The iminoacyl complex (**40**) reacts with 1, or 2 equiv. of CN*t*-Bu to give the imino-iminoacyl [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η²-CR₁[=N*t*-Bu]}] R₁ = -CMe[=N*t*-Bu] (**41**), the di-imino-iminoacyl R₁ = -C[=N*t*-Bu]-CMe[=N*t*-Bu] (**42**) or the mixture of enediamido [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)][SiMe₂(NH*t*-Bu)]₂}L] L = {η¹-N*t*-Bu[C(-CH₂-C[=N*t*-Bu])=C(η¹-N*t*-Bu)]} (**43**) and L = {η¹-N*t*-Bu[C(-C[=N*t*-Bu]-CH₂)=C(η¹-N*t*-Bu)]} (**44**) complexes. In addition, complex (**40**) reacts with 2 equiv. of CN(2,6-Me₂C₆H₃) to give the di-imino-iminoacyl complex [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η²-C[=NAr]-C[=NAr]-CMe[=N*t*-Bu]}] (**46**). Intermediate formation of the imino-iminoacyl complex (**45**) was identified by NMR spectroscopic methods.

c) NMR studies demonstrate that η²-iminoacyl and imino-η²-iminoacyl complexes show C_s-symmetry, which is also observed for the di-imino-iminoacyl complex (**46**). However, the di-imino-iminoacyl (**42**) complex is an asymmetric molecule due to the coordination of the di-imino-iminoacyl group to the metal as a bidentate ligand.

14- Comparison of the reactivity shown in the three previous sections 11-13 allows to establish the two following conclusions:

a) The 1,2-di(silyl-η-amido)cyclopentadienyl methyl zirconium complex (**24**) is the most reactive species due to its more open coordination sphere, whereas the higher steric hindrance of the smaller metal atom makes the 1,3-di(silyl-η-amido)cyclopentadienyl methyl titanium complex (**17**) the less reactive complex.

b) Whatever may be the metal center and the position of the silylamido substituents in the cyclopentadienyl ring, the first insertion reaction takes place into the metal-methyl bond, whereas further insertions occur into the metal-nitrogen bond of the 1,3-di(silyl-η-amido)cyclopentadienyl complex and into the metal-carbon bond of the resulting iminoacyl group of the 1,2-di(silyl-η-amido)cyclopentadienyl complex, which shows the least steric hindrance.

15- The isolation of the 1,2-di(silyl-η-amido)cyclopentadienyl alkoxo zirconium complex [Zr{η⁵-C₅H₃-1,2-[SiMe₂(η¹-N*t*-Bu)]₂}{η¹-OCMePh₂}] (**47**) by reaction of the methyl complex (**24**) with benzophenone under mild conditions confirms that compound (**24**) is more

reactive than the related titanium (**17**) and zirconium (**20**) complexes, which did not react with benzophenone under similar conditions.

16- $B(C_6F_5)_3$ reacts with the methyl di(silyl- η -amido) complexes (**17**), (**20**) and (**24**) to give the ionic compounds $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]\}][BMe(C_6F_5)_3]$ ($M = Ti$ (**48**), Zr (**49**) and $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,2-[SiMe_2(\eta^1-N^t-Bu)]\}][BMe(C_6F_5)_3]$ (**50**). The Lewis acid abstracts the methyl ligand leaving the nitrogen-metal bonds of the silylamido bridges unaltered.

The X-ray diffraction studies show that cationic complexes are ion pairs and the interaction between cation and anion takes place through the bridging methyl ligand.

17- Addition of σ -donor ligands to a C_6D_6 solution of the zirconium cationic species (**49**) not only displaces the methyl-coordinated borate anion, as occurs by addition of pyridine, but also favours side reactions such as fluoride or pentafluorophenyl transfer from the borate anion to the metal center.

18- It is possible to generate the cationic species (**48**), (**49**) and (**50**) in CD_2Cl_2 although their stability is lower than in non-polar solvents (C_6D_6), being slowly transformed into the corresponding neutral chloro complexes.

4- REFERENCES

- ¹ Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011-1012.
- ² Schutenhaus, H.; Brintzinger, H. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 777-778.
- ³ Smith, J. A.; Vorseyerl, J.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *173*, 175-185.
- ⁴ Smith, J. A.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 159-167.
- ⁵ Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- ⁶ Wild, F.; Wasiucionek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63-67.
- ⁷ Wochner, F.; Zsolnai, L. Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 69-77.

- 8 Burger, P.; Hortmann, K.; Diebold, J.; Britzinger, H. H. J. *Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 9-27.
- 9 Braunschweig, H.; Breitling, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- 10 Canich, J. A. M. (Exxon). Eur. Pat. Appl. 0 420 436 A1, **1991**.
- 11 Pannel, R. B.; Canich, J. A. M.; Hlatky, G. G. (Exxon). PCT Int. Appl. WO 94/00500, **1994**.
- 12 Canich, J. A. M. (Exxon). U. S. Patent 5,096,867, **1992**.
- 13 Brant, P.; Canich, J. A. M. (Exxon). PCT Int. Appl. WO 93/12151, **1993**.
- 14 Brant, P.; Canich, J. A. M.; Merrill, N. A. (Exxon). PCT Int. Appl. WO 93/21242, **1993**.
- 15 Brant, P.; Canich, J. A. M.; Dias, A. J.; Bamberger, R. L.; Licciardi, G. F.; Henrichs, P. M. (Exxon). PCT Intl. Appl. 94/07930, **1994**.
- 16 Canich, J. A. M. (Exxon). PCT Int. Appl. WO 96/00244, **1996**.
- 17 LaPointe, R. E.; Rosen, R. K.; Nickias, P. N. (Dow). Eur. Pat. Appl. 0 495 375 A2, **1992**.
- 18 Lai, S. Y.; Wilson, J. R.; Knight, G. W.; Stevens, J. C. (Dow). PCT Int. Appl. WO 93/08221, **1993**.
- 19 Rosen, R. K.; Nickias, P. N.; Devore, D. D.; Stevens, J. C.; Timmers, F. J. (Dow). U.S. Patent 5,374,696, **1994**.
- 20 Debore, D. D.; Crawford, L. H.; Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Mussell, R. D.; Wilson, D. R.; Rosen, R. K. (Dow). PCT Int. Appl. WO 95/00526, **1995**.
- 21 Nickias, P. N.; McAdon, M. H.; Patton, J. T. (Dow). PCT Int. Appl. WO 97/15583, **1997**.
- 22 Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, G. F.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S.-y. (Dow). Eur. Pat. Appl. 0 416 815 A2, **1991**.
- 23 LaPointe, R. E.; Stevens, J. C.; Nickias, P. N.; McAdon, M. H. (Dow). Eur. Pat. Appl. 0 520 732 A1, **1992**.
- 24 Devore, D. D.; (Dow). Eur. Pat. Appl. 0 514 828 A1, **1992**.
- 25 Sernetz, F. G.; Muelhaupt, R.; Waymouth, R. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1071-1083.
- 26 Xu, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2395-2402.
- 27 Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- 28 Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- 29 Cano, J.; Royo, P.; Tiripicchio, A.; Pellinghelli, M. A.; Lanfranchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495-2497.
- 30 Rozell, J. M.; Jones, P. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 2206-2210.

- 31 Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- 32 Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- 33 Bursten, B. E.; Rhodes, L. F.; Strittmatter, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2758-2766.
- 34 Brackemeyer, T.; Erker, G.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 531-536.
- 35 Jackobsen, H.; Berke, H.; Doring, S.; Kehr, G.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Organometallics* **1999**, *18*, 1724-1735.
- 36 Kliegrewe, N.; Brakemeyer, T.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 1952-1955.
- 37 Sinnema, P.-J.; Liekelema, K.; Staal, O. K. B.; Hessen, B.; Teuben J. H. *J. Mol. Cat., A* **1998**, *128*, 143.
- 38 Baker, R. W.; Wallace, B. *J. Chem. Commun.* **1999**, 1405.
- 39 Hughes, A. K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945.
- 40 Carpenetti, D. W.; Kloppenburg, L.; Kupec, J. T.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- 41 Arndt, S.; Beckerle, K.; Hultsch, K. C.; Sinnema, P.-J.; Voth, P.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, *190*, 215-223.
- 42 Chen, Y.-X.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- 43 Chen, Y.-X.; Fu, P.-F.; Stern, Ch.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5958.
- 44 Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtwerk, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474.
- 45 Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074-3083.
- 46 Doctoral Thesis, Cano, J. University of Alcalá, 2002.
- 47 Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2424-2432.
- 48 Balboni, D.; Camurati, I.; Prini, G.; Resconi, L.; Galli, S.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6588-6597.
- 49 Resconi, L.; Camurati, I.; Grandini, C.; Rinaldi, M.; Mascellani, N.; Traverso, O. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 5-26.
- 50 Grandini, C.; Camurati, I.; Guidotti, S.; Mascellani, N.; Resconi, L.; Nifant'ev, I. E.; Kashulin, I. A.; Ivchenko, P. V. *Organometallics* **2004**, *23*, 344-360.
- 51 Hawrelak, E. J.; Deck, P. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 9-11.
- 52 Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079.
- 53 Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 211.
- 54 Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3182.
- 55 Aoki, K.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 48.

- 56 Motz, P. L.; Alexander, J. J.; Ho, D. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2589-2601.
- 57 Carmona, E.; Marín, J. M.; Palma, P.; Poveda, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 157-169.
- 58 Jin, J. Z.; Wilson, D. R.; Chen, E. Y. X. *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- 59 Gibson, V. C.; Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem Commun.* **2001**, 2252.
- 60 Kooistra, T. M.; Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Horton, D.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2001**, *40*, 4719.
- 61 Steffen, W.; Blömker, T.; Kleigrewe, N.; Kehr, G.; Fröhlich R.; Erker, G. *Chem. Commun.* **2004**, 1188.
- 62 Kleigrewe, N.; Steffen, W.; Blömker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Erker, G.; Wasilke, J. C.; Wu, G.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955.
- 63 Chen, Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- 64 Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- 65 Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218-225.
- 66 Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- 67 Chen, Y.-X. E.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287-6305.
- 68 Cabrera, L.; Hollink, E.; Stewart, J. C.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 1091-1098.
- 69 Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3910-3918.
- 70 Amo, V.; Andrés, R.; de Jesús, E.; de la Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gómez, R.; Gómez-Sal, M. P.; Turner, J. F. C. *Organometallics* **2005**, *24*, 2331.
- 71 Wondimagegn, T.; Xu, Z.; Vanka, K.; Ziegler, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 3847-3852.
- 72 Chen, E. Y.-X.; Kruper, W. J.; Roof, G.; Wilson, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745-746.