



Universidad  
de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS DE TITANIO CON UN ANILLO  
CICLOPENTADIENILO MONOFUNCIONALIZADO CON  
GRUPOS SILIL-AMIDO O SILIL-AMINO. SÍNTESIS Y  
APLICACIONES CATALÍTICAS.**

Cristina Paniagua Paniagua

Alcalá de Henares, 2011





# Universidad de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS DE TITANIO CON UN ANILLO  
CICLOPENTADIENILO MONOFUNCIONALIZADO CON  
GRUPOS SILIL-AMIDO O SILIL-AMINO. SÍNTESIS Y  
APLICACIONES CATALÍTICAS.**

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

**Cristina Paniagua Paniagua**



**TOMÁS CUENCA ÁGREDA**, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y,

**GERARDO JIMÉNEZ PINDADO**, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

**CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos de titanio con un anillo ciclopentadienilo monofuncionalizado con grupos silil-amido y silil-amino. Síntesis y aplicaciones catalíticas”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la Licenciada Cristina Paniagua Paniagua y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Julio de 2011

Fdo.: Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda    Fdo.: Dr. Gerardo Jiménez Pindado



**MANUEL GÓMEZ RUBIO**, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

**CERTIFICA:**

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos de titanio con un anillo ciclopentadienilo monofuncionalizado con grupos silil-amido y silil-amino. Síntesis y aplicaciones catalíticas”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y el Dr. Gerardo Jiménez Pindado y realizada por la Licenciada Cristina Paniagua Paniagua en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Julio de 2011

Fdo.: Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio



Al ver finalizada esta Memoria, he de reconocer el mérito de todos aquellos que me han acompañado durante estos años y que han hecho posible la realización de este trabajo. Quiero dejar constancia de ello y mostrarles mi profundo agradecimiento, no siempre fácil de expresar, aunque sea con estas breves líneas:

A Tomás, no sólo por darme la oportunidad de entrar a formar parte de su grupo de investigación, sino por su plena confianza y dedicación en todo momento.

A Gerardo, por contagiarme su entusiasmo por la química y por todo el tiempo que me ha dedicado durante estos años. Sin tu apoyo, ayuda incondicional y paciencia, la elaboración de esta Memoria no hubiera sido posible.

A la Dra. Marta E. G. Mosquera, por la realización de los estudios de difracción de rayos-X.

Al Dr. Heiko Jacobsen por la realización del estudio teórico presentado en esta Memoria.

Con especial cariño deseo expresar mi gratitud a Javier, porque en estos años no ha habido ni una sola vez que no me ayudara siempre que se lo he pedido (y lo he hecho en muchas ocasiones). Gracias por tus consejos y por hacerme sentir orgullosa de este trabajo, creo que esta Tesis hubiera sido muchísimo más costosa para mí sin tu colaboración. A Vanessa, gracias por tu continua disposición a ayudarme, por tus consejos, tu generosidad y por esa dosis de inspiración que siempre aportas. A Alfredo, por estar siempre dispuesto a solucionar nuestros problemas informáticos y por compartir con nosotras tus conocimientos en el mundo del photoshop. A Paula, por su confianza y amistad. Gracias por tu apoyo en esta última y dura etapa.

A Mari Carmen, por los ánimos y el cariño mostrado durante los buenos y malos momentos que ha habido en nuestro largo recorrido juntas, pero sobre todo, por la amistad que me has ofrecido, que tanto valoro y que

espero que siempre sigamos manteniendo. A Lore, gracias por demostrarme día a día tu cariño, por compartir conmigo tantos buenos momentos en el laboratorio y por saber siempre cómo hacerme reír. A Alba, por el continuo apoyo y empuje que te caracteriza y que espero que nunca te falte, por hacer que nunca perdiera la ilusión y proporcionarme el ánimo que algunas veces no encontraba. Contigo todo siempre es fenomenal, gracias. A Marta, gracias por tu amistad, por estar siempre ahí para mí y escucharme, animarme y ayudarme siempre que lo he necesitado. Te deseo todo lo mejor. A María, por tu entusiasmo y energía positiva, por ser siempre tan optimista y saber contagiarnos tu alegría. ¡Suerte y mucho ánimo con la Tesis! Con vosotras he vivido momentos irrepetibles, dentro y fuera del laboratorio, que jamás olvidaré y que espero que continúen por muchos años.

Gracias a todos los compañeros que me habéis ayudado durante todo este tiempo, los que pasaron por aquí y los que se quedarán cuando yo me vaya, porque sin vuestra ayuda, colaboración y ánimo, este trabajo no hubiera sido posible. Gracias ....

En la parte personal quisiera agradecer de todo corazón a mis padres y hermanos, por haber estado siempre ahí, apoyándome y aconsejándome y que a pesar de no entender este ritmo de vida, siempre me han acompañado y se han interesado por mí. Tampoco puedo olvidarme de mi otra familia, mi familia política, porque ellos también "han sufrido" esta Tesis.

Y en último lugar, aunque es el primero del que siempre me acuerdo, quiero agradecer a Manu, por su comprensión, paciencia y el cariño que siempre me ha mostrado. Por confiar en mí aún cuando ni siquiera yo lo hacía y por hacerme saber que siempre puedo contar contigo. Muchas gracias por hacerme feliz. GRACIAS.

*A mi familia*



# ÍNDICE GENERAL

## CAPÍTULO 1. "Introducción general y objetivos"

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL .....	3
1.2. COMPLEJOS CON UN LIGANDO CICLOPENTADIENIL-SILIL-AMIDO ....	3
1.3. COMPLEJOS BIMETÁLICOS .....	8
1.4. OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA .....	10
1.5. BIBLIOGRAFÍA .....	14

## CAPÍTULO 2. "Reactividad de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con aminas"

2.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	21
2.2. REACTIVIDAD CON ETILENODIAMINAS, $\text{RHN}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ .....	25
2.2.1. Reactividad de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{Me}; \text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$ ) .....	25
2.2.1.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NRR}'\}\text{Cl}_2]$ ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \mathbf{1a}; \text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}, \mathbf{2a}; \text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \mathbf{3a}$ ) y $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_3]$ ( $\mathbf{5a}$ ) .....	25
2.2.1.2. Formación y caracterización estructural del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]_2$ ( $\mathbf{8a}$ ) .....	38
2.2.1.3. Estudio por difracción de rayos-X .....	41
• Estructura cristalina de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$ ( $\mathbf{2a}$ ) ...	41
• Estructura cristalina de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]_2$ ( $\mathbf{8a}$ ) .....	44
2.2.2. Reactividad de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}; \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{H}$ ) .....	46

2.2.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2NMe_2\}Cl_3]$ ( <b>6a</b> ) y $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-\kappa NMe\}Cl_2]$ ( <b>9a</b> ) .....	46
2.2.2.2. Estudio por difracción de rayos-X de $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-\kappa NMe\}Cl_2]$ ( <b>9a</b> ) .....	52
2.3. REACTIVIDAD CON $RHN(CH_2)_nNRR'$ ( $n \geq 3$ ) .....	56
2.3.1. Reactividad de $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ con $H_2N(CH_2)_nNRR'$ ( $n = 3, R = R' = H, Me; R = H, R' = Me; n = 4, 5, R = R' = H$ ) .....	57
2.3.1.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_nNH_2\}Cl_2]$ ( $n = 3, \mathbf{1b}; n = 4, \mathbf{1c}$ ) y $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_{n/2}\}Cl_2]_2$ ( $n = 3, \mathbf{8b}; 4, \mathbf{8c}; 5, \mathbf{8d}$ ) .....	57
2.3.1.2. Formación y caracterización estructural de los intermedios $[TiCl_2\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_nNH-\eta^5-C_5Me_4SiMe_2\}TiCl_3]$ ( $n = 3, \mathbf{10b}; 4, \mathbf{10c}; 5, \mathbf{10d}$ ) .....	64
2.3.1.3. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_3NHMe-HCl\}Cl_2]$ ( <b>4b</b> ), $[TiCl_2\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_3NMe-\eta^5-C_5Me_4SiMe_2\}TiCl_3]$ ( <b>11b</b> ) y $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_3NRR'\}Cl_2]$ ( $R = H, R' = Me, \mathbf{2b}; R = R' = Me, \mathbf{3b}$ ) .....	67
2.3.2. Reactividad de $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ con $MeHN(CH_2)_nNRR'$ ( $n = 3, R = R' = Me; R = Me, R' = H; n = 6, R = Me, R' = H$ ) .....	75
2.3.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_3NMe_2\}Cl_3]$ ( <b>6b</b> ), $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_3NHMe\}Cl_3]$ ( <b>7b</b> ), $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_3-\kappa NMe\}Cl_2]$ ( <b>9b</b> ) y $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_{n/2}\}Cl_3]$ ( $n = 3, \mathbf{12b}; n = 6, \mathbf{12e}$ ) .....	75
2.3.2.2. Estudio por difracción de rayos-X de $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_3-\kappa NMe\}Cl_2]$ ( <b>9b</b> ) .....	83
2.4. ESTUDIO TEÓRICO .....	85
2.5. BIBLIOGRAFÍA .....	88

### CAPÍTULO 3. "Síntesis de complejos alquilo, amido y alcoxo. Estudios de polimerización"

3.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	93
3.1.1. Polimerización de acrilatos .....	94
3.1.2. Polimerización de ésteres cíclicos .....	98
3.1.3. Objetivos .....	100
3.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ALQUILO .....	100
3.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_{5/2}\}R_2]_2$ ( $R = Me$ , <b>13d</b> ; $Bz$ , <b>14d</b> ) .....	102
3.2.2. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}RR']$ ( $R = R' = Me$ , $n = 2$ , <b>15a</b> ; $n = 3$ , <b>15b</b> ; $R = Bz$ , $R' = Cl$ , $n = 2$ , <b>16a</b> ; $n = 3$ , <b>16b</b> ; $R = R' = Bz$ , $n = 2$ , <b>17a</b> ; $R = Bz$ , $R' = Me$ , $n = 2$ , <b>18a</b> ; $n = 3$ , <b>18b</b> ) .....	105
3.2.3. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2 CH_2N(CH_2)_3-\kappa NMe\}R]$ ( $R = Bz$ , <b>20b</b> ; $Me$ , <b>21b</b> ; $Ph$ , <b>22b</b> ) .....	111
3.2.4. Estudio por difracción de rayos-X de $[Ti\{\mu-\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa O\}BzMe]_2$ ( <b>19</b> ) .....	130
3.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS AMIDO Y ALCOXO .....	132
3.3.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}(NMe_2)R]$ ( $R = NMe_2$ , $n = 2$ , <b>23a</b> ; $n = 3$ , <b>23b</b> ; $R = Cl$ , $n = 2$ , <b>24a</b> ; $n = 3$ , <b>24b</b> ) .....	134
3.3.2. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-\kappa NMe\}{}^tBuO)R]$ ( $R = Cl$ , <b>25a</b> ; ${}^tBuO$ , <b>26a</b> ) .....	137
3.4. ESTUDIOS DE POLIMERIZACIÓN .....	140
3.4.1. Polimerización de metilmetacrilato .....	140

3.4.2. Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona .....	146
3.5. BIBLIOGRAFÍA .....	152

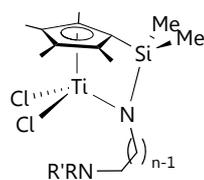
## CAPÍTULO 4. "Reactividad con ácidos de Lewis"

4.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	161
4.1.1. Mecanismos de desactivación de la especie activa .....	162
4.1.2. Objetivos .....	168
4.2. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DIALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS .....	169
4.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_n-\kappa NMe\}]^+[MeE(C_6F_5)_3]^-$ ( $E = B, n = 2, 27a; n = 3, 27b; E = Al, n = 2, 28a; n = 3, 28b$ ) y $[Ti^+\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2NCH\{Al^-(C_6F_5)_3\}[(CH_2)_n-\kappa NMe]\}]$ ( $n = 1, 29a; 2, 29b$ ) .....	170
4.2.2. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_2-\kappa NMe\}(L)]^+[MeE(C_6F_5)_3]^-$ ( $E = B, L = OEt_2, 30a; L = THF, 31a; E = Al, L = THF, 32a$ ) .....	187
4.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS MONOALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS .....	192
4.3.1. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_n-\kappa NMe\}]^+[ClAl(C_6F_5)_3]$ ( $n = 2, 33a; 3, 33b$ ) .....	193
4.3.2. Formación y caracterización estructural de los complejos $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_n-\kappa NMe)Cl]$ ( $n = 2, 34a; 3, 34b$ ) .....	196
4.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS CATIÓNICOS .....	199
4.4.1. Reacciones con metilmetacrilato .....	199

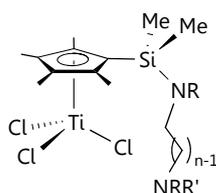
4.4.2. Reacciones con estireno. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2N(CH_2CH_2CHC_6H_5)[(CH_2)_2-\kappa NMe]\}^+ [XAl(C_6F_5)_3]^-$ ( $X = Me$ , <b>35a</b> ; $X = Cl$ , <b>36a</b> ) y $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2N-\kappa CH_2[(CH_2)_2-\kappa NHMe]\}^+ [ClAl(C_6F_5)_3]^-$ ( <b>37a</b> ) .....	200
4.5. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS DE POLIMERIZACIÓN .....	207
4.6. BIBLIOGRAFÍA .....	213
 <b>CAPÍTULO 5. “Parte experimental”</b>	
5.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO .....	221
5.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS .....	221
5.2.1. Análisis elemental de C, H y N .....	221
5.2.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) .....	222
5.2.3. Difracción de rayos-X .....	223
5.2.4. Cromatografía por permeación de gel (GPC) .....	226
5.3. REACTIVOS Y PRODUCTOS DE PARTIDA UTILIZADOS .....	227
5.4. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES .....	228
5.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN .....	253
5.5.1. Polimerización de metilmetacrilato .....	253
5.5.2. Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona .....	253
5.6. BIBLIOGRAFÍA .....	254
 <b>CONCLUSIONES</b> .....	 255

<b>SELECCIÓN DE ESPECTROS</b> .....	261
<b>SUMMARY</b> .....	277
1. INTRODUCTION .....	279
2. RESULTS AND DISCUSSION .....	280
3. CONCLUSIONS .....	290
4. REFERENCES .....	292

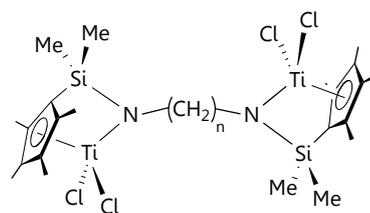
# ÍNDICE DE COMPUESTOS



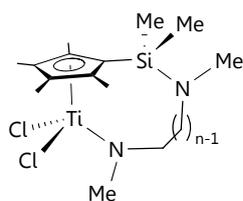
R = R' = H; n = 2 (**1a**), 3 (**1b**), 4 (**1c**)  
 R = H, R' = Me; n = 2 (**2a**), 3 (**2b**)  
 R = R' = Me; n = 2 (**3a**), 3 (**3b**)  
 NRR' = NHMe · HCl; n = 3 (**4b**)



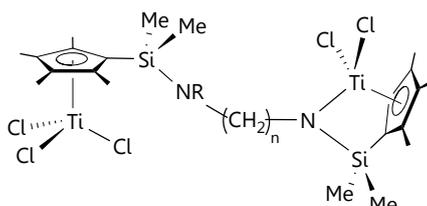
R = R' = H; n = 2 (**5a**)  
 R = R' = Me; n = 2 (**6a**), 3 (**6b**)  
 R = Me, R' = H; n = 3 (**7b**)



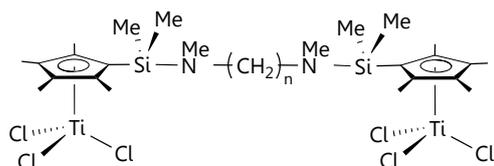
n = 2 (**8a**), 3 (**8b**), 4 (**8c**), 5 (**8d**)



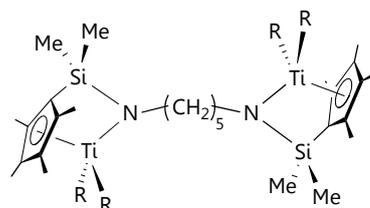
n = 2 (**9a**), 3 (**9b**)



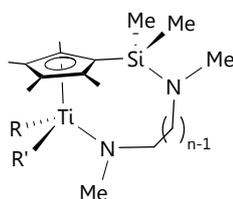
R = H; n = 3 (**10b**), 4 (**10c**), 5 (**10d**)  
 R = Me; n = 3 (**11b**)



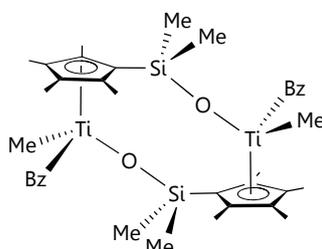
n = 3 (**12b**), 6 (**12e**)



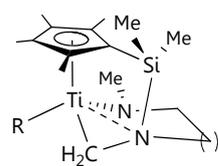
R = Me (**13d**), Bz (**14d**)



R = R' = Me; n = 2 (**15a**), 3 (**15b**)  
 R = Bz, R' = Cl; n = 2 (**16a**), 3 (**16b**)  
 R = R' = Bz; n = 2 (**17a**)  
 R = Bz, R' = Me; n = 2 (**18a**), 3 (**18b**)

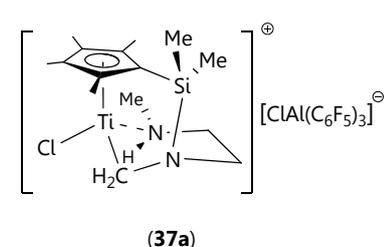
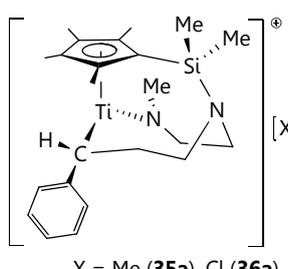
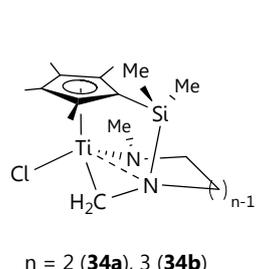
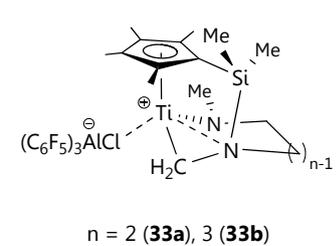
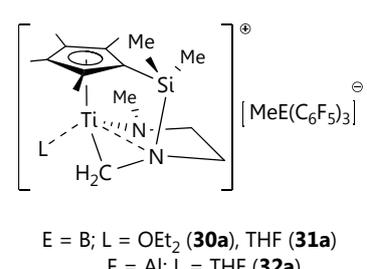
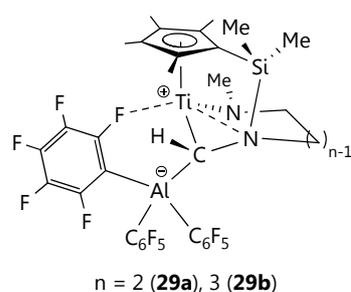
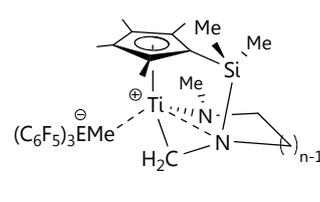
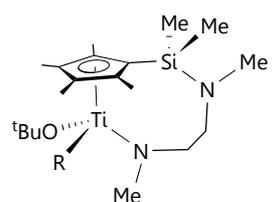
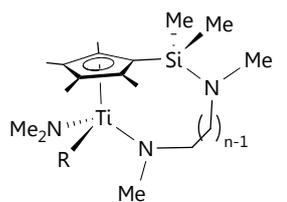
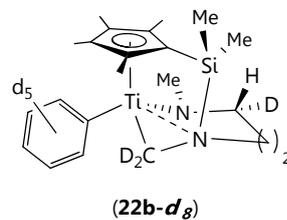
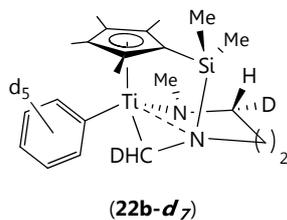
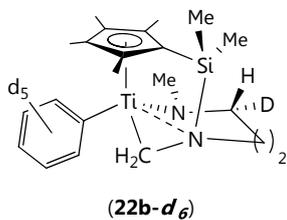


(**19**)



R = Bz (**20b**), Me (**21b**), Ph (**22b**)

a, b, c, .... → Indica el número de átomos de carbono que conectan ambos fragmentos N-dador  
 (a = 2 átomos; b = 3 átomos; c = 4 átomos; d = 5 átomos; e = 6 átomos)



## ABREVIATURAS

Para facilitar la lectura de esta Memoria, se incluye la siguiente ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas.

Å	angstrom
Bz	bencilo (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> Ph)
°C	grados Celsius
CDCl <sub>3</sub>	cloroformo deuterado
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	diclorometano deuterado
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br	bromobenceno deuterado
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	benceno deuterado
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	diclorometano
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benceno
C <sub>g</sub>	centroide del anillo ciclopentadienilo
C <sub>ipso</sub>	carbono <i>ipso</i>
Conv	conversión
Cp	ciclopentadienilo ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Cp*	pentametilciclopentadienilo ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
d	doblete (RMN)
DOSY	diffusion ordered spectroscopy (RMN)
g	gramos
GPC	cromatografía por permeación de gel
h	hora
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation (RMN)
HSQC	heteronuclear simple quantum correlation (RMN)
Hz	hertzio
<sup>n</sup> J	constante de acoplamiento espín-espín a través de <i>n</i> enlaces (RMN)
K	grados Kelvin
L	ligando
LA	ácido láctico
M	metal

<i>m</i> -	posición <i>meta</i> en un grupo arilo
m	multiplete (RMN)
m.a.	multiplete ancho (RMN)
MAO	metilaluminoxano
Me	metilo (CH <sub>3</sub> )
min	minuto
mL	mililitro
mm	triada tipo isotáctico
MMA	metilmetacrilato
mmol	milimol
Mn	peso molecular promedio en número
mr	triada tipo atáctico
ms	milisegundo
Mw	peso molecular promedio en peso
NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy (RMN)
<i>o</i> -	posición <i>orto</i> en un grupo arilo
<i>p</i> -	posición <i>para</i> en un grupo arilo
PCL	policaprolactona
PDI	polidispersidad
PGSE	pulsed gradient spin-echo (RMN)
Ph	fenilo (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
PMMA	polimetilmetacrilato
ppm	partes por millón (RMN)
R	alquilo o sustituyente
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	resonancia magnética nuclear de carbono 13 desacoplado de protón
RMN- <sup>19</sup> F	resonancia magnética nuclear de flúor 19
RMN- <sup>1</sup> H	resonancia magnética nuclear de protón
RMN- <sup>2</sup> H	resonancia magnética nuclear de deuterio
RMN- <sup>15</sup> N	resonancia magnética nuclear de nitrógeno 15
RMN- <sup>29</sup> Si	resonancia magnética nuclear de silicio 29

ROP	polimerización por apertura de anillo
rr	triada tipo sindiotático
Rto	rendimiento
s	siglete (RMN)
s.a.	singlete ancho (RMN)
t	triplete (RMN)
t.a.	triplete ancho (RMN)
t. amb.	temperatura ambiente
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butilo (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CMe <sub>3</sub> )
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
TOCSY	total correlation spectroscopy (RMN)
TOF	turnover frequency
V	volumen
X	sustituyente aniónico (haluro o alquilo)
Z	grupo puente
Δδ	diferencia de desplazamiento químico en ppm (RMN)
δ	desplazamiento químico en ppm (RMN)
ε-CL	ε-caprolactona
η <sup>n</sup>	coordinación de <i>n</i> átomos de carbono ( <i>n</i> -hapto)
κ	coordinación de un heteroátomo
μ	disposición puente a centros metálicos
ρ	densidad



# Capítulo 1

## Introducción general y objetivos

---

- 1.1. Introducción general.
- 1.2. Complejos con un ligando ciclopentadienil-silil-amido.
- 1.3. Complejos bimetálicos.
- 1.4. Objetivos y distribución de la memoria.
- 1.5. Bibliografía.



## 1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

Una de las aplicaciones más importantes de los compuestos organometálicos es su uso como precatalizadores en la preparación de materiales poliméricos. Estos materiales han adquirido en las últimas décadas, un enorme desarrollo con amplias aplicaciones tanto en la vida cotidiana como en la industria química.

El empleo de los complejos organometálicos como sistemas precatalíticos en polimerización tiene su origen en el descubrimiento realizado de forma independiente por K. Ziegler y G. Natta en 1953 que consiguieron polimerizar etileno y propileno utilizando una mezcla de  $TiCl_4$  y  $Et_2AlCl$  a baja presión.<sup>[1-3]</sup> Desde entonces, se han llevado a cabo numerosos estudios relacionados con el diseño y la síntesis de nuevos sistemas precatalíticos homogéneos que nos permitan alcanzar un mayor conocimiento sobre el proceso de polimerización, así como comprender la relación existente entre la estructura del precatalizador y las propiedades más importantes del polímero obtenido.<sup>[4-6]</sup>

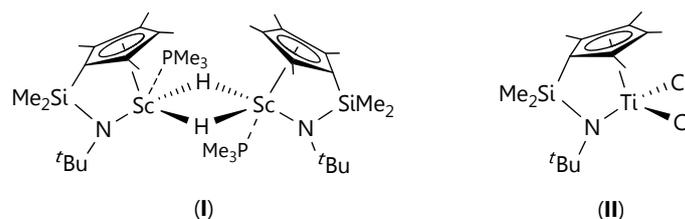
Actualmente, una de las áreas de investigación que más interés está atrayendo en el campo de la polimerización, es la química de los metales de transición con ligandos auxiliares polidentados.<sup>[7-12]</sup> La modificación del entorno de coordinación del centro metálico y la modulación de sus propiedades electrónicas y estéricas ha permitido el surgimiento de una nueva generación de precatalizadores organometálicos para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas y olefinas polares con un excelente comportamiento, en lo que respecta a su estabilidad térmica, a su elevada actividad y a las propiedades novedosas de los polímeros resultantes.<sup>[13-20]</sup>

## 1.2. COMPLEJOS CON UN LIGANDO CICLOPENTADIENIL-SILIL-AMIDO.

Entre los ligandos multidentados más extensamente empleados, una clase destacada consiste en los ligandos ciclopentadienilo bifuncionalizados, que incorporan un sustituyente dador neutro o aniónico.<sup>[21-24]</sup> Un buen indicador de la relevancia de este área de

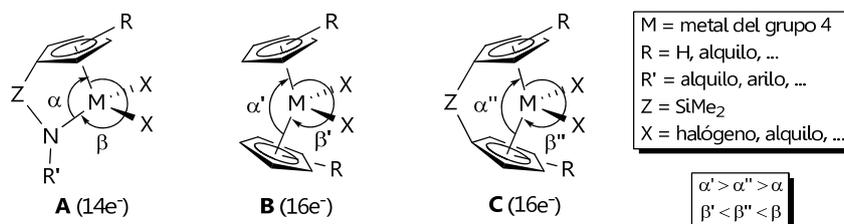
investigación son los numerosos trabajos de revisión sobre los complejos de metales de transición estabilizados por la presencia de este tipo de ligandos, que recientemente han aparecido en la bibliografía científica.<sup>[12,21-22,25]</sup> El notable desarrollo de estos sistemas se debe en gran medida, al éxito que han alcanzado los complejos ciclopentadienil-silil-amido de metales del grupo 4 como sistemas precatalíticos alternativos a los clásicos derivados biciclopentadienilo ( $MCp_2X_2$ ) desarrollados por G. Wilkinson y colaboradores,<sup>[26]</sup> debido a las propiedades inéditas de los polímeros obtenidos y a la aplicabilidad industrial de estos sistemas catalíticos.<sup>[27-30]</sup>

Los primeros estudios de estos complejos comenzaron en 1990, cuando Bercaw y colaboradores describieron el primer complejo *ansa*-ciclopentadienil-silil-amido de escandio (**I**, Esquema 1. 1)<sup>[31-33]</sup> y poco después, Okuda y colaboradores introdujeron este ligando en un complejo de titanio (**II**, Esquema 1. 1).<sup>[34]</sup> Desde entonces, el interés que han suscitado estos compuestos no ha dejado de crecer, como demuestra el elevado número de publicaciones científicas, revisiones bibliográficas y patentes relacionadas con este tipo de derivados.<sup>[27,29,35]</sup>



Esquema 1. 1: Primeros complejos ciclopentadienil-silil-amido descritos.

Esta nueva clase de catalizadores, comúnmente denominados “compuestos de geometría forzada” (**A**, Esquema 1. 2),<sup>[36-37]</sup> son electrónicamente más deficientes que los clásicos sistemas metalloceno (**B**, Esquema 1. 2)<sup>[26]</sup> y *ansa*-metalloceno (**C**, Esquema 1. 2)<sup>[38]</sup> como consecuencia de la sustitución de uno de los anillos ciclopentadienilo (ligando dador de  $5e^-$ ) por un grupo alquilamido (ligando dador de  $3e^-$ ).



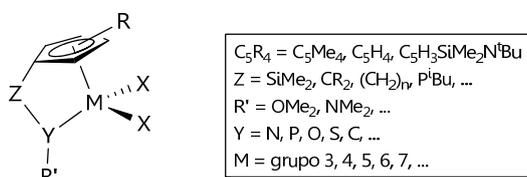
**Esquema 1. 2:** Complejos ciclopentadienil-silil-amido (A), metaloceno (B) y ansa-metaloceno (C).

Asimismo, el ángulo definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo (Cg), el átomo metálico y el átomo de nitrógeno ( $\alpha = \text{Cg-M-N}$ ), está más cerrado que el ángulo  $\alpha'$  y  $\alpha''$  ( $\text{Cg-M-Cg}$ ) de los correspondientes sistemas metaloceno y *ansa*-metaloceno. Este efecto provoca una mayor apertura de la esfera de coordinación del centro metálico (ángulo  $\beta$ ) y por tanto una menor congestión estérica en torno al metal, con respecto a los compuestos metaloceno y *ansa*-metaloceno (**Esquema 1. 2**).

Estas características estructurales favorecen el desarrollo de un mayor número de ramificaciones en las cadenas de polietileno y una mayor capacidad para incorporar olefinas voluminosas (estireno,<sup>[39]</sup> 1-hexeno o 1-deceno),<sup>[35]</sup> cicloolefinas (ciclopenteno,<sup>[40-41]</sup> cicloocteno<sup>[41]</sup> o norborneno<sup>[42-45]</sup>) e incluso monómeros de cadena larga con grupos muy voluminosos (silsesquioxano,<sup>[46]</sup> tiofeno<sup>[47]</sup> o fullereno<sup>[48]</sup>) en procesos de copolimerización con etileno, permitiendo obtener polímeros con altos pesos moleculares.

Con el fin de controlar algunos de los parámetros más importantes de los procesos de polimerización, como la actividad, el peso molecular, la polidispersidad y la estereoregularidad, son numerosos los trabajos recogidos en la bibliografía en los que se introducen múltiples variaciones estructurales en estos complejos. Entre estas modificaciones se incluyen la variación de la naturaleza y la longitud del grupo puente (Z),<sup>[49-51]</sup> la incorporación de diferentes sustituyentes en el anillo ciclopentadienilo,<sup>[52-54]</sup> la sustitución del extremo alquilamido enlazado al metal (Y) por otros grupos con diferentes átomos

dadadores,<sup>[55-59]</sup> la variación de la naturaleza del sustituyente alquilo (R') del grupo amido <sup>[60-61]</sup> y del centro metálico (M)<sup>[62-70]</sup> e incluso la modificación del anillo ciclopentadienilo por otros ligandos monoaniónicos más voluminosos o anillos heteroaromáticos<sup>[71-74]</sup> (**Esquema 1. 3**).

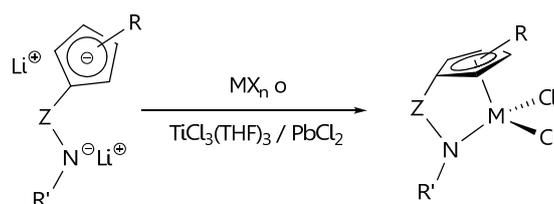


**Esquema 1. 3:** Modificaciones estructurales en complejos de estructura forzada.

La gran repercusión industrial de estos complejos ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada ha provocado el desarrollo de diversas rutas sintéticas que se pueden englobar en dos grandes grupos:

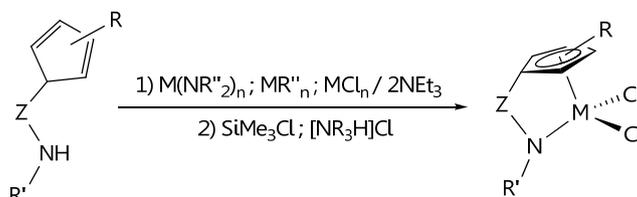
✓ *Formación del ligando precursor y posterior reacción de coordinación al metal de transición.*

**Reacción de metátesis.** Consiste en la reacción de la sal dilitiada o del reactivo de Grignard<sup>[75]</sup> del dianión  $[(C_5R_4)ZNR']^{2-}$ , preparado previamente, con el haluro metálico adecuado,  $MX_n$ , vía eliminación de LiCl o  $MgCl_2$  (**Esquema 1. 4**). Cuando esta reacción se lleva a cabo con compuestos de Ti(IV) pueden producirse procesos de reducción. Por ello, como alternativa en este método sintético, se suele emplear  $TiCl_3(THF)_3$ , de modo que el complejo de Ti(III) inicialmente formado se oxida posteriormente, por tratamiento con agentes oxidantes como AgCl o  $PbCl_2$ .<sup>[72,76]</sup>



**Esquema 1. 4:** Reacción de metátesis con la sal dilitiada del ligando.

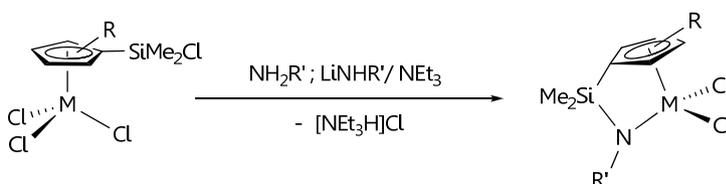
**Reacción de metalación.** En este método, el precursor neutro  $[(C_5R_4H)ZNHR']$  reacciona con un derivado metálico de tipo amido, alquilo o haluro con eliminación térmica de amina,<sup>[77]</sup> alcano<sup>[56]</sup> o haluro de hidrógeno,<sup>[78]</sup> respectivamente (**Esquema 1. 5**). En los dos primeros casos, el complejo formado inicialmente se transforma en el correspondiente derivado haluro por reacción con  $SiMe_3Cl$  o  $[NR_3H]Cl$  y en el último caso se requiere la presencia de una base capaz de capturar el HCl generado.



**Esquema 1. 5:** Reacción de complejación con el ligando neutro.

✓ *Generación del ligando ciclopentadienil-silil-amido en la propia esfera de coordinación del metal.*

Se trata de un método alternativo desarrollado en nuestro grupo de investigación, que consiste en la reacción de un derivado monociclopentadienilo que presenta un grupo clorosililo  $[M(\eta^5-C_5R_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ , con aminas primarias a través de un doble proceso de aminólisis de un enlace M-Cl y del enlace Si-Cl (**Esquema 1. 6**).<sup>[62,79-82]</sup> La reacción se realiza en presencia de una base, generalmente trietilamina o la propia amina, para eliminar, en forma de la correspondiente sal de amonio, el HCl desprendido en el proceso.

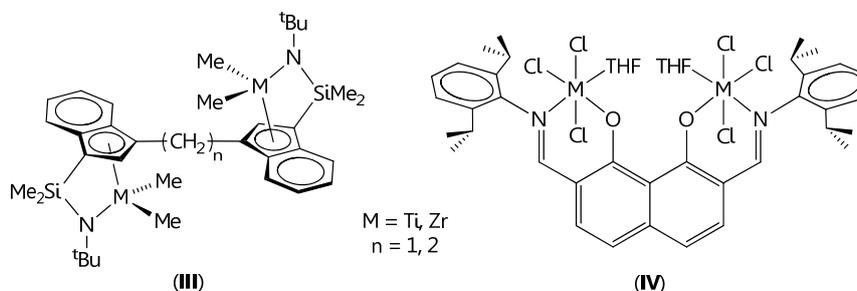


**Esquema 1. 6:** Reacción de aminólisis del derivado  $[M(\eta^5-C_5R_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ .

### 1.3. COMPLEJOS BIMETÁLICOS.

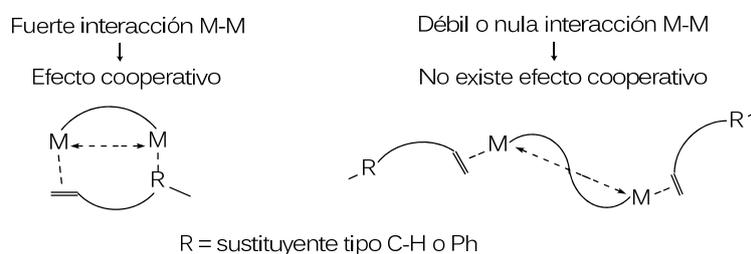
Las últimas tres décadas han sido testigo del éxito de los complejos metalloceno y postmetalloceno (compuestos con ligandos alternativos al anillo ciclopentadienilo) como precatalizadores homogéneos de tipo Ziegler-Natta. No obstante, la mayoría de estos sistemas son complejos mononucleares. Sin embargo, la investigación sobre los complejos dinucleares se ha incrementado recientemente.<sup>[83-86]</sup> El interés en este campo está promovido por la presencia en la misma molécula, de dos centros metálicos cuya proximidad, les permite establecer una interacción electrónica y/o química entre ellos que modula, potencia e incluso modifica el comportamiento individual que cada uno de ellos presentaría por separado. A esta interacción se le conoce como efecto cooperativo,<sup>[87-88]</sup> y es de esperar que se traduzca en propiedades catalíticas claramente diferenciadas de las que exhiben los correspondientes complejos mononucleares.

Uno de los estudios más ampliamente desarrollados en este campo ha sido llevado a cabo por Tobin J. Marks y colaboradores. Esta investigación pone de manifiesto cómo complejos dinucleares de metales del grupo 4, tanto con estructura forzada y conectados por puentes tipo etileno y/o metileno (III),<sup>[89-90]</sup> como con ligandos ariloxiiminato (IV),<sup>[91-92]</sup> (Esquema 1. 7) muestran una evidente y directa relación entre su nuclearidad y su comportamiento catalítico, comportamiento marcadamente diferente al mostrado por sus compuestos mononucleares análogos.



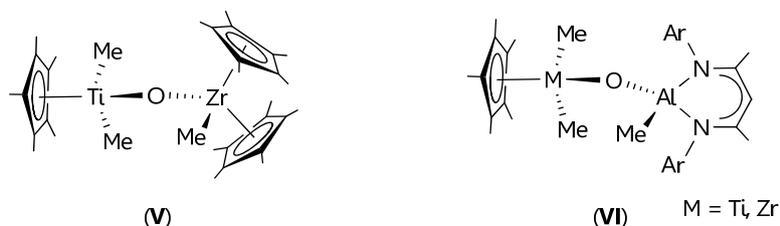
*Esquema 1. 7: Complejos dinucleares estudiados por T. J. Marks.*

En procesos de homopolimerización de etileno, estos complejos muestran una mayor actividad al tiempo que, un aumento del peso molecular y del grado de ramificación del polímero obtenido, al compararla con la exhibida por las correspondientes especies mononucleares.<sup>[93]</sup> Asimismo, no sólo muestran una mayor actividad en la homopolimerización de estireno,<sup>[90]</sup> sino que además, permiten una incorporación de estireno uniforme y modulable en la copolimerización con etileno.<sup>[93-96]</sup> Este peculiar comportamiento es atribuible a la actuación conjunta de los dos centros activos presentes en la molécula, mientras que el comonomero se coordina a uno de los centros activos, la interacción con el segundo centro metálico estabiliza las especies intermedias del proceso.<sup>[89]</sup> Además, se ha demostrado que la probabilidad de colaboración entre ambos átomos metálicos decae en sentido inverso al aumento de la distancia intermetálica (**Esquema 1. 8**).



**Esquema 1. 8:** Efecto cooperativo entre centros metálicos.

Recientemente, Roesky y colaboradores están desarrollando una interesante línea de investigación centrada en el desarrollo de nuevas especies heterodinucleares en las que los centros metálicos se encuentran conectados por un átomo de oxígeno, M-O-M' (M = M' = metal del grupo 4, **V**; M = metal del grupo 4, M' = metal del grupo 13, **VI**) (**Esquema 1. 9**).<sup>[97-98]</sup> Estos complejos resultan ser eficientes precatalizadores en procesos de hidroformilación y epoxidación de olefinas, polimerización viva de  $\epsilon$ -caprolactona por apertura de anillo y polimerización de  $\alpha$ -olefinas, mostrando un aumento significativo en la actividad, comparada con la exhibida por las especies mononucleares análogas.



**Esquema 1. 9:** Complejos heterodinucleares desarrollados por Roesky.

De modo general, los complejos homo- y heterobimetálicos se pueden catalogar en tres grupos de acuerdo a la vinculación entre los centros metálicos, es decir, si se encuentran unidos mediante un enlace metal-metal,<sup>[83]</sup> puenteados por un sólo átomo como nitrógeno, oxígeno o halógeno<sup>[99-100]</sup> o conectados a través de un ligando bidentado.<sup>[81,101]</sup> Los complejos bimetálicos que se describen en esta Tesis pertenecerán a este tercer tipo.

Las estrategias sintéticas más utilizadas implican el diseño y uso de ligandos bifuncionales y posterior reacción de metalación<sup>[102-104]</sup> o la unión de dos complejos mononucleares por reacción con compuestos bidentados<sup>[81,101]</sup> o a través de uno de los ligandos presentes en uno de los complejos, que actuará como puente entre los centros metálicos. Este último procedimiento ha sido empleado en nuestro grupo de investigación para sintetizar complejos dinucleares de titanio y heterobimetálicos titanio-tántalo y titanio-niobio.<sup>[65,81,105]</sup>

#### 1.4. OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA.

Como ya se ha comentado, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una nueva y eficaz estrategia sintética para la preparación de complejos ciclopentadienil-silil-amido de metales del grupo 4, que además ha sido empleada con éxito, en la síntesis de complejos homo- y heterobimetálicos.

A partir de los resultados anteriores, el propósito inicial era abordar la síntesis de complejos mononucleares y dinucleares de titanio con el ligando ciclopentadienil-silil-amido por reacción del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diversas diaminas orgánicas. Los

comportamientos químicos esperados permitirán profundizar en el conocimiento acerca del modo de actuación que los diferentes reactivos pudieran presentar en estas reacciones. A partir de aquí, se podrían diseñar procedimientos que permitieran evaluar la preferencia de los enlaces Ti-Cl y Si-Cl a sufrir los procesos de aminólisis. Al mismo tiempo, se trataba de establecer de qué modo, la variación de diferentes factores estructurales de la diamina, afectaba a la naturaleza de los complejos finales.

Una vez sintetizados y caracterizados los derivados cloro, se propuso el estudio del comportamiento químico de los nuevos complejos sintetizados frente a diferentes agentes alquilantes, amidas de litio y alcóxidos de sodio y la aplicación de algunos de estos compuestos como precatalizadores en procesos de polimerización de monómeros polares y ésteres cíclicos, en concreto metilmetacrilato (MMA) y  $\epsilon$ -caprolactona, respectivamente.

Uno de los retos más importantes que siempre se ha planteado, ha sido la determinación de la naturaleza de las especies activas en los procesos de polimerización. Por ello, finalmente se propuso el estudio de la reactividad de los complejos alquilo frente a los distintos ácidos de Lewis empleados como cocatalizadores,  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ).

Una vez planteados los objetivos, para presentar el trabajo realizado, esta Memoria se ha distribuido de la siguiente manera:

El **Capítulo 1** recoge una introducción general en la que se hace referencia a las aportaciones más significativas de los complejos ciclopentadienil-silil-amido mono- y dinucleares en diferentes procesos catalíticos de interés, así como los métodos de síntesis que se emplean para prepararlos.

En el **Capítulo 2** se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad del complejo  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  frente a diferentes diaminas, con el objetivo de sintetizar complejos ciclopentadienil-silil-amido mono- y dinucleares. Este estudio se extiende a diferentes diaminas lo que permite analizar la influencia de

los factores estructurales de éstas, sobre la naturaleza del compuesto obtenido así como la preferencia de los enlaces Si-Cl y Ti-Cl a sufrir los procesos de aminólisis. Además, se incluye un estudio teórico que permitirá analizar la claves de la diferente reactividad del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con respecto a lo que se había observado con anterioridad en nuestro grupo de investigación para el derivado análogo de niobio  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ .

El **Capítulo 3** se divide en dos partes. En la primera de ellas se recoge el estudio de reactividad de los complejos cloro sintetizados en el capítulo anterior, frente a distintos agentes alquilantes y diferentes derivados amido y alcoxo. Además, se describen los resultados obtenidos del estudio de la estabilidad térmica de algunos de estos complejos alquilo. La segunda parte se dedica a realizar los ensayos preliminares de polimerización de MMA y  $\epsilon$ -caprolactona empleando los derivados de tipo alquilo y amido, respectivamente.

El **Capítulo 4** comprende el estudio de la formación de especies catiónicas derivadas de los complejos alquilo previamente sintetizados al enfrentarlos a ácidos de Lewis fuertes de fórmula  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al). Además, se incluye el estudio del comportamiento químico de algunas de estas especies catiónicas en procesos de inserción de estireno.

A la vista de los comportamientos observados en los capítulos 3 y 4, al final de este capítulo se tratará de justificar los resultados de polimerización obtenidos.

El **Capítulo 5** abarca la descripción de las condiciones generales del trabajo experimental, las técnicas empleadas para la caracterización de los nuevos complejos sintetizados y la descripción de los procedimientos empleados en la preparación de los compuestos, así como en los ensayos de polimerización realizados.

Finalmente se incluye un apartado de **Conclusiones** en el que se recogen las aportaciones más significativas que se desprenden de los resultados presentados en este trabajo, además de una selección de

espectros de RMN de los complejos presentados y un breve resumen de la Memoria en inglés.

El trabajo de investigación que se recoge en la Tesis ha sido parcialmente publicado y, hasta el momento, ha dado lugar a las siguientes aportaciones científicas:

**“M-Cl/Si-Cl preferential reactivity in chlorosilyl-substituted cyclopentadienyl early transition metal complexes in reactions with amines: key to understanding the nature of the final product”**. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca. *Organometallics* 2009, 28, 6975-6980.

**“Reactions of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with diamines, a suitable approach to prepare mono- and dinuclear cyclopentadienyl-silyl-amido titanium complexes with constrained and unstrained structures”**. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, G. Jiménez. *Organometallics* 2011, 30, 2993-3000.

**“Synthesis of base-free dinuclear cationic titanium complexes”**. C. Paniagua, G. Jiménez, T. Cuenca. *XXII Internacional Conference on Organometallic Chemistry*; Zaragoza, España (Julio 2006).

**“A new synthetic strategy for preparing symmetric and asymmetric dinuclear constrained-geometry titanium complexes”**. C. Paniagua, M. E. González, G. Jiménez, T. Cuenca. *XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*; Sofia, Bulgaria (Septiembre 2007).

**“Mononuclear and dinuclear cyclopentadienylsilylamido titanium compounds”**. C. Paniagua, G. Jiménez, T. Cuenca. *XXIII Internacional Conference on Organometallic Chemistry*; Rennes, Francia (Julio 2008).

**“Mononuclear and dinuclear cyclopentadienylsilylamido titanium compounds”**. C. Paniagua, G. Jiménez, T. Cuenca. *XXVI Reunión del Grupo Especializado en Química Organometálica*; Santiago de Compostela, España (Septiembre 2008).

**“Complejos catiónicos monociclopentadienilamido de titanio: síntesis, caracterización y actividad catalítica”**. C. Paniagua, G. Jiménez, T. Cuenca. *XXXII Reunión Bienal de la RSEQ*; Oviedo, España (Septiembre 2009).

“Cationic titanium complexes formed via C-H activation. Catalysts for methyl methacrylate polymerization”. C. Paniagua, G. Jiménez, T. Cuenca. *ISOPSC-2010, International School On Polymer Synthesis and Characterization*; Salerno, Italia (Junio-Julio 2010).

### 1.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem-Int. Edit.* **1955**, *67*, 426-426.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem-Int. Edit.* **1955**, *67*, 541-547.
- [3] G. Natta, G. Mazzanti, D. Deluca, U. Giannini, F. Bandini, *Makromol. Chem* **1964**, *76*, 54-65.
- [4] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [5] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223-1252.
- [6] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1346.
- [7] C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5373-5381.
- [8] A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1328-1338.
- [9] A.-Q. Jia, G.-X. Jin, *Dalton Trans.* **2009**, 8838-8845.
- [10] H. Tsurugi, R. Ohnishi, H. Kaneko, T. K. Panda, K. Mashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 680-687.
- [11] S. Gendler, A. L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2144-2145.
- [12] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-316.
- [13] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1204.
- [14] W. Kaminsky, *Catal. Today* **2000**, *62*, 23-34.
- [15] P. D. Bolton, P. Mountford, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 355-366.
- [16] D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2548-2560.
- [17] G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, M. Brookhart, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30-92.
- [18] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [19] H. Makio, T. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1532-1544.
- [20] J. B. Edson, Z. Wang, E. J. Kramer, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4968-4977.

- [21] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527-1564.
- [22] U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495-1526.
- [23] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 663-674.
- [24] M. Nabika, H. Katayama, T. Watanabe, H. Kawamura-Kuribayashi, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **2009**, *28*, 3785-3792.
- [25] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745-1776.
- [26] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011-1012.
- [27] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [28] J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367-2378.
- [29] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448-4459.
- [30] J. Okuda, T. Eberle, *Half-sandwich Complexes as Metallocene Analogues in Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* **1998**, Wiley-VCH: New York; Vol. 1, Chapter 7.
- [31] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- [32] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, *1990*, 74-84. 08.03.2002.
- [33] P. J. Shapiro, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, W. D. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640.
- [34] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- [35] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [36] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, P. N. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knicht, S. Lai, *Eur. Patent. Appl.* **1991**, *416*, 815. (Dow) (*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 93163).
- [37] J. M. Canich, *Eur. Patent. Appl.* **1991**, *420*, 836. (Exxon) (*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 184145).
- [38] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- [39] G. Xu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2395-2402.
- [40] A. R. Lavoie, M. H. Ho, R. M. Waymouth, *Chem. Comm.* **2003**, 864-865.
- [41] A. R. Lavoie, R. M. Waymouth, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7147-7155.
- [42] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4684-4686.

- [43] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4681-4683.
- [44] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4674-4680.
- [45] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4669-4673.
- [46] A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2818-2824.
- [47] X. Zhang, B. Hessen, *Chem. Comm.* **2002**, 2862-2863.
- [48] X. Zhang, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, B. Hessen, *Chem. Comm.* **2005**, 1616-1618.
- [49] A. Bertuleit, M. Könemann, L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 37-44.
- [50] H. Braunschweig, F. M. Breitling, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5000-5005.
- [51] Vasily V. Kotov, Evgeni V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, Dmitry A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 678-691.
- [52] M. Sudupe, J. Cano, P. Royo, M. E. G. Mosquera, L. M. Frutos, O. Castaño, *Organometallics* **2009**, *29*, 263-268.
- [53] J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2463-2474.
- [54] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495-2497.
- [55] K. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181-6182.
- [56] Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963.
- [57] E. E. C. G. Gielens, J. Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 1652-1654.
- [58] J. Wang, C. Zheng, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **2003**, *22*, 4839-4841.
- [59] M. H. Lee, J.-W. Hwang, Y. Kim, Y. Han, Y. Do, *Organometallics* **2000**, *19*, 5514-5517.
- [60] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849.
- [61] F. Amor, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146.
- [62] M. C. Maestre, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2008**, *27*, 839-849.

- [63] M. W. Bouwkamp, A. A. Batinas, P. T. Witte, T. Hubregtse, J. Dam, A. Meetsma, J. H. Teuben, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 4071-4082.
- [64] M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 5106-5114.
- [65] M. C. Maestre, V. Taberner, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2005**, *24*, 5853-5857.
- [66] S. Gómez-Ruiz, T. Höcher, S. Prashar, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, *24*, 2061-2064.
- [67] P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2944-2946.
- [68] T.-F. Wang, C.-C. Hwu, C.-W. Tsai, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1998**, *17*, 131-138.
- [69] A. K. Hughes, A. J. Kingsley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4139-4142.
- [70] T.-F. Wang, C.-Y. Lai, C.-C. Hwu, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218-1223.
- [71] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789-795.
- [72] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245-248.
- [73] A. J. Ashe, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 1363-1365.
- [74] S. J. Brown, X. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, R. E. v. H. Spence, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5445-5447.
- [75] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, *16*, 2879-2885.
- [76] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [77] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169-181.
- [78] P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245-4247.
- [79] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 447-498.
- [80] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577-5585.
- [81] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189-2195.
- [82] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459-2467.

- [83] L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2658-2678.
- [84] M. Suzuki, H. Furutachi, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 105-129.
- [85] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379-3420.
- [86] M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450-2485.
- [87] A. Sisak, E. Halmos, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1817-1824.
- [88] J. Goux, P. L. Gendre, P. Richard, C. Moïse, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3239-3244.
- [89] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246-2261.
- [90] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542-6543.
- [91] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12-13.
- [92] B. A. Rodríguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166-2168.
- [93] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725-12741.
- [94] H. Li, L. Li, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4937-4940.
- [95] H. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9015-9027.
- [96] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112-5114.
- [97] S. Singh, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2007**, 1360-1370.
- [98] P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, B. Nekoueishahraki, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324-5331.
- [99] P. D. Bolton, N. Adams, E. Clot, A. R. Cowley, P. J. Wilson, M. Schröder, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 5549-5565.
- [100] P. M. Gurubasavaraj, K. Nomura, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9491-9500.
- [101] S. Köcher, B. Walfort, G. Rheinwald, T. Ruffer, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3213-3222.
- [102] J. R. Hagadorn, M. J. McNevin, G. Wiedenfeld, R. Shoemaker, *Organometallics* **2003**, *22*, 4818-4824.
- [103] S. K. Noh, J. Lee, D.-h. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 53-60.
- [104] S. H. Lee, C. J. Wu, U. G. Joung, B. Y. Lee, J. Park, *Dalton Trans.* **2007**, 4608-4614.
- [105] M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, *26*, 4243-4251.

# Capítulo 2

## Reactividad de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con aminas

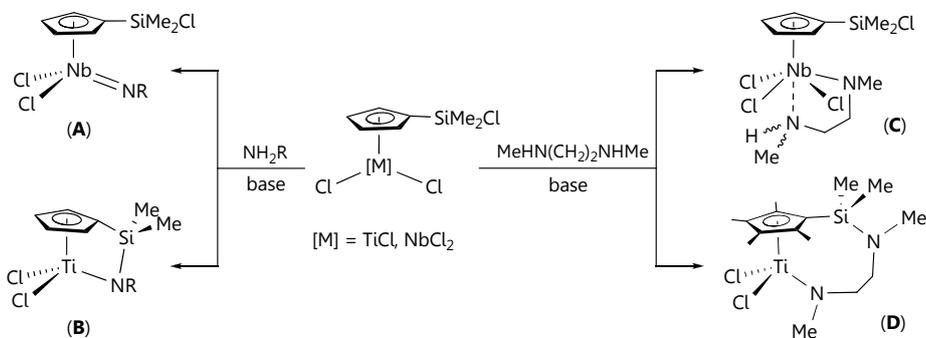
- 2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.
- 2.2. Reactividad con etilendiaminas,  $\text{RHN}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ .
- 2.3. Reactividad con  $\text{RHN}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$  ( $n \geq 3$ ).
- 2.4. Estudio teórico.
- 2.5. Bibliografía.



## 2.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

Una de las actuales líneas de trabajo en nuestro grupo de investigación está orientada hacia el desarrollo de una nueva estrategia sintética para la preparación de complejos de metales de transición con ligandos ciclopentadienilo bifuncionalizados.<sup>[1]</sup> Este nuevo enfoque se basa en procesos de protonólisis de enlaces M-Cl y Si-Cl en sistemas con ligandos ciclopentadienilo sustituidos con un grupo clorosililo, de fórmula general  $[M(\eta^5-C_5R_4SiMe_2Cl)Cl_n]$  (M = metal del grupo 4, n = 3, R = H, Me; M = metal del grupo 5, n = 4, R = H),<sup>[2-4]</sup> por reacción con agentes próticos como agua,<sup>[2,5]</sup> alcoholes,<sup>[6-8]</sup> silanoles,<sup>[9]</sup> monoaminas<sup>[1,10-13]</sup> y diaminas.<sup>[14-18]</sup>

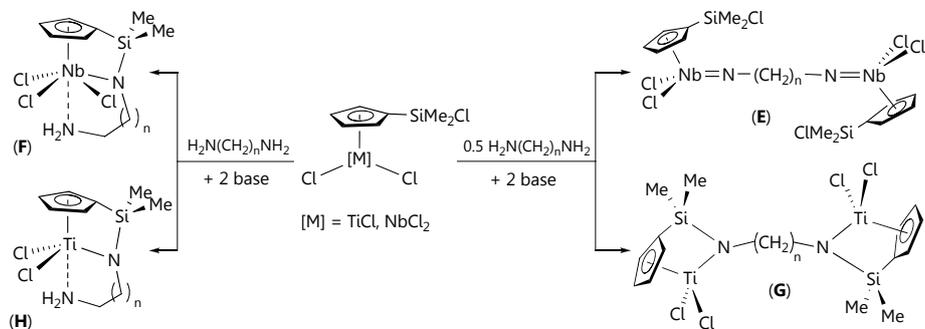
Dentro de estos procesos, uno de los estudiados con más detalle son las reacciones de aminólisis de  $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_n]$  (M = Ti, n = 3; M = Nb, n = 4) con aminas orgánicas, debido a la extensa variedad de productos a los que estas reacciones dan lugar. Cuando el metal pertenece al grupo 5, la reacción con una monoamina primaria transcurre a través de la aminólisis selectiva de dos enlaces Nb-Cl, sin que se vea afectado el enlace Si-Cl, formándose el derivado termodinámicamente más estable que es el complejo imido (**A**).<sup>[10-11]</sup> Por el contrario, cuando se trata de titanio, metal del grupo 4, se forma el derivado de geometría forzada (**B**) como consecuencia de la aminólisis no selectiva de un enlace Ti-Cl y del enlace Si-Cl<sup>[12-13]</sup> (**Esquema 2. 1**).



**Esquema 2. 1:** Reactividad de  $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_n]$  con mono- y diaminas.

Del mismo modo, el comportamiento exhibido por  $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_n]$  ( $M = Ti, n = 3; M = Nb, n = 4$ ) en procesos similares de aminólisis con diaminas secundarias,  $MeHN(CH_2)_2NHMe$ , es notablemente diferente, como demuestra la distinta naturaleza de los compuestos finales (**Esquema 2. 1**). Así, mientras que en las reacciones con el complejo de niobio se forman compuestos de naturaleza amido-amino (**C**),<sup>[14]</sup> consecuencia de la aminólisis de un enlace Nb-Cl, la reacción paralela con el complejo de titanio conduce al correspondiente derivado ciclopentadienil-amido de estructura abierta (**D**), resultado de la doble aminólisis de los enlaces Si-Cl y Ti-Cl.<sup>[18]</sup>

Un resultado similar se observa en las reacciones de estos compuestos con diaminas primarias con cadenas más largas,  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  ( $n \geq 2$ ) (**Esquema 2. 2**). Cuando se trata del derivado de niobio, se obtienen complejos dinucleares de tipo imido (**E**), aunque también ha sido posible sintetizar complejos mononucleares ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada (**F**), modificando la estequiometría de la reacción.<sup>[14]</sup> Hay que destacar que se trata de los primeros derivados cloro de los metales del grupo 5 con estructura forzada sintetizados. Las reacciones análogas con el derivado de titanio conducen, en todos los casos, a complejos ciclopentadienil-silil-amido de geometría forzada mono- (**H**) o dinucleares (**G**), en función de la estequiometría de la reacción y de la longitud de la cadena que conecta ambos átomos de nitrógeno en la diamina empleada.<sup>[17]</sup>



**Esquema 2. 2:** Reactividad de  $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_n]$  con diaminas primarias.

Como resultado de estos estudios se ha observado que a diferencia del comportamiento encontrado para el complejo  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$  en sus reacciones con aminas, donde la reacción tiene lugar específicamente con la aminólisis inicial de un enlace Nb-Cl, para  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ , la reactividad que presentan los enlaces Si-Cl y Ti-Cl es muy similar, siendo imposible diferenciar la selectividad entre ambos.

En vista a la amplia gama de complejos con diferente disposición estructural y nuclearidad obtenidos en las reacciones de  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_n]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $n = 3$ ;  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $n = 4$ ) con aminas orgánicas, uno de los aspectos que mayor interés suscitaba era entender el camino seguido por estas reacciones, ya que, un conocimiento más profundo de éste, permitiría alcanzar un mayor control y una mayor selectividad sobre el proceso. Para ello, es necesario tener en cuenta una serie de factores susceptibles de ser modificados, de los que dependerá el transcurso de la reacción y la naturaleza del producto final.

✓ **Funcionalización del anillo ciclopentadienilo.** La introducción de diferentes sustituyentes en el anillo permite modular las propiedades estéricas y electrónicas del ligando, condicionando significativamente las propiedades y reactividad del centro metálico, así como la estabilidad de los productos finales. Experimentalmente se ha comprobado que la presencia de grupos metilo en el anillo provoca un aumento de su capacidad dadora y, por tanto, una disminución de la acidez del centro metálico. A su vez, el centro metálico se encuentra estéricamente más protegido.

✓ **Naturaleza de la diamina.** La modificación de diferentes factores estructurales de la diamina, como pueden ser la longitud de la cadena hidrocarbonada que conecta ambos átomos de nitrógeno y/o la naturaleza de los sustituyentes de estos últimos, serán determinantes en el transcurso de la reacción y, por tanto, de la naturaleza de los productos finales.

✓ **Condiciones de reacción.** La estequiometría de la reacción es un factor decisivo ya que, en la mayoría de las reacciones se observan resultados claramente diferentes en función de la relación molar de los reactivos. Asimismo, la naturaleza de la base adicional empleada para capturar el HCl generado en estos procesos, resulta un factor importante debido a que la presencia de trietilamina y de la propia diamina en el medio de reacción conlleva en algunos casos, a la obtención de mezclas de productos difíciles de identificar y separar.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se plantea el estudio del comportamiento químico del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  frente a diferentes diaminas orgánicas, para tratar de comprobar el sentido de los procesos de aminólisis hacia los dos puntos del complejo susceptibles a experimentarlos como son los enlaces Si-Cl y Ti-Cl. Además, parece lógico pensar que la presencia de grupos metilo en el anillo posibilitará estabilizar especies intermedias de reacción que permitan avalar el sentido en el que proceden estos procesos de protonólisis de los enlaces Si-Cl y Ti-Cl en este tipo de compuestos.

El capítulo se va a dividir en diferentes apartados atendiendo a la modificación de los factores mencionados anteriormente, tratando de establecer cómo y en qué medida influyen cada uno de los mismos en el resultado final de la reacción. Además, veremos cómo el control de éstos va a permitir orientar el proceso en un sentido u otro.

En el primer apartado se analizará el comportamiento del derivado  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  frente a diferentes etilenodiaminas y en el siguiente, se ampliará el tratamiento al estudio de reactividad de éste con diaminas de cadena más larga  $\text{RHN}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$  ( $n \geq 3$ ), lo cual va a permitir esclarecer el efecto que ejercen los diferentes factores estructurales de la amina sobre la naturaleza del compuesto obtenido.

Asimismo, se introduce un tercer apartado en el que a través de la realización de un estudio teórico, se tratará de justificar el diferente comportamiento experimental encontrado para el complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-$

$C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  en las reacciones con las diaminas discutidas en los apartados anteriores, con respecto al comportamiento encontrado para el derivado análogo de niobio,  $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ , en este mismo tipo de reacciones.

## 2.2. REACTIVIDAD CON ETILENODIAMINAS, $RHN(CH_2)_2NRR'$ .

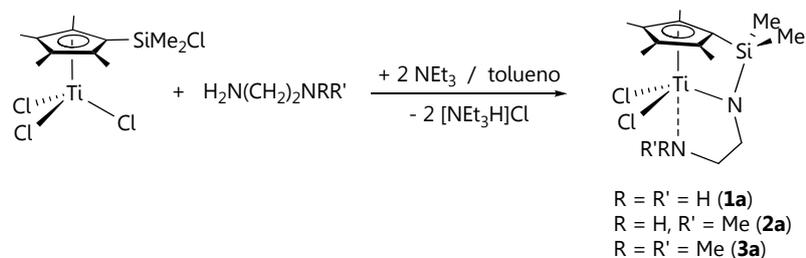
En este apartado se describe por separado la reactividad de  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  con diferentes etilenodiaminas,  $RHN(CH_2)_2NRR'$ , ya que, la modificación de la naturaleza de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno es determinante en el desarrollo de la reacción de aminólisis. Este estudio permitirá analizar el efecto que ejerce la distinta naturaleza de los sustituyentes de la diamina en la naturaleza de los productos finales obtenidos.

### 2.2.1. Reactividad de $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ con $H_2N(CH_2)_2NRR'$ ( $R = R' = H, Me; R = H, R' = Me$ ).

En primer lugar se estudia la reactividad del derivado  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  con etilenodiaminas donde al menos uno de los extremos de la diamina es un grupo amina primario susceptible de sufrir un proceso de doble desprotonación.

*2.2.1.1. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_2-\kappa NRR'\}Cl_2]$  ( $R = R' = H, 1a$ ;  $R = H, R' = Me, 2a$ ;  $R = R' = Me, 3a$ ) y  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NH(CH_2)_2-\kappa NH_2\}Cl_3]$  (**5a**).*

La reacción del derivado  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  con un equivalente de la diamina  $H_2N(CH_2)_2NRR'$  ( $R = R' = H, Me; R = H, R' = Me$ ), en presencia de dos equivalentes de trietilamina y a temperatura ambiente, da lugar a la formación de los derivados ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_2-\kappa NRR'\}Cl_2]$  ( $R = R' = H, 1a$ ;  $R = H, R' = Me, 2a$ ;  $R = R' = Me, 3a$ <sup>[19]</sup>) (Esquema 2. 3). La trietilamina se emplea como base para capturar el cloruro de hidrógeno generado durante la reacción, formándose la sal de amonio correspondiente, que se elimina de la mezcla de reacción por simple filtración.

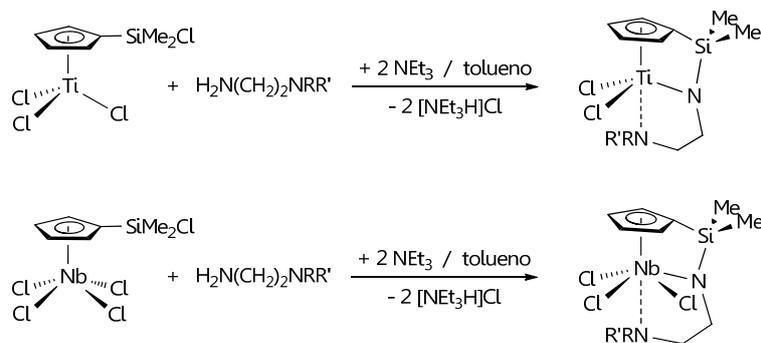


**Esquema 2. 3.** Reactividad de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con etilendiaminas.

Todos estos compuestos se obtienen analíticamente puros con altos rendimientos. Los complejos **1a** y **3a** se aíslan como sólidos de color marrón amarillento, mientras que el derivado **2a** se obtiene como un sólido de color rojo. Aunque todos permanecen inalterados durante largos periodos de tiempo si son almacenados en estado sólido bajo atmósfera de argón, en disolución son muy inestables frente a la hidrólisis.

Alternativamente, estos compuestos se forman cuando la reacción se realiza en proporción molar 1(Ti):2(diamina) y en ausencia de trietilamina. En esta ocasión, la diamina juega una doble función como agente protonante y como base.

La formación de estos complejos es el resultado de la aminólisis del enlace Si-Cl y de uno de los enlaces Ti-Cl que, junto con la doble desprotonación del extremo "NH<sub>2</sub>" de la diamina, conduce a la formación de los derivados ciclopentadienil-silil-amido con eliminación dos equivalentes de HCl. Este resultado coincide con el que se había observado con anterioridad en nuestro grupo de investigación para  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ <sup>[18]</sup> y  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ <sup>[16]</sup> (**Esquema 2. 4**). Sin embargo, mientras que en los complejos con el anillo ciclopentadienilo sin sustituir, el grupo amino se encuentra fuertemente coordinado al átomo metálico, en posición *trans* al anillo, para estos derivados análogos con el anillo tetrametilado (**1a**, **2a**, **3a**), esa interacción es de carácter sensiblemente más débil, tal y como se deduce de su comportamiento espectroscópico en disolución.



**Esquema 2. 4.** Reactividad de  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_n]$  con diaminas primarias.

Este comportamiento se justifica de acuerdo a la diferente capacidad dadora del ligando ciclopentadienilo en cada caso. En complejos con el anillo ciclopentadienilo sin metilar, la acidez del centro metálico es mayor debido a la menor capacidad dadora del anillo y como consecuencia, el grupo amino se encuentra fuertemente coordinado. La presencia de grupos metilo en el anillo aumenta su capacidad dadora, disminuyendo la acidez de titanio y, por tanto, debilitando la coordinación del grupo amino. Por otro lado, en base a esto se explica la mayor inestabilidad que muestran los complejos con el anillo ciclopentadienilo tetrametilado frente a la hidrólisis, respecto a los derivados análogos con el anillo sin sustituir. Debido a que la coordinación entre el centro metálico y el grupo amino es débil, este último se encuentra más accesible para participar como base favoreciendo procesos de hidrólisis.<sup>[20]</sup>

Los complejos **1a**, **2a** y **3a** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN y análisis elemental de C, H y N. Además, en el caso concreto del complejo **2a**, se estudió el comportamiento dinámico que experimenta en disolución por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable y se determinó su estructura molecular por difracción de rayos-X.

Antes de comenzar la discusión del estudio estructural mediante espectroscopia de RMN, es conveniente señalar una serie de consideraciones generales que facilitarán el tratamiento e interpretación de los datos espectroscópicos de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N

para este tipo de derivados y que van a resultar muy útiles para estudios posteriores.

De modo general, el desplazamiento químico en el espectro de **RMN de  $^1\text{H}$** , de los protones de los grupos metilo del fragmento "SiMe<sub>2</sub>X" está muy condicionado por la naturaleza del grupo X, efecto que también se manifiesta en el desplazamiento del átomo de silicio en el espectro de **RMN de  $^{29}\text{Si}$** . El análisis de estas resonancias nos proporcionará una información decisiva a la hora de determinar si el átomo de cloro permanece unido a silicio<sup>[21]</sup> o si ha sido sustituido en el proceso.<sup>[14,21-22]</sup> La sustitución del átomo de cloro por un átomo como nitrógeno, mejor dador de densidad electrónica mediante interacción N( $\rho\pi$ )-Si( $d\pi$ ), provoca un aumento de densidad electrónica en torno al átomo de silicio. Ello conlleva que tanto el átomo de silicio como los protones de los grupos metilo unidos a éste se encuentren más apantallados y sus resonancias desplazadas a campo más alto, respecto a los desplazamientos encontrados para el derivado  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  ( $\delta$  0.91 para los protones de los grupos metilo unidos a silicio y  $\delta$  15.3 para el átomo de silicio en  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>[3]</sup>

El desplazamiento químico en el espectro de **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** , de la resonancia debida al átomo de carbono-*ipso* del anillo ciclopentadienilo, el que se encuentra unido a silicio, a campo considerablemente más alto ( $\delta < 110$ ) respecto a los restantes átomos de carbono del anillo ( $\delta$  125-145)<sup>[14,22]</sup> es indicativo de la disposición quelato del ligando " $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{N}$ " en complejos ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada.

Finalmente, el desplazamiento químico de los átomos de nitrógeno, en el espectro de **RMN de  $^{15}\text{N}$** , proporciona una información fundamental a la hora de establecer el entorno de coordinación de dicho átomo. Así, mientras que para un grupo amido "Ti-N", el átomo de nitrógeno aparece desplazado a valores superiores a  $\delta$  200, para grupos amino "NRR'", se encontrará en el rango entre  $\delta$  20-70.<sup>[23]</sup>

Debido a su semejanza estructural, los complejos **1a**, **2a** y **3a** presentan una serie de características comunes, por lo que su estudio espectroscópico se comentará conjuntamente. En la **Tabla 2. 1** se encuentran recogidos los datos obtenidos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ .

El comportamiento espectroscópico de los compuestos **1a**, **2a** y **3a**, a temperatura ambiente, coincide con el que cabría esperar para especies de simetría  $C_s$ , lo cual está de acuerdo con las estructuras propuestas. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una única señal para los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio, dos señales para los protones de los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y una señal para los protones de cada uno de los grupos metileno de la cadena hidrocarbonada, correspondientes a un sistema de espín AA'BB'

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , conforme con la simetría de la molécula, se observa una señal para los átomos de carbono de los grupos metilo unidos a silicio, dos señales para los átomos de carbono de los grupos metilo unidos al anillo ciclopentadienilo, tres señales para los átomos de carbono del anillo y dos señales para los átomos de carbono de los dos grupos metileno de la cadena hidrocarbonada.

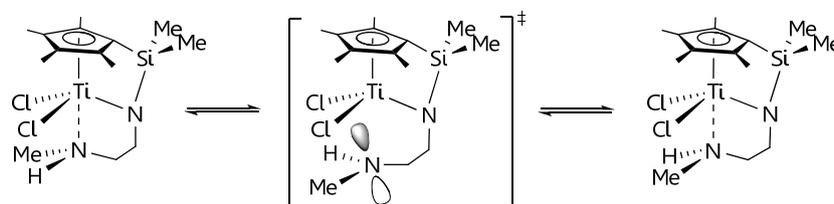
Además de las características generales comentadas, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presentan las resonancias propias de los sustituyentes del grupo amino. Para el complejo **1a**, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra una señal muy ancha asignada a los protones del grupo amino "NH<sub>2</sub>". En el caso del complejo **2a**, el grupo amino "NHMe" da lugar a dos señales y a una única señal en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , respectivamente. Finalmente, para el complejo **3a** se observa una resonancia adicional, tanto en  $^1\text{H}$  como en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , correspondiente a los grupos metilo "NMe<sub>2</sub>".

Tabla 2. 1: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para los complejos **1a**, **2a** y **3a** en  $\text{CDCl}_3$ .

R = R' = H ( <b>1a</b> ) R = H, R' = Me ( <b>2a</b> ) R = R' = Me ( <b>3a</b> )		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (1a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (1a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.49 (s, 6H)	1.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.07, 2.16 (s, 2 x 6H)	13.0, 15.5
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3.33 (m, 2H)	43.7
TiNCH <sub>2</sub>	3.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H)	57.2
NH <sub>2</sub>	3.97 (s.a., 2H)	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		103.1, 135.9, 137.7
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (2a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (2a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.47 (s, 6H)	1.6
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.08, 2.14 (s, 2 x 6H)	13.0, 15.7
NHMe	2.83 (s, 3H)	38.8
CH <sub>2</sub> NHMe	3.18 (m, 2H)	52.8
NHMe	3.60 (s.a., 1H)	
TiNCH <sub>2</sub>	3.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H)	54.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.9, 135.5, 137.3
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (3a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (3a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.53 (s, 6H)	2.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.05, 2.18 (s, 2 x 6H)	13.1, 15.7
NMe <sub>2</sub>	2.47 (s, 6H)	41.2
CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	2.93 (m, 2H)	60.7
TiNCH <sub>2</sub>	3.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H)	53.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		105.2, 128.3, 137.3
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>		<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (NRR' / TiN)</b>
-16.2 ( <b>1a</b> )	-16.6 ( <b>2a</b> ) -17.2 ( <b>3a</b> )	69.3/312.9 ( <b>1a</b> ) 68.4/304.5 ( <b>2a</b> ) 48.5/313.8 ( <b>3a</b> )

Un dato destacable, es el desplazamiento químico de las señales correspondientes a los protones del grupo amino en los compuestos **1a** y **2a** a campo significativamente más bajo ( $\delta$  3.97 y 3.60, respectivamente) que el encontrado para la correspondiente diamina

libre ( $\delta \approx 1$ ), confirmando que, en disolución y a temperatura ambiente, el grupo amino se encuentra interaccionando con el átomo metálico.<sup>[24]</sup> Sin embargo, para poder explicar la simetría  $C_s$  que muestra el complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2a**), es necesario admitir que esta coordinación no es rígida en la escala de tiempos de RMN, y que, en disolución, este compuesto muestra un comportamiento fluxional similar al observado para  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$ ,<sup>[18]</sup> en el que el grupo amino se encuentra descoordinándose y coordinándose al centro metálico. Este proceso justifica que pueda tener lugar la inversión, en la situación de descoordinación, de la configuración del átomo de nitrógeno amino, lo que se traduce en la aparición de un plano de simetría promedio (Figura 2. 1). Si este proceso no se diera, el átomo de nitrógeno sería un centro estereogénico, haciendo que el compuesto fuese quiral, y por lo tanto, el comportamiento espectroscópico sería diferente al observado experimentalmente.



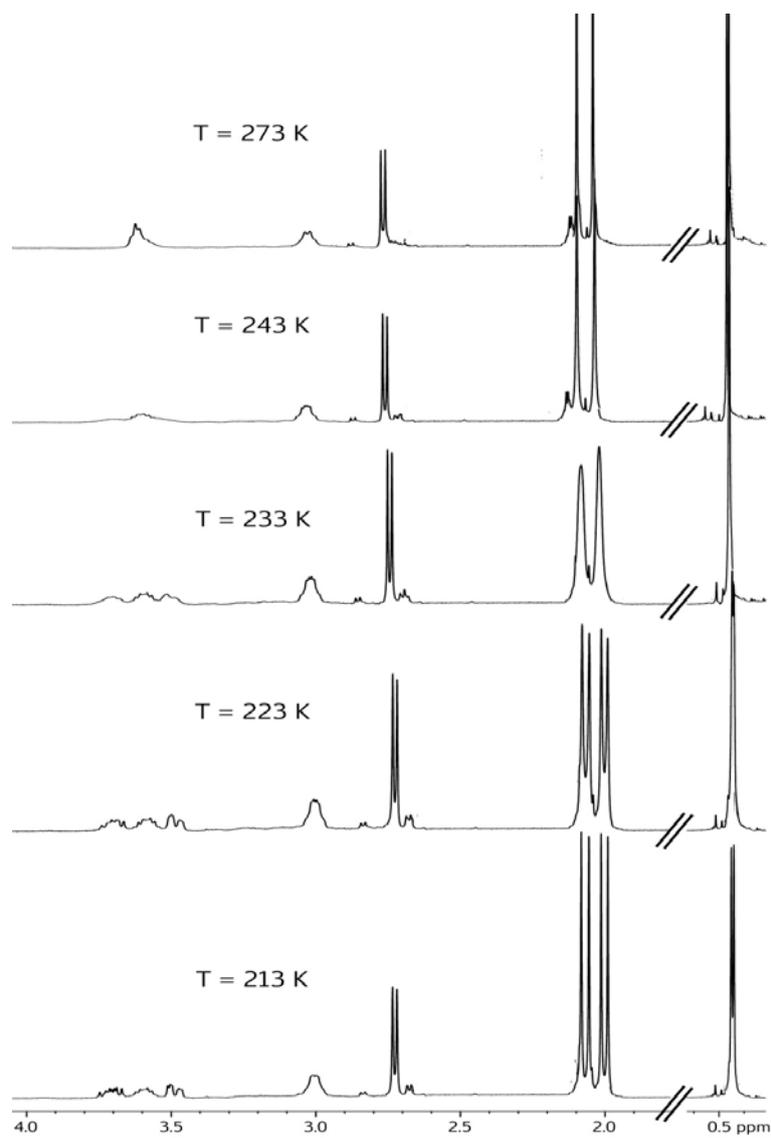
**Figura 2. 1:** Comportamiento fluxional propuesto para el complejo **2a**.

El desplazamiento a campo alto de la resonancia debida a los protones de los grupos metilo unidos a silicio en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{promedio}}$  0.50), con respecto al encontrado para esos mismos protones en el complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  ( $\delta$  0.91), confirma que el enlace Si-Cl no se mantiene en estos compuestos. Asimismo, tanto los valores del desplazamiento químico del átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo unido a silicio en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{promedio}}$  104) como los desplazamientos en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta_{\text{promedio}}$  -16.5), indican que se trata de especies ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada.<sup>[25]</sup>

En los complejos **1a**, **2a** y **3a**, el pronunciado desplazamiento a campo bajo ( $\delta$  69.3, 68.4 y 48.5, respectivamente), en los espectros de RMN de  $^{15}\text{N}$ , de la resonancia correspondiente al átomo de nitrógeno del grupo amino, con respecto a los valores observados para las correspondientes aminas libres ( $\delta$  22-26),<sup>[23-24,26]</sup> constituye otra prueba de la coordinación de dicho átomo de nitrógeno al centro metálico. Por otro lado, la diferencia de desplazamiento es más acentuada en el caso de los complejos **1a** ( $\Delta\delta_{\text{NH}_2} \approx 47$ ) y **2a** ( $\Delta\delta_{\text{NHMe}} \approx 42$ ), que para el complejo **3a** ( $\Delta\delta_{\text{NMe}_2} \approx 25$ ), sugiriendo que la interacción de los grupos "NH<sub>2</sub>" y "NHMe" al centro metálico es más fuerte que para "NMe<sub>2</sub>". El origen de tal comportamiento se debe atribuir a la disminución de la nucleofilia de dicho grupo amino, según aumenta el requerimiento estérico de los sustituyentes del átomo de nitrógeno.

Tratando de explicar el comportamiento espectroscópico del complejo **2a**, se realizó el estudio de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable, para lo cual se preparó una muestra en un tubo de RMN valvulado empleando  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  como disolvente, y se fue enfriando progresivamente mientras se registraron espectros cada 10 grados entre 303 y 193 K.

A medida que se disminuye la temperatura de la muestra, se produce el ensanchamiento de algunas de las señales del espectro, produciéndose su decoalescencia a 228 K (**Figura 2. 2**). A temperaturas inferiores, las señales se desdoblan y comienzan a estrecharse, de modo que a 213 K, la anchura de las señales es la normal y el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se ajusta a lo esperado para una especie quiral de simetría  $C_1$ .



*Figura 2. 2: Espectro de  $^1\text{H}$  del complejo **2a** a temperatura variable ( $T = 273\text{-}213\text{ K}$ )*

En la **Tabla 2. 2** se recogen los desplazamientos químicos encontrados en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 213 K y su asignación.

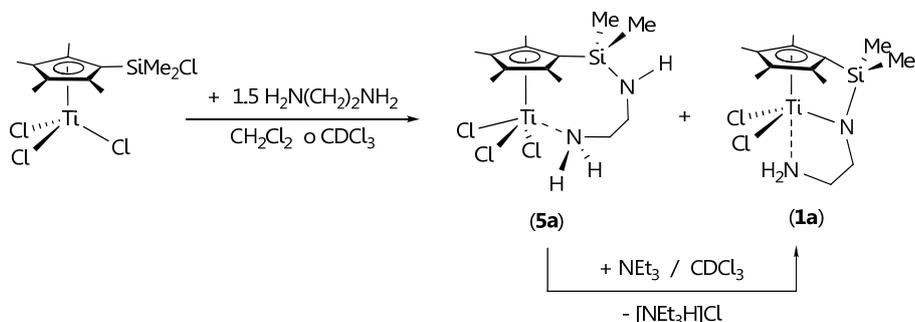
**Tabla 2. 2:** Datos de RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **2a** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 213 K.

Asignación	RMN- $^1\text{H}$
SiMe <sub>2</sub>	0.44, 0.45 (s, 2 x 3H)
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.99, 2.01, 2.06, 2.08 (s, 4 x 3H)
NHMe	2.74 (d, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 3H)
CH <sub>2</sub> NHMe	3.12, 3.14 (m, 2 x 1H)
TiNCH <sub>2</sub>	3.51, 3.70 (m, 2 x 1H)
NHMe	3.59 (m, 1H)

A 213 K, el espectro presenta dos señales para los protones de los grupos metilo unidos a silicio, cuatro señales para los protones de los grupos metilo unidos al anillo ciclopentadienilo y un sistema de espín ABCD para los protones diastereotópicos de los grupos metileno de la cadena. La señal correspondiente a los protones del grupo metilo "NHMe" aparece como un doblete ( $^3J_{HH} = 6.0$  Hz). Este comportamiento espectroscópico se explica porque a temperaturas inferiores a 228 K el proceso de descoordinación/coordinación se congela, en la escala de tiempos de RMN, impidiendo la racemización del átomo de nitrógeno<sup>[18]</sup> lo que además está de acuerdo, con la quiralidad que muestra el complejo **2a** en estado sólido (estudio de rayos-X en el apartado 2.2.1.3).

Como se ha comentado anteriormente, los mismos complejos **1a**, **2a** y **3a** pueden obtenerse de manera alternativa cuando se realiza la reacción en ausencia de trietilamina, siendo la propia diamina la que, además de como agente protonante, actúa como base de Brönsted. De este modo, cuando una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  en un disolvente aromático, se hace reaccionar con dos equivalentes de diamina, en ausencia de trietilamina, se obtienen los correspondientes derivados ciclopentadienil-silil-amido **1a**, **2a** y **3a**. En el caso de la etilendiamina,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ , cuando se reduce la cantidad de diamina empleada para favorecer la formación de especies intermedias (1.5 equivalentes) y se utiliza como disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el análisis espectroscópico revela que, junto con las señales

correspondientes al producto de partida que queda sin reaccionar, se observa una mezcla del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  (**1a**) y de un nuevo derivado monociclopentadienilo de titanio,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_3]$  (**5a**), en proporción 3:1, respectivamente (**Esquema 2. 5**). La posterior adición de trietilamina fuerza el proceso de aminólisis provocando la transformación cuantitativa del derivado **5a** en el compuesto **1a**, según se aprecia por RMN.



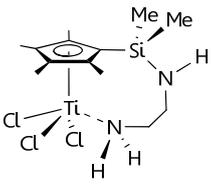
**Esquema 2. 5.** Formación del complejo de titanio **5a**.

Este resultado sugiere que en el proceso de formación de los complejos ciclopentadienil-silil-amido, la aminólisis del enlace Si-Cl precede a la ruptura del enlace Ti-Cl, que tendrá lugar en una siguiente etapa.

Desafortunadamente, a pesar de los numerosos intentos llevados a cabo utilizando diferentes estequiometrías de  $[\text{Ti}]:\text{diamina}$ , no fue posible sintetizar selectivamente el complejo **5a**, obteniéndose en todos los casos la misma mezcla de productos. No obstante, la disposición estructural de este compuesto se establece inequívocamente mediante el análisis espectroscópico de la mezcla final (**Tabla 2. 3**).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , para el complejo **5a**, muestra una única señal para los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio, dos señales para los protones de los grupos metilo unidos al anillo ciclopentadienilo y cuatro señales para los protones del fragmento " $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{NH}_2$ ", de acuerdo con la simetría  $C_s$  propuesta para esta especie.

Tabla 2. 3: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **5a** en  $\text{CDCl}_3$ .

		
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.67 (s.a., 6H)	0.8
<b>SiNH</b>	1.72 (t.a., 1H)	
<b>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub></b>	2.21, 2.45 (s.a., 2 x 6H)	13.5, 17.5
<b>SiNCH<sub>2</sub></b>	3.06 (m, 2H)	47.0
<b>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></b>	3.20 (m, 2H)	42.9
<b>NH<sub>2</sub></b>	4.10 (m.a., 2H)	
<b>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub></b>		142.0, 143.1, 144.5
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>		5.5

Las resonancias de protón y silicio correspondientes al fragmento "SiMe<sub>2</sub>" se encuentran desplazadas a campo alto ( $\delta_{\text{H}}$  0.67 y  $\delta_{\text{Si}}$  5.5) comparadas con las análogas encontradas para el derivado  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  ( $\delta_{\text{H}}$  0.91 y  $\delta_{\text{Si}}$  15.3),<sup>[3]</sup> indicando, de acuerdo a la estructura propuesta, que en el complejo **5a**, el átomo de cloro no permanece unido a silicio. No obstante, este desplazamiento no es tan pronunciado como el observado para los complejos ciclopentadienil-silil-amido **1a**, **2a** y **3a** discutidos anteriormente ( $\delta_{\text{H}} \approx 0.50$  y  $\delta_{\text{Si}} \approx -16.5$ ), lo que descarta la disposición quelato del ligando " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}$ ". No obstante, el dato más relevante es la resonancia ancha que aparece en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a  $\delta$  1.72 e integra para un protón, correspondiente al grupo "SiNH".

La anchura de las señales y el desplazamiento a campo bajo de los protones del grupo amino "NH<sub>2</sub>" ( $\delta$  4.10), con respecto al encontrado para la diamina libre ( $\delta$  1.12), indica que dicho grupo se encuentra interaccionando débilmente con el átomo de titanio. Para estudiar el comportamiento dinámico del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}$

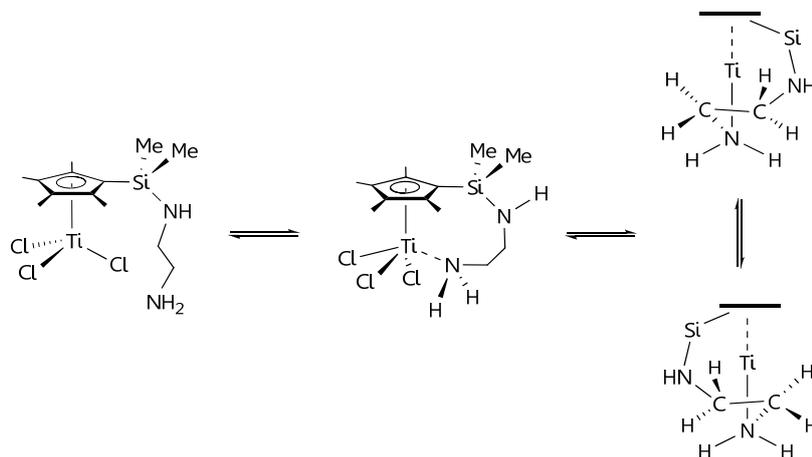
$\kappa\text{NH}_2\text{Cl}_3$ ] (**5a**) en disolución, se realizó un experimento de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable, registrándose espectros cada 10 grados entre 303 y 233 K. En la **Tabla 2. 4** se recogen los desplazamientos químicos encontrados para el complejo **5a** en  $\text{CDCl}_3$ , a 243 K y su asignación.

Al disminuir la temperatura de la muestra, prácticamente todas las señales del espectro se ensanchan hasta que finalmente, a 275 K, se produce su decoalescencia. A 243 K el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se ajusta al esperado para una especie quiral, observándose la no equivalencia de los grupos metilo de los fragmentos “ $\text{SiMe}_2$ ” y “ $\text{C}_5\text{Me}_4$ ”, con dos y cuatro señales respectivamente. Además, se observa el desdoblamiento diastereotópico de los protones de los grupos metileno y amino “ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ”.

**Tabla 2. 4:** Datos de RMN- $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **5a** en  $\text{CDCl}_3$  a 243 K.

Asignación	RMN- $^1\text{H}$
$\text{SiMe}_2$	0.65, 0.71 (s, 2 x 3H)
$\text{SiNH}$	1.71 (m.a., 1H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	2.17, 2.22, 2.41, 2.41 (s, 4 x 3H)
$\text{SiNCH}_2$	2.99, 3.08 (m, 2 x 1H)
$\text{CH}_2\text{NH}_2$	3.19, 3.29 (m, 2 x 1H)
$\text{NH}_2$	3.84, 4.25 (m, 2 x 1H)

Las características espectroscópicas de **5a** a baja temperatura se pueden justificar admitiendo que éste presenta un comportamiento fluxional que consiste en la interconversión entre las dos conformaciones enantioméricas representadas en la **Figura 2. 3**, consecuencia del movimiento de vaivén de la cadena amínica.<sup>[18]</sup> No obstante, para proponer este proceso, es necesario asumir que el proceso de descoordinación/coordinación del grupo amino al centro metálico, se ralentiza al descender la temperatura, encontrándose el grupo amino fuertemente coordinado a titanio a temperaturas inferiores a 275 K.

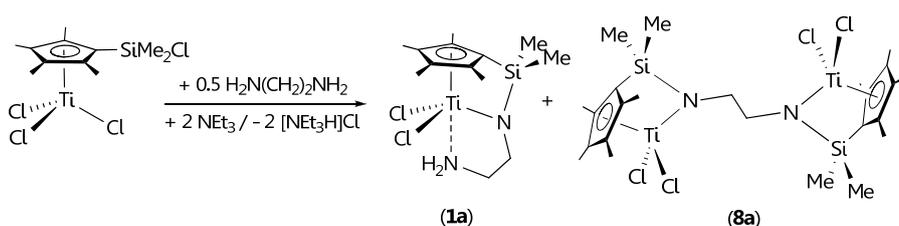


**Figura 2. 3:** Comportamiento dinámico del complejo **5a** en disolución.

### 2.2.1.2. Formación y caracterización estructural del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\}\text{Cl}_2]_2$ (**8a**).

Considerando la gran tendencia que muestran los grupos amino a participar en reacciones de aminólisis, nos propusimos estudiar la disponibilidad del grupo amino libre presente en el complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  (**1a**), para participar en procesos intermoleculares de aminólisis.

El tratamiento de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con medio equivalente de etilendiamina, en tolueno y en presencia de dos equivalentes de  $\text{NEt}_3$ , permite identificar la formación del complejo ciclopentadienil-silil-amido dinuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\}\text{Cl}_2]_2$  (**8a**) como producto minoritario de una mezcla junto con el complejo mononuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  (**1a**) y producto de partida sin reaccionar (**Esquema 2. 6**).<sup>[17]</sup>



**Esquema 2. 6:** Formación del complejo dinuclear **8a**.

La formación del complejo dinuclear **8a** se explica como resultado de un proceso de aminólisis intermolecular de los enlaces Si-Cl y Ti-Cl de dos unidades de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  y que supone la doble desprotonación de ambos extremos "NH<sub>2</sub>" de la diamina. Es lógico pensar, que el complejo mononuclear **1a** se genera inicialmente como una especie intermedia en la formación de **8a**, cuyo fragmento "NH<sub>2</sub>" reacciona en presencia de una segunda molécula de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ .

Este resultado confirma a su vez, el débil carácter de la interacción propuesta anteriormente entre el grupo amino y el centro metálico, para este tipo de complejos ciclopentadienil-silil-amido mononucleares.

El compuesto dinuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]_2$  (**8a**) puede ser aislado puro debido a la baja solubilidad que presenta en disolventes aromáticos, respecto a los otros dos componentes de la mezcla. Así, cuando una disolución de tolueno, que contiene una mezcla del producto de partida y de los complejos **1a** y **8a** se enfría a -20 °C, el complejo **8a** precipita como un sólido cristalino de color amarillo. Su caracterización estructural se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N, espectroscopia de RMN y difracción de rayos-X.

El estudio espectroscópico del complejo **8a** (Tabla 2. 5) es relativamente sencillo debido a la elevada simetría de la molécula (simetría  $C_{2h}$ ). Se trata de una especie que posee dos fragmentos organometálicos espectroscópicamente equivalentes conectados a través de una cadena carbonada "N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N". De acuerdo a esta simetría, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muestran una única señal para los grupos metilo unidos al átomo de silicio, dos señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y una señal para los grupos metileno de la cadena.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, la resonancia correspondiente a los protones de los grupos metileno aparece desplazada a campo más bajo ( $\delta$  4.13) que la encontrada para los protones análogos en el

complejo mononuclear **1a** ( $\delta$  3.72). Este hecho se puede justificar en base a la mayor deficiencia electrónica que el átomo de titanio presenta en el complejo **8a** (especie formalmente de 14 electrones) respecto a la que muestra en el complejo mononuclear (especie formalmente de 16 electrones) debido a la presencia del grupo amino coordinado a titanio.

**Tabla 2. 5:** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **8a** en  $\text{CDCl}_3$ .

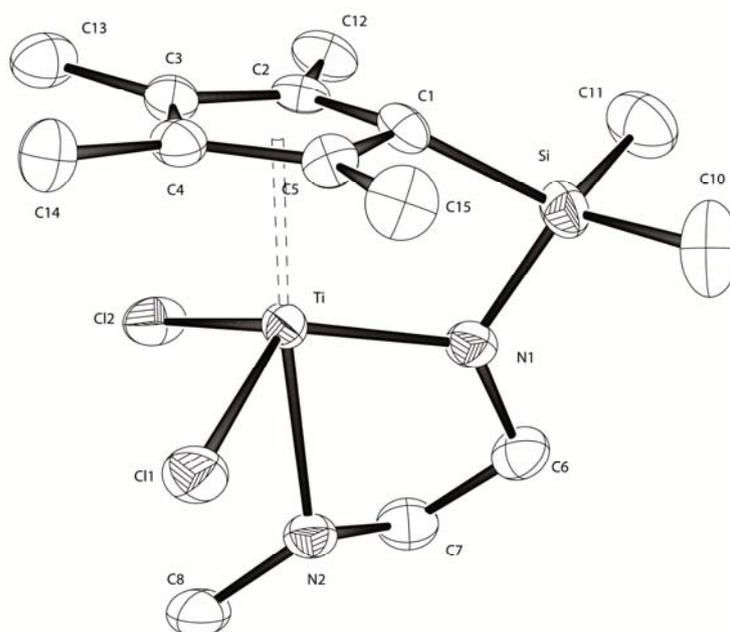
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math></b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>
<b>SiMe<math>_2</math></b>	0.69 (s, 12H)	2.8
<b>C<math>_5</math>Me<math>_4</math></b>	2.12, 2.22 (s, 2 x 12H)	13.0, 16.1
<b>TiNCH<math>_2</math></b>	4.13 (s, 4H)	54.5
<b>C<math>_5</math>Me<math>_4</math></b>		103.5, 136.0, 141.5
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>	-15.8	<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math></b> 347.5

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , el desplazamiento a campo alto de la resonancia correspondiente al átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo unido directamente a silicio ( $\delta$  103.5), con respecto al resto de átomos de carbono del anillo, confirma la estructura forzada de este derivado ciclopentadienil-silil-amido.<sup>[14,22]</sup> Asimismo, los desplazamientos encontrados en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  para el fragmento " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}$ " a  $\delta$  -15.8 y 347.5, respectivamente, avalan la disposición quelato de dicho fragmento y son similares a los descritos para otros complejos similares de estructura forzada del grupo 4, recogidos en la bibliografía.<sup>[25]</sup>

## 2.2.1.3. Estudio por difracción de rayos-X.

- Estructura cristalina de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2a**).

El enfriamiento a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , de una disolución saturada del complejo **2a** en tolueno, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio cristalográfico por difracción de rayos-X. En la **Tabla 2. 6** se encuentran recogidos los valores de las distancias y los ángulos de enlace más significativos.



**Figura 2. 4:** Representación ORTEP de la estructura cristalina del complejo **2a** con elipsoides del 30% de probabilidad.

La estructura molecular del complejo **2a** (**Figura 2. 4**) confirma que se trata de una especie mononuclear en la que el átomo de titanio se encuentra en un entorno de coordinación de *pseudo*-bipirámide trigonal, donde el plano ecuatorial está definido por los dos átomos de cloro y por el nitrógeno amido, mientras que las posiciones apicales están ocupadas por el anillo ciclopentadienilo y el nitrógeno amino.<sup>[17,19,27]</sup> El fragmento " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}$ " se

comporta como un ligando tridentado adoptando una disposición *mer*, con el átomo de nitrógeno del grupo amino coordinado al centro metálico en posición *trans* al anillo.<sup>[17,27]</sup>

**Tabla 2. 6:** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **2a**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ti-Cl(1)	2.3964(17)	Ti-C(5)	2.418(5)
Ti-Cl(2)	2.345(2)	Ti-Cg	2.126
Ti-N(1)	1.976(4)	Si-N(1)	1.737(4)
Ti-N(2)	2.321(4)	Si-C(1)	1.877(5)
Ti-C(1)	2.354(5)	N(1)-C(6)	1.471(6)
Ti-C(2)	2.400(4)	N(2)-C(7)	1.483(7)
Ti-C(3)	2.541(5)	N(2)-C(8)	1.483(7)
Ti-C(4)	2.532(5)	C(6)-C(7)	1.526(7)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Cl(1)-Ti-Cl(2)	113.96(6)	N(1)-Ti-Cg	102.55
N(1)-Ti-Cl(1)	117.53(13)	N(2)-Ti-Cg	174.61
N(2)-Ti-Cl(1)	75.34(11)	Ti-N(2)-C(7)	107.00
N(1)-Ti-Cl(2)	111.78(14)	Ti-N(2)-C(8)	121.73
N(2)-Ti-Cl(2)	79.79(12)	C(7)-N(2)-C(8)	112.4(4)
N(1)-Ti-N(2)	73.44(16)	C(8)-N(2)-H(2)	110.19
Cl(1)-Ti-Cg	103.92	Ti-N(2)-H(2)	96.45
Cl(2)-Ti-Cg	105.23	C(7)-N(2)-H(2)	107.26

Cg: centroide del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$ .

Los parámetros estructurales del metalaciclo de cuatro miembros formado, "CpSiNTi", son comparables con los de otros derivados ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada encontrados en la bibliografía.<sup>[28]</sup> La característica estructural más relevante es el cierre del ángulo N(1)-Ti-Cg impuesto por el carácter quelado del ligando " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}$ ". En el complejo **2a** el valor de dicho ángulo es 102.55°, comparable al ángulo encontrado para el complejo de geometría forzada  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHCHMe}_2\}\text{Cl}_2]$  (101.67°).<sup>[17]</sup>

La distinta naturaleza de los dos enlaces titanio-nitrógeno de la molécula se manifiesta claramente tanto en el valor de las distancias de enlace Ti-N como en la geometría de coordinación del átomo de nitrógeno. El valor de la distancia Ti-N(1) (1.976(4) Å), prácticamente en el intervalo descrito para enlaces Ti-N con un significativo carácter de enlace doble (1.85-1.95 Å),<sup>[29]</sup> junto con la geometría triangular plana del átomo de nitrógeno N(1), la suma de los valores de ángulos en su entorno es próxima a 360° (126.2(3)°, 124.8(3)° y 108.8(2)°) acorde con una hibridación sp<sup>2</sup>, confirman el carácter múltiple de dicho enlace. Sin embargo, la coordinación del átomo de nitrógeno del grupo amino a titanio se refleja tanto en el valor de la distancia Ti-N(2) de 2.321(4) Å, comprendida en el intervalo descrito para un enlace sencillo (1.98-2.50 Å),<sup>[17,29]</sup> como en el entorno tetraédrico del átomo de nitrógeno, característico de una hibridación sp<sup>3</sup>.

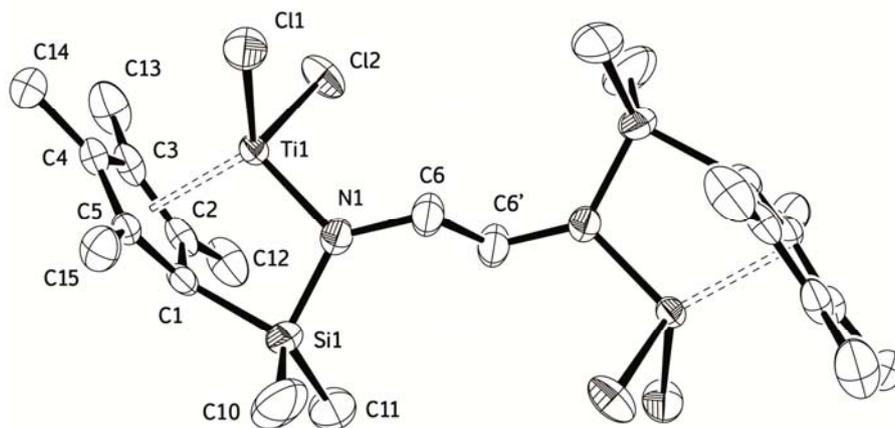
No obstante, las distancias de enlace Ti-N(1) y Ti-N(2) son significativamente mayores si las comparamos con el complejo análogo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-κNHCHMe<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>] (1.9337(12) y 2.3179(16), respectivamente).<sup>[17]</sup> Esta diferencia se puede justificar debido a la menor deficiencia electrónica que presenta el átomo de titanio en el complejo **2a**, consecuencia de la mayor capacidad dadora del ligando ciclopentadienilo tetrametilado.

Las distancias de enlace del centro metálico a cada uno de los carbonos del anillo sustituido, presentan un mínimo en la distancia correspondiente al enlace Ti-C(1) (2.354(5) Å), provocada por el puente "SiMe<sub>2</sub>", y un máximo en la distancia Ti-C(3) (2.541(5) Å), provocando una ligera distorsión en la coordinación η<sup>5</sup> del anillo ciclopentadienilo.

Otra consecuencia de la estructura forzada del compuesto **2a** es la notable distorsión del entorno tetraédrico que presenta el átomo de silicio [C(10)-Si-C(11) = 106.8(3)°, C(10)-Si-N(1) = 113.6(3)°, C(11)-Si-C(1) = 115.6(3)° y C(1)-Si-N(1) = 89.1(2)°]. Además, la distancia Si-N(1) de 1.737(4) Å se encuentra dentro del rango descrito para diferentes sililaminas (1.65-1.75 Å),<sup>[29]</sup> lo que sugiere cierto carácter de enlace múltiple.

- Estructura cristalina de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)\}_2\text{Cl}_2]_2$  (**8a**).

Monocristales del complejo **8a** adecuados para su análisis cristalográfico por difracción de rayos-X, se obtuvieron al enfriar, a  $-20$  °C, una disolución en tolueno que contenía la mezcla de los compuestos **1a**, **8a** y el monociclopentadienilo de partida  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ .



*Figura 2. 5: Representación ORTEP de la estructura cristalina del complejo **8a** con elipsoides del 30% de probabilidad.*

En la **Figura 2. 5** se representa la estructura molecular del complejo **8a** y en la **Tabla 2. 7** se recoge una selección de las distancias y los ángulos de enlace más significativos (al tratarse de una molécula totalmente simétrica, sólo se recogen los datos de la mitad de la molécula).

La estructura cristalina muestra que se trata de un compuesto dinuclear, formado por dos unidades metálicas “ $\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}\}_2\text{Cl}_2$ ” conectadas a través de un grupo etileno, “ $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ”, y relacionadas entre sí por un centro de simetría.<sup>[30-31]</sup> Cada átomo de titanio se encuentra en un entorno esencialmente *pseudo*-tetraédrico, definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo, los dos átomos de cloro y el átomo de nitrógeno.

**Tabla 2. 7:** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **8a**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ti(1)-Cl(1)	2.2876(9)	Ti(1)-C(5)	2.357(3)
Ti(1)-Cl(2)	2.2929(9)	Ti(1)-Cg	2.037
Ti(1)-N(1)	1.908(2)	Si(1)-N(1)	1.749(3)
Ti(1)-C(1)	2.305(3)	Si(1)-C(1)	1.884(3)
Ti(1)-C(2)	2.343(3)	N(1)-C(6)	1.473(4)
Ti(1)-C(3)	2.426(3)	C(6)-C(6')	1.537(6)
Ti(1)-C(4)	2.434(3)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	102.81(4)	Cl(2)-Ti(1)-Cg	104.43
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	106.34(8)	N(1)-Ti(1)-Cg	106.19
N(1)-Ti(1)-Cl(2)	104.43(8)	N(1)-C(6)-C(6')	111.4(3)
Cl(1)-Ti(1)-Cg	106.34		

**Cg:** centroide del anillo  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>.

El valor del ángulo N(1)-Ti(1)-Cg de 106.19°, coincide con lo esperado para complejos ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada, siendo ligeramente superior al encontrado para los compuestos **2a** (102.55°) y [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa$ N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\kappa$ NHCHMe<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>] (101.67°).<sup>[17]</sup>

Uno de los aspectos más interesantes de la estructura, es una cierta pérdida del carácter pentahapto del ligando tetrametilciclopentadienilo, como muestran las diferentes distancias titanio-carbono del anillo que van desde 2.305(3) Å para Ti(1)-C(1) hasta la más larga de 2.434(3) Å para Ti(1)-C(4).

El valor de la distancia de enlace Ti(1)-N(1) de 1.908(2) Å se encuentra dentro del intervalo típico encontrado para complejos amido de titanio con contribución de enlace  $\pi$  (1.85-1.95 Å).<sup>[29]</sup> No obstante, esta distancia es sustancialmente más corta que la observada para el complejo **2a** (1.976(4) Å) como consecuencia de la mayor deficiencia del átomo de titanio en este complejo, al carecer del grupo amino

coordinado, como sucede en **2a**. Además, la suma de los valores de los ángulos alrededor del átomo de nitrógeno es de  $359.96^\circ$ , lo que indica que dicho átomo presenta un entorno triangular plano (hibridación  $sp^2$ ) y por tanto, avala la formulación de estos compuestos como especies de 14 electrones.

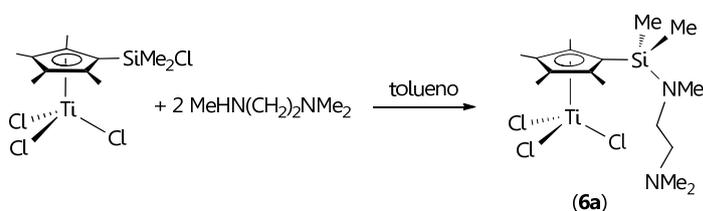
Los valores del ángulo de enlace N(1)-C(6)-C(6') ( $111.4(3)^\circ$ ) y la distancia de enlace C(6)-C(6') ( $1.537(6) \text{ \AA}$ ) se encuentran dentro de los valores característicos para átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ .

### 2.2.2. Reactividad de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ; $\text{R} = \text{Me}$ , $\text{R}' = \text{H}$ ).

En este apartado se estudia la reactividad del complejo de titanio  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diferentes *N*-metiletilenodiaminas,  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ). La ausencia de grupos amina primarios, impedirá la formación de complejos de naturaleza ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada, permitiendo comprobar la orientación del proceso de aminólisis hacia los puntos susceptibles de la molécula de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ , como son los enlaces Si-Cl y Ti-Cl. Esto permitirá corroborar la conclusión derivada de la formación del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_3]$  (**5a**), de que el proceso de aminólisis inicial tiene lugar preferentemente sobre el enlace Si-Cl.

#### 2.2.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$ (**6a**) y $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$ (**9a**).

La adición de dos equivalentes de *N,N,N'*-trimetiletlenodiamina,  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ , sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  en tolueno, a temperatura ambiente y en ausencia de  $\text{NEt}_3$ , conduce a la formación regioespecífica del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6a**) con buen rendimiento (**Esquema 2. 7**).

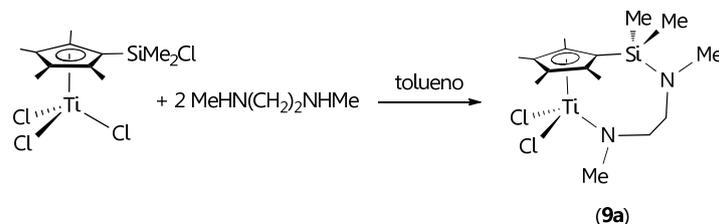


**Esquema 2. 7:** Síntesis de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6a**).

La formación de este compuesto, de estructura análoga a la de la especie intermedia  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_3]$  (**5a**), es consecuencia de la aminólisis selectiva del enlace Si-Cl, mientras, los enlaces Ti-Cl permanecen inalterados. Este resultado confirma, de acuerdo a lo propuesto anteriormente, la preferencia del enlace Si-Cl frente a enlaces Ti-Cl, a sufrir el proceso de aminólisis, corroborando que el primer paso en los procesos de formación de los complejos ciclopentadienil-silil-amido (**1a**, **2a** y **3a**), es la aminólisis del enlace Si-Cl, y es en una segunda etapa, cuando se produce la aminólisis de uno de los enlaces Ti-Cl.

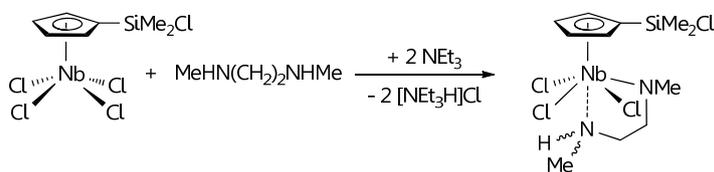
Posteriormente, se propuso estudiar la posibilidad de sintetizar complejos dinucleares análogos a **6a**, por reacción del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con la *N,N'*-dimetiletilenodiamina,  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$ , en la que ambos extremos amina son secundarios. Esta experiencia permitirá evaluar, una vez que ha tenido lugar la aminólisis inicial del enlace Si-Cl de una unidad  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ , la tendencia del segundo extremo "NHMe" a reaccionar inter- o intramolecularmente conduciendo a la ruptura de un enlace Si-Cl o Ti-Cl, respectivamente.

La adición de dos equivalentes de  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$  sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  en tolueno y a temperatura ambiente, conduce a la formación regioespecífica del complejo mononuclear ciclopentadienil-amido de estructura abierta  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (**Esquema 2. 8**), resultado de la aminólisis intramolecular del enlace Si-Cl y de uno de los enlaces Ti-Cl.



**Esquema 2. 8:** Reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$ .

Este resultado coincide con el observado en la reacción de la *N,N'*-dimetiletilenodiamina con el derivado  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ ,<sup>[18]</sup> pero es notablemente diferente al obtenido con el complejo de niobio  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ .<sup>[14]</sup> En este último caso, la preferencia del enlace Nb-Cl a sufrir el proceso de aminólisis, hace que, una vez que éste tiene lugar, el segundo extremo amino se coordine fuertemente a niobio impidiendo que la aminólisis del enlace Si-Cl se pueda producir y formándose un complejo amido-amino (**Esquema 2. 9**).<sup>[14]</sup>



**Esquema 2. 9:** Reactividad de  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$  con  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$ .

El mismo producto final (**9a**) se obtiene cuando, tratando de favorecer la formación del correspondiente complejo dinuclear, la reacción se realiza en presencia de exceso de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ . En esta ocasión, sólo parte del producto de partida se transforma, permaneciendo, en función de la estequiometría empleada, el exceso de producto de partida sin reaccionar.

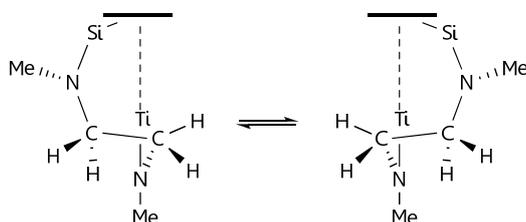
Es importante destacar, que cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de dos equivalentes de trietilamina y la cantidad de diamina se reduce a la mitad (un equivalente), se observa la formación del mismo complejo. Sin embargo, junto con parte del producto de partida, la trietilamina permanece sin reaccionar, demostrando el fuerte carácter básico de la diamina  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$ , que incluso en

presencia de  $\text{NEt}_3$ , además de como agente protonante, actúa como base capturando el  $\text{HCl}$  generado en la reacción.

Los compuestos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6a**) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) se aíslan con buenos rendimientos, como sólidos analíticamente puros de color rojo y amarillo, respectivamente. Además, son estables a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo cuando se almacenan en estado sólido bajo atmósfera de argón.

La caracterización estructural de los complejos **6a** y **9a** se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N y espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ . Además, la estructura molecular de **9a** se determinó por difracción de rayos-X de monocristal.

De acuerdo con las estructuras propuestas, el comportamiento espectroscópico de los complejos **6a** (Tabla 2. 8) y **9a** (Tabla 2. 9) en disolución y a temperatura ambiente corresponde a compuestos de simetría  $C_s$ . Este comportamiento contrasta con la estructura quiral observada para el complejo **9a** en estado sólido, lo que sugiere que éste muestra un comportamiento fluxional en disolución, que implica la interconversión entre las dos conformaciones enantioméricas mostradas en la Figura 2. 6.<sup>[18]</sup>



**Figura 2. 6:** Equilibrio entre las conformaciones enantioméricas del complejo **9a**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente presentan una única señal para los grupos metilo unidos a silicio, dos resonancias para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo, una señal para el grupo metilo "SiNMe" y un multiplete para cada uno de los grupos metileno de la cadena "NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N". Además, aparece una

resonancia adicional para los grupos metilo del extremo amino "NMe<sub>2</sub>", en el complejo **6a**, o para el grupo metilo del fragmento amido "TiNMe", en el complejo **9a**.

Tabla 2. 8: Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N (δ en ppm), para el complejo **6a** en CDCl<sub>3</sub>.

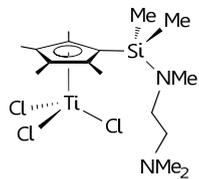
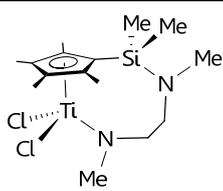
		
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
SiMe <sub>2</sub>	0.49 (s, 6H)	0.9
NMe <sub>2</sub>	2.17 (s, 6H)	45.3
CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	2.27 (m, 2H)	58.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.32, 2.51 (s, 2 x 6H)	13.5, 16.7
SiNMe	2.47 (s, 3H)	34.9
SiNCH <sub>2</sub>	2.79 (m, 2H)	48.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		142.2, 143.0, 144.8
RMN- <sup>29</sup> Si -3.3	RMN- <sup>15</sup> N 13.5 (SiNMe) / 23.7 (CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )	

Tabla 2. 9: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **9a** en  $\text{CDCl}_3$ .

		
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
SiMe <sub>2</sub>	0.46 (s, 3H)	1.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.13, 2.20 (s, 2 x 6H)	13.1, 16.0
SiNMe	2.61 (s, 3H)	38.2
SiNCH <sub>2</sub>	2.95 (m, 2H)	51.5
TiNMe	3.64 (s, 3H)	44.9
TiNCH <sub>2</sub>	4.02 (m, 2H)	65.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		124.0, 135.3, 136.2
RMN- $^{29}\text{Si}$		RMN- $^{15}\text{N}$ (SiN / TiN)
-5.6		11.4 / 314.5

El desplazamiento a campo alto de las señales correspondientes a los protones de los grupos metilo unidos a silicio ( $\delta$  0.49, **6a**; 0.46, **9a**) y de la propia resonancia del átomo de silicio ( $\delta$  -3.3, **6a**; -5.6, **9a**), comparado con los valores encontrados para el producto de partida  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  ( $\delta_{\text{H}}$  0.91 y  $\delta_{\text{Si}}$  15.3),<sup>[3]</sup> confirma que en ninguno de estos dos complejos, el enlace Si-Cl está presente. No obstante, el desplazamiento de la señal de silicio no es tan pronunciado como en los complejos ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada, comprendidos en el intervalo entre -19.8 y -15.8.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia correspondiente al átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo unido directamente a silicio aparece a campo similar al de los restantes átomos de carbono del anillo, y no desplazada a campo alto como se observa para los complejos de estructura forzada.

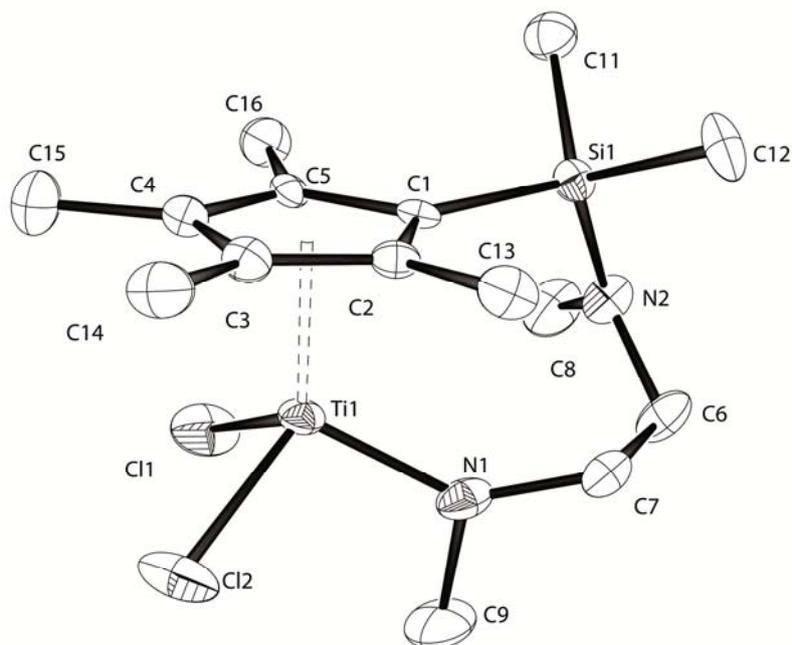
La distinta naturaleza de los átomos de nitrógeno amido y amino en el compuesto **9a**, se pone claramente de manifiesto por el diferente desplazamiento químico de cada uno de ellos en el espectro de RMN de  $^{15}N$ . Mientras que la señal del átomo de nitrógeno unido a silicio aparece a  $\delta$  11.4, en el intervalo propio para las sililaminas,<sup>[32]</sup> la resonancia correspondiente al átomo de nitrógeno amido se desplaza a campo considerablemente más bajo,  $\delta$  314.5, consecuencia de la coordinación a titanio.

El espectro de RMN de  $^{15}N$  para el complejo **6a** también muestra dos resonancias, la correspondiente al átomo de nitrógeno unido a silicio, "SiNCH<sub>2</sub>", que aparece a  $\delta$  13.5<sup>[32]</sup> y la que se asigna al nitrógeno del extremo "NMe<sub>2</sub>" que aparece a  $\delta$  23.7, en el intervalo característico para aminas libres ( $\delta$  22.7-25.6).<sup>[23]</sup> Asimismo, el desplazamiento químico de esta última indica que no existe interacción entre el grupo amino "NMe<sub>2</sub>" y el átomo de titanio.

#### 2.2.2.2. Estudio por difracción de rayos-X de $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-\kappa NMe\}Cl_2]$ (**9a**).

Monocristales de **9a**, adecuados para el estudio por difracción de rayos-X, se obtuvieron al enfriar a 0 °C una disolución saturada del mismo en tolueno. En la **Tabla 2. 10** se encuentran recogidos los valores de las distancias y los ángulos de enlace más significativos.

La estructura molecular del complejo **9a** (**Figura 2. 7**) muestra una especie mononuclear en la que el centro metálico, admitiendo que el anillo ocupa una sola posición de coordinación, exhibe una geometría típica de taburete de piano de tres patas, de acuerdo con la disposición estructural característica para complejos de tipo  $TiCpXCl_2$ .<sup>[33-34]</sup>



*Figura 2. 7: Representación ORTEP de la estructura cristalina del complejo **9a** con elipsoides del 30% de probabilidad.*

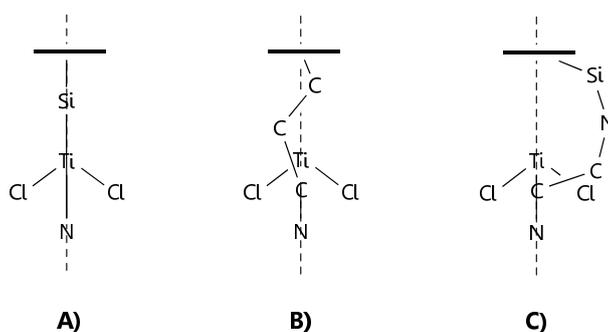
Los ángulos de enlace N(1)-Ti(1)-Cg ( $116.46^\circ$ ) y Cl(1)-Ti(1)-Cl(2) ( $101.83(6)^\circ$ ) son significativamente más abiertos y más cerrados, respectivamente, que los correspondientes ángulos en los complejos ciclopentadienil-silil-amido de geometría forzada **2a** ( $102.55^\circ$  y  $113.96(6)^\circ$ ) y **8a** ( $106.19^\circ$  y  $102.81(4)^\circ$ ), y comparables a los encontrados para complejos ciclopentadienil-amido de cadena abierta descritos en la bibliografía.<sup>[18]</sup> Este resultado sugiere que en el complejo **9a**, el átomo de titanio presenta una esfera de coordinación menos abierta que los derivados ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada y análoga a la de los derivados monociclopentadienilo de tipo  $\text{TiCp}(\text{NRR}')\text{Cl}_2$ , que muestran un grupo amido independiente en la esfera de coordinación del metal.<sup>[34-36]</sup>

**Tabla 2. 10:** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **9a**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ti(1)-Cl(1)	2.3062(13)	Si(1)-N(2)	1.730(3)
Ti(1)-Cl(2)	2.3070(15)	Ti(1)-Cg	2.051
Ti(1)-N(1)	1.888(4)	Si(1)-C(1)	1.907(4)
Ti(1)-C(1)	2.385(3)	N(1)-C(7)	1.470(6)
Ti(1)-C(2)	2.388(4)	N(1)-C(9)	1.492(6)
Ti(1)-C(3)	2.415(4)	N(2)-C(8)	1.448(6)
Ti(1)-C(4)	2.394(4)	N(2)-C(6)	1.472(5)
Ti(1)-C(5)	2.365(4)	C(6)-C(7)	1.537(6)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	101.83(6)	C(7)-N(1)-C(9)	111.2(4)
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	104.52(12)	C(9)-N(1)-Ti(1)	109.5(3)
N(1)-Ti(1)-Cl(2)	102.50(12)	C(7)-N(1)-Ti(1)	139.2(3)
N(2)-Si(1)-C(1)	112.37(16)	Cl(1)-Ti(1)-Cg	115.12
C(8)-N(2)-C(6)	113.4(4)	Cl(2)-Ti(1)-Cg	114.56
C(8)-N(2)-Si(1)	123.6(3)	N(1)-Ti(1)-Cg	116.46
C(6)-N(2)-Si(1)	119.0(3)		

Cg: centroide del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$ .

Si consideramos el centroide del anillo ciclopentadienilo como una única posición de coordinación, el núcleo de la estructura se puede definir como un metalaciclo de siete miembros [Cg-Si(1)-N(2)-C(6)-C(7)-N(1)-Ti(1)]. La longitud del fragmento que une el ligando ciclopentadienilo y el átomo de nitrógeno amido, "Cp-SiNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N", y la hibridación sp<sup>2</sup> para el átomo N(2) hace que este metalaciclo exhiba una conformación diferente respecto a la observada para otros complejos ciclopentadienil-amido bidentados descritos en la bibliografía.



**Figura 2. 8:** Efecto de la longitud de la cadena en la disposición del fragmento de unión entre el anillo ciclopentadienilo y el nitrógeno amido.

En los compuestos de geometría forzada, "Cp-Si-N", el carbono-*ipso* del anillo ciclopentadienilo y los átomos del metalaciclo se encuentran en el plano bisectriz del ángulo Cl-Ti-Cl (**A**, **Figura 2. 8**). En los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{N}^i\text{Pr}\}\text{Cl}_2]^{[37]}$  y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{O}\}\text{Cl}_2]^{[38]}$ , "Cp-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N" o "Cp-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O", los átomos de la cadena se encuentran dispuestos en zigzag con respecto al plano definido por Cp-Ti-N (**B**, **Figura 2. 8**). En cambio, en el complejo **9a**, su mayor longitud fuerza a adoptar una conformación helicoidal alrededor del eje Cp-Ti, situando a la unidad "SiMe<sub>2</sub>" (1.884(5) y 1.881(5) Å) fuera del plano definido por Cp-Ti-N(1) para minimizar la tensión de enlace en el metalaciclo (**C**, **Figura 2. 8**).

Las distancias de enlace C-C en el anillo ciclopentadienilo (1.418(6)-1.470(5) Å) y la distancia Ti(1)-Cg 2.051 Å son similares a las encontradas para complejos monociclopentadienilo de titanio con un ligando amido independiente en la esfera de coordinación.<sup>[35-36]</sup> Estas características estructurales reflejan que la cadena que conecta el anillo ciclopentadienilo con el átomo de nitrógeno amido es lo suficientemente larga y flexible como para acomodarse convenientemente y no provocar ninguna distorsión en la coordinación  $\eta^5$  del anillo C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>.

La distancia de enlace Ti(1)-N(1) 1.888(4) Å<sup>[29,35-36]</sup> y la disposición triangular plana del átomo de nitrógeno sugieren una importante contribución  $p\pi\text{-}d\pi$  al enlace titanio-nitrógeno amido. En este caso, la

distancia Ti(1)-N(1) es más corta que la encontrada en los complejos de geometría forzada **2a** y **8a** (1.976(4) y 1.908(2) Å, respectivamente) lo que se explica porque en este complejo, el nitrógeno amido está unido únicamente a un centro ácido mientras que en los complejos de estructura forzada lo hace a dos, al átomo de titanio y al átomo de silicio.<sup>[23]</sup>

El átomo de silicio se encuentra 0.144 Å fuera del plano definido por el anillo ciclopentadienilo, alejándose del centro metálico, a diferencia de lo que se observa con los compuestos de geometría forzada, en los cuales, el ligando quelato provoca que el átomo de silicio este desplazado hacia el centro metálico (0.85-0.95 Å).<sup>[27]</sup> La distancia de enlace Si(1)-N(2) de 1.730(3) Å y el entorno esencialmente triangular plano del átomo de nitrógeno (la suma del valor de los ángulos en torno al átomo de nitrógeno N(2) es 356.92°), indican un importante carácter múltiple del enlace Si(1)-N(2). La distancia es comparable con las observadas para diferentes sililaminas<sup>[29,39]</sup> y para el complejo de titanio  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$ .<sup>[18]</sup>

Todos estos resultados estructurales apuntan a que la longitud y la flexibilidad de la cadena que conecta el anillo ciclopentadienilo con el nitrógeno amido, aportan una considerable libertad al complejo **9a** haciéndole estructuralmente más parecido a los complejos monociclopentadienilo con un ligando amido independiente, que a los derivados ciclopentadienil-silil-amido de geometría forzada.

### 2.3. REACTIVIDAD CON $\text{RHN}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ ( $n \geq 3$ ).

En el presente apartado se discutirán los resultados obtenidos del estudio de reactividad del compuesto  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diaminas de cadena más larga  $\text{RHN}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$  ( $n \geq 3$ ). Con ello se pretende evaluar la influencia de la longitud de la cadena que conecta ambos átomos de nitrógeno en la naturaleza del complejo final obtenido.

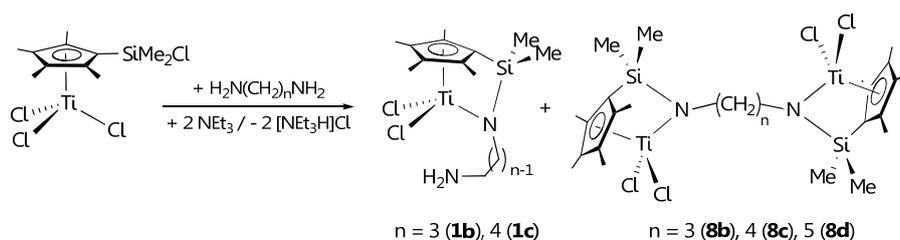
### 2.3.1. Reactividad de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ ( $n = 3, \text{R} = \text{R}' = \text{H, Me}; \text{R} = \text{H, R}' = \text{Me}; n = 4, 5, \text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ).

En este apartado se estudia la reactividad del derivado  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diferentes diaminas de tipo  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ , en las que la cadena carbonada presenta tres o más grupos metileno y donde al menos uno de los extremos es un grupo amina primario.

En el apartado 2.1.1. discutido anteriormente se observó cómo la presencia de un grupo "NH<sub>2</sub>" orienta la reacción de forma determinante, hacia la formación de compuestos ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada. Teniendo en cuenta los posibles factores susceptibles de ser modificados, el objetivo inicial es lograr el control y la selectividad de estos procesos de aminólisis hacia la formación de complejos ciclopentadienil-silil-amido mononucleares o dinucleares.

*2.3.1.1. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  ( $n = 3, \mathbf{1b}; n = 4, \mathbf{1c}$ ) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{n/2}\}\text{Cl}_2]_2$  ( $n = 3, \mathbf{8b}; 4, \mathbf{8c}; 5, \mathbf{8d}$ ).*

El tratamiento de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con una cantidad equimolar de la diamina  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 3, 4$ ), en tolueno y en presencia de dos equivalentes de  $\text{NEt}_3$ , conduce a la formación del derivado ciclopentadienil-silil-amido dinuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{n/2}\}\text{Cl}_2]_2$  ( $n = 3, \mathbf{8b}; 4, \mathbf{8c}$ ) como producto mayoritario de una mezcla (proporción molar superior al 90%) que contiene a su vez, el correspondiente derivado mononuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  ( $n = 3, \mathbf{1b}; 4, \mathbf{1c}$ ) (Esquema 2. 10).



*Esquema 2. 10: Reactividad de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n \geq 3$ ).*

El análisis espectroscópico de la mezcla final revela que la proporción molar del complejo mononuclear disminuye según aumenta la longitud de la cadena de la diamina empleada. De hecho, cuando la misma reacción se realiza empleando la pentanodiamina,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ , el proceso conduce regioselectivamente a la formación del derivado dinuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Cl}_2]$  (**8d**) y no se observa nunca la formación del correspondiente complejo mononuclear (**Esquema 2. 10**).

Estos resultados contrastan con el obtenido en las reacciones del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diferentes etilenodiaminas,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ , en las mismas condiciones, en las que en todos los casos, de manera regioselectiva, se obtienen derivados mononucleares de geometría forzada (**Esquema 2. 3**).

Si analizamos el comportamiento observado en estas reacciones con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n \geq 3$ ) junto con el comentado para la etilenodiamina, se deduce que la naturaleza mononuclear o dinuclear de los productos de reacción, depende fundamentalmente, de la longitud de la diamina empleada, que determina la diferente tendencia que el segundo grupo amino presenta a coordinarse intra- o intermolecularmente. Al aumentar la longitud de la cadena, la diamina presenta una mayor preferencia a coordinarse intermolecularmente, probablemente debido a la disminución de la repulsión estérica entre los dos fragmentos metálicos, al situarse éstos más alejados. Otra posible causa que podría explicar dicha preferencia es la disminución de la estabilidad del hipotético metalacido resultante de la coordinación intramolecular según aumenta la longitud de la diamina.

Esta tendencia coincide con lo observado anteriormente en nuestro grupo de investigación en las reacciones de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diaminas  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 2, 3, 4, 5$ ). En este caso, mientras que la reacción con la etilenodiamina conduce a la formación regioselectiva del derivado mononuclear, en la reacción con la 1,3-propanodiamina se forma una mezcla del correspondiente complejo mononuclear y dinuclear y finalmente, con la 1,4-butanodiamina y la 1,5-

pentanodiamina, únicamente se observa la formación de los correspondientes derivados dinucleares.<sup>[17]</sup>

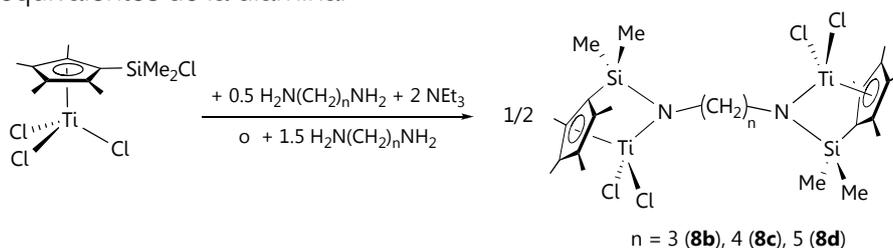
Tratando de encontrar las condiciones de reacción adecuadas para la formación selectiva de los complejos mononucleares y dinucleares, se llevaron a cabo una serie de experiencias que se describen a continuación, incrementando y reduciendo, respectivamente, la proporción de la diamina.

Teniendo en cuenta que en muchos de estos experimentos la presencia de  $\text{NEt}_3$  no afecta al transcurso de la reacción, al ser la propia diamina la que actúa como base capturando el  $\text{HCl}$  generado y con el propósito de favorecer la formación de los complejos mononucleares, se estudió la reacción del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con tres equivalentes de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 3, 4$ ), en ausencia de  $\text{NEt}_3$ .

Nuevamente, se aprecia la formación de los complejos mono- y dinucleares. No obstante, es importante destacar que en este caso, la proporción molar de los productos finales es marcadamente diferente a la obtenida cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de  $\text{NEt}_3$  (**Esquema 2. 10**), siendo ahora el derivado mononuclear, el producto mayoritario de la mezcla, aproximadamente en una relación molar 2.5(**1b**):1(**8b**) y 2(**1c**):1(**8c**). Desafortunadamente, todos los intentos llevados a cabo para aislar los complejos **1b** y **1c** como sustancias puras, resultaron infructuosos debido a su elevada inestabilidad. No obstante, su disposición estructural pudo ser inequívocamente asignada mediante el análisis espectroscópico de la mezcla final de reacción.

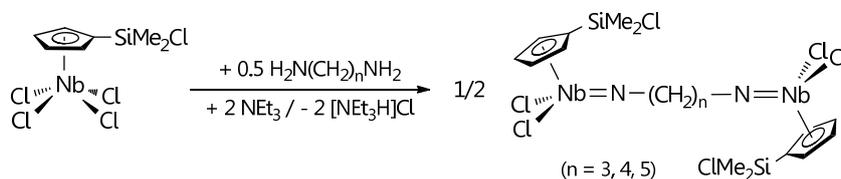
Posteriormente, se estudió la misma reacción reduciendo la proporción de la diamina a la mitad. Así, la reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con medio equivalente de diamina, en tolueno y en presencia de dos equivalentes de  $\text{NEt}_3$ , permite la obtención del correspondiente complejo dinuclear ciclopentadienil-silil-amido  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{n/2}\text{Cl}_2\}_2]$  ( $n = 3$ , **8b**;  $n = 4$ , **8c**;  $n = 5$ , **8d**) como único

producto de reacción (**Esquema 2. 11**). Alternativamente, este mismo resultado se obtiene cuando la reacción se realiza directamente con 1.5 equivalentes de la diamina.



**Esquema 2. 11:** Formación de los complejos dinucleares  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{n/2}\text{Cl}_2)_2]$  ( $n \geq 3$ ).

La formación de estos complejos dinucleares implica la aminólisis de uno de los enlaces Ti-Cl y del enlace Si-Cl de dos moléculas de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ , junto con la doble desprotonación de los dos extremos "NH<sub>2</sub>" de la diamina y la eliminación de cuatro equivalentes de HCl. Este resultado coincide con el observado en la reacción de estas aminas con el complejo análogo de titanio con el anillo sin metilar,  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ ,<sup>[17]</sup> pero contrasta con el obtenido con el derivado similar de niobio  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ .<sup>[14]</sup> En este último caso, lo que se produce es la aminólisis de dos de los enlaces Nb-Cl, mientras que el enlace Si-Cl permanece inalterado, obteniéndose derivados dinucleares  $\mu$ -bis-imido de niobio (**Esquema 2. 12**).



**Esquema 2. 12:** Reacción de  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$  con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n \geq 3$ ).

Los compuestos **8b**, **8c** y **8d** se obtienen con rendimientos moderados, como sólidos analíticamente puros de color naranja, marrón y amarillo, respectivamente. Además, todos ellos son estables a temperatura ambiente, pudiéndose almacenar en estado sólido durante largos periodos de tiempo sin que se aprecie alteración alguna.

La caracterización estructural de los compuestos mononucleares (**1b** y **1c**) se ha realizado mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  (Tabla 2. 11). Los complejos ciclopentadienil-silil-amido dinucleares (**8b**, **8c** y **8d**) han sido caracterizados por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  (Tabla 2. 12) y análisis elemental de C, H y N.

Debido a la semejanza estructural de los complejos mononucleares **1b** y **1c** con el derivado análogo de cadena más corta **1a** (Tabla 2. 1, apartado 2.2.1.1.), y de los complejos dinucleares **8b**, **8c** y **8d** con el complejo similar obtenido en la reacción con la etilendiamina, **8a** (Tabla 2. 5, apartado 2.2.1.2.), en este apartado sólo se discutirán los datos espectroscópicos diferenciadores.

Como consecuencia de la simetría  $C_s$  que presentan los complejos mononucleares (**1b** y **1c**) los protones de los grupos metileno de la cadena aparecen, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , como tres y cuatro multipletes, respectivamente, todos ellos con la misma relación de integrales. Para los complejos dinucleares **8b** y **8c**, simetría  $C_{2h}$ , dichos grupos se presentan como dos multipletes con una relación de integrales 4:2 y 4:4, respectivamente, mientras que para el compuesto **8d** lo hacen como tres multipletes con una relación de integrales 4:4:2. Los protones del extremo " $\text{NH}_2$ " no son identificables en el espectro, lo que en principio se podría relacionar con una mayor libertad de movimiento de estos grupos, consecuencia de la ausencia de interacción con el átomo de titanio.

Tabla 2. 11: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm), para los complejos **1b** y **1c** en  $\text{CDCl}_3$ .

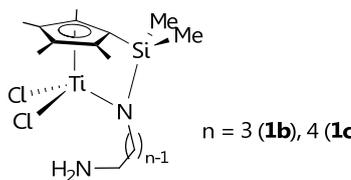
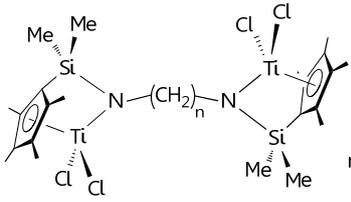
		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (<b>1b</b>)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (<b>1b</b>)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.55 (s, 6H)	2.1
CH <sub>2</sub>	1.71 (m, 2H)	32.7
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.17, 2.19 (s, 2 x 6H)	13.0, 16.3
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3.02 (m, 2H)	40.5
TiNCH <sub>2</sub>	3.99 (m, 2H)	53.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		103.9, 135.9, 139.0
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (<b>1c</b>)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (<b>1c</b>)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.61 (s, 6H)	2.9
CH <sub>2</sub>	1.45, 1.50 (m, 2 x 2H)	29.7, 31.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.12, 2.21 (s, 2 x 6H)	13.0, 16.0
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2.70 (m, 2H)	42.2
TiNCH <sub>2</sub>	4.15 (m, 2H)	55.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		107.7, 136.0, 140.9
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math> (<b>1b</b>)</b>	<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math> (<b>1c</b>)</b>	
-19.8	-17.0	

Tabla 2. 12: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para los complejos **8b**, **8c** y **8d** en  $\text{CDCl}_3$ .

		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (8b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (8b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.62 (s, 12H)	2.7
CH <sub>2</sub>	1.84 (m, 2H)	34.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.11, 2.21 (s, 2 x 12H)	13.0, 16.0
TiNCH <sub>2</sub>	4.11 (m, 4H)	54.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		103.2, 136.1, 141.2
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (8c)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (8c)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.61 (s, 12H)	2.9
CH <sub>2</sub>	1.52 (m, 4H)	30.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.10, 2.20 (s, 2 x 12H)	13.0, 16.0
TiNCH <sub>2</sub>	4.17 (m, 4H)	55.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.8, 136.0, 141.0
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (8d)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (8c)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.62 (s, 12H)	2.9
CH <sub>2</sub>	1.33, 1.49 (m, 2H, 4H)	24.8, 31.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.11, 2.20 (s, 2 x 12H)	13.0, 16.0
TiNCH <sub>2</sub>	4.14 (m, 4H)	55.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.8, 135.9, 141.0
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>		<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math></b>
-16.8 (8b)	-17.2 (8c)	-17.1 (8b)
		349.9 (8b)
		353.6 (8b)
		355.2 (8b)

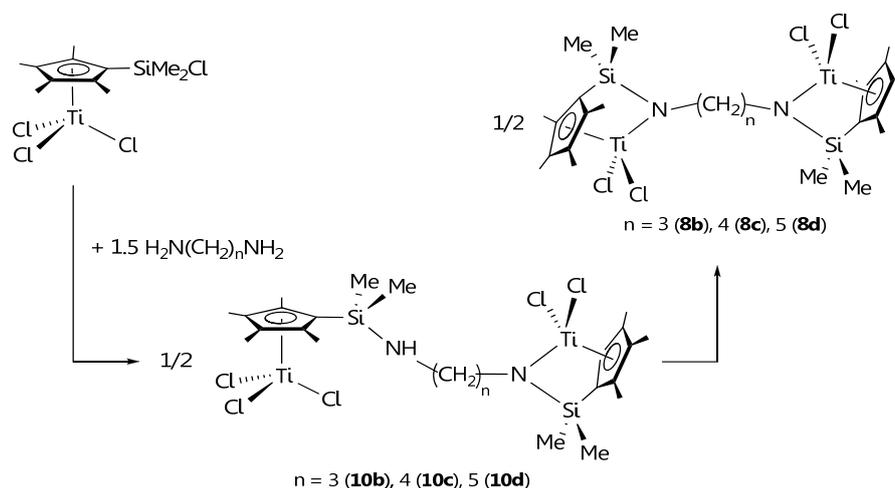
En los experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ , los desplazamientos químicos encontrados son coherentes con los previstos para sistemas ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada que presentan estructuras mono- o dinucleares.

*2.3.1.2. Formación y caracterización estructural de los intermedios  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  ( $n = 3$ , **10b**;  $4$ , **10c**;  $5$ , **10d**).*

Con el fin de obtener un mejor conocimiento sobre el proceso de formación de los complejos dinucleares ciclopentadienil-silil-amido de titanio, se estudió la reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con un equivalente de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 3, 4, 5$ ) a nivel de tubo de RMN y empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

El seguimiento por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  del proceso permitió detectar, junto con las señales correspondientes al producto de partida, la lenta aparición de un juego adicional de resonancias. El nuevo complejo formado presenta simetría  $C_s$  y se identifica como el intermedio dinuclear asimétrico  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  ( $n = 3$ , **10b**;  $4$ , **10c**;  $5$ , **10d**) (Esquema 2. 13). Este complejo se transforma, cuantitativamente, en pocas horas en el correspondiente derivado ciclopentadienil-silil-amido dinuclear,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{n/2}\}\text{Cl}_2]_2$  ( $n = 3$ , **8b**;  $4$ , **8c**;  $5$ , **8d**).

La formación de estos intermedios sugiere que el proceso de formación de los complejos ciclopentadienil-silil-amido, tal y como se había propuesto anteriormente, transcurre a través de la aminólisis inicial del enlace Si-Cl y es en una etapa posterior, cuando se produce la aminólisis de uno de los enlaces Ti-Cl.

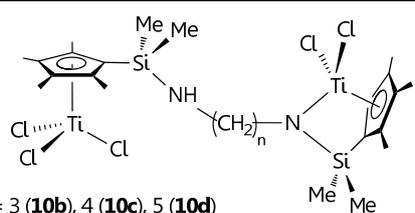


**Esquema 2. 13:** Reactividad de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ .

La caracterización estructural de estos complejos se realizó por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$  y, en los casos en los que ha sido posible también por RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Tabla 2. 13). Debido a que estas especies evolucionan hacia los derivados dinucleares **8**, no se han podido aislar y por consiguiente, no se dispone de análisis elemental.

A diferencia de lo comentado para los complejos dinucleares  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{n/2}\text{Cl}_2)]_2$  en los que los dos fragmentos " $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2$ " son equivalentes, en las especies intermedias **10** la inequivalencia de los dos fragmentos metálicos " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2$ " es responsable de que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestren un juego de resonancias diferente para cada uno de ellos, con una y dos señales para los protones de los grupos metilo unidos a silicio y al anillo ciclopentadienilo, respectivamente, y una señal para cada uno de los grupos metileno de la cadena carbonada. Este comportamiento espectroscópico concuerda con la simetría  $C_s$  que muestran estos complejos, de acuerdo con la estructura propuesta.

Tabla 2. 13: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm), para los complejos **10b**, **10c** y **10d** en  $\text{CDCl}_3$ .

 $n = 3$ ( <b>10b</b> ), $4$ ( <b>10c</b> ), $5$ ( <b>10d</b> )		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (10b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (10b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.44, 0.60 (s, 2 x 6H)	1.1, 2.8
SiNH	0.93 (s.a., 1H)	
CH <sub>2</sub>	1.55 (m, 2H)	34.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.10, 2.21, 2.32, 2.54 (s, 4 x 6H)	13.0, 14.0, 16.0, 16.3
CH <sub>2</sub> NH	2.76 (m, 2H)	39.0
TiNCH <sub>2</sub>	4.15 (m, 2H)	53.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.6, 124.3, 136.1, 141.0, 142.2, 145.0
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (10c)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (10c)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.44, 0.61 (s, 2 x 6H)	1.9, 2.9
SiNH	0.80 (s.a., 1H)	
CH <sub>2</sub>	1.40, 1.49 (m, 2 x 2H)	29.6, 32.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.11, 2.21, 2.32, 2.54 (s, 4 x 6H)	13.0, 14.1, 16.0, 17.4
CH <sub>2</sub> NH	2.76 (m, 2H)	41.7
TiNCH <sub>2</sub>	4.12 (m, 2H)	55.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.8, 125.1, 136.1, 141.0, 141.1, 142.2
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (10d)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	0.43, 0.61 (s, 2 x 6H)	
SiNH	0.76 (s.a., 1H)	
CH <sub>2</sub>	1.30, 1.40, 1.45 (m, 3 x 2H)	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.11, 2.21, 2.32, 2.54 (s, 4 x 6H)	
CH <sub>2</sub> NH	2.72 (m, 2H)	
TiNCH <sub>2</sub>	4.12 (m, 2H)	
	<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math> (SiNTi / SiNH)</b>	
	-16.9 / -5.7 ( <b>10b</b> )	-17.3 / -6.2 ( <b>10c</b> )    -17.3 / -6.3 ( <b>10d</b> )

El dato espectroscópico más destacable en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estas especies, es la señal ancha que aparece a  $\delta_{\text{promedio}}$  0.83 y que integra para un único protón, asignada al protón amínico “SiNH” que permanece sin reaccionar.<sup>[17,32]</sup>

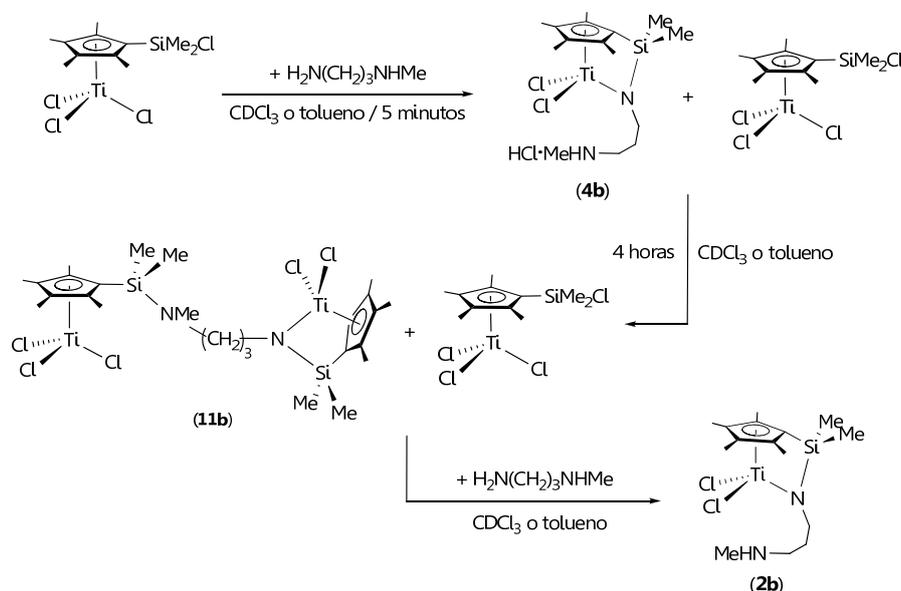
Asimismo, la presencia de dos señales con desplazamientos químicos marcadamente diferentes tanto en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , para los dos átomos de carbono de los anillos ciclopentadienilo unidos a silicio ( $\delta < 105$  y  $> 140$ ), como en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta_{\text{promedio}}$   $-17.2$  y  $-6.1$ ), confirman que las dos unidades “CpSiMe<sub>2</sub>N” presentan entornos de enlace muy diferentes.

*2.3.1.3. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\cdot\text{HCl}\}\text{Cl}_2]$  (**4b**),  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  (**11b**) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NRR}'\}\text{Cl}_2]$  ( $R = \text{H}$ ,  $R' = \text{Me}$ , **2b**;  $R = R' = \text{Me}$ , **3b**).*

Tratando de confirmar la estructura propuesta para los intermedios **10**, se exploró con detalle la reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con la *N*-metil-1,3-propanodiamina,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$ , ya que, la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo metilo en uno de los extremos de la diamina, debería impedir que, una vez formado el derivado dinuclear de estructura análoga a la de los intermedios **10**, tenga lugar la aminólisis del segundo enlace Ti-Cl, impidiendo por tanto, su evolución.

Inicialmente, la reacción en proporción 1(Ti):1(diamina) y usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, se estudió a nivel de tubo de RMN. Transcurridos cinco minutos de reacción, el análisis espectroscópico permitió detectar, junto con las señales correspondientes al producto de partida, la presencia de un nuevo conjunto de resonancias. Sin embargo, éste no se corresponde con el que cabía prever para la especie dinuclear prevista sino que se atribuye al derivado mononuclear con estructura forzada que posee un grupo amonio *colgante*  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\cdot\text{HCl}\}\text{Cl}_2]$  (**4b**) (**Esquema 2.14**). La cuaternización del extremo amina *colgante* no se había observado previamente en este tipo de procesos.

El seguimiento de la reacción por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  permite observar la transformación progresiva de **4b** en el complejo dinuclear asimétrico, de estructura análoga a la de los intermedios **10**,  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  (**11b**). Esta conversión se completa transcurridas cuatro horas, observándose finalmente, una mezcla del complejo **11b** y del producto de partida sin reaccionar en proporción 3:2, respectivamente (Esquema 2. 14).



Esquema 2. 14: Reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$ .

La formación de la especie intermedia **4b** puede ser explicada como resultado de la aminólisis del enlace Si-Cl y de uno de los enlaces Ti-Cl de una molécula de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ , junto con la doble desprotonación del extremo "NH<sub>2</sub>" de la diamina y la captura del HCl generado por el extremo "NHMe", provocando de este modo, la cuaternización de dicho grupo. La presencia en el medio de reacción de producto de partida y de diamina sin reaccionar, favorecen la evolución de **4b** hacia la formación del complejo **11b**, consecuencia de la aminólisis intermolecular de un enlace Si-Cl y desprotonación del grupo amino cuaternario.

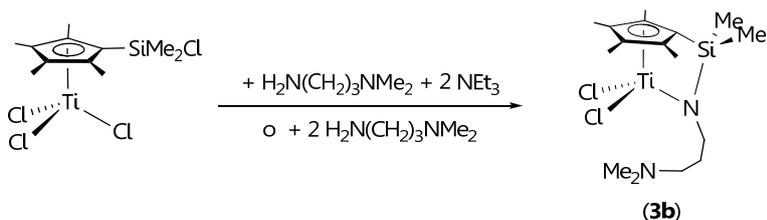
Una vez observada la formación de los complejos **4b** y **11b** a nivel de tubo de RMN, el siguiente paso fue tratar de preparar y aislar dichos compuestos como sólidos analíticamente puros, y para ello, se repitió el proceso a nivel preparativo. Así, el complejo **4b** fue sintetizado convenientemente cuando la reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con un equivalente de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  fue detenida a los cinco minutos. En cambio, cuando la reacción se mantiene durante toda la noche, se obtiene de nuevo, una mezcla del complejo **11b**, como producto mayoritario, y el producto de partida. En ambos casos, el producto de partida presente en la mezcla final se elimina lavando con *n*-hexano, lográndose aislar **4b** y **11b** como sólidos puros con un moderado rendimiento.

Si a la mezcla de **11b** y de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  obtenida en la reacción anterior, se adiciona un equivalente de diamina, con la intención de forzar la transformación completa de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  en **11b**, lo que se obtiene sorprendentemente, es la formación cuantitativa de un nuevo derivado mononuclear con estructura forzada,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2b**) (Esquema 2. 14). Idéntico resultado se obtiene cuando se trata directamente  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con dos equivalentes de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$ .

La formación de **2b** implica la ruptura del enlace "Si-NMe" presente en **11b**, causado por el HCl generado en la reacción del producto de partida residual con la amina adicional. La ruptura específica de este enlace se puede justificar en base a la mayor basicidad del átomo de nitrógeno amínico, considerando que el átomo de nitrógeno amido, "Si-N-Ti", se encuentra enlazado a dos centros ácidos como son el átomo de silicio y el átomo de titanio.

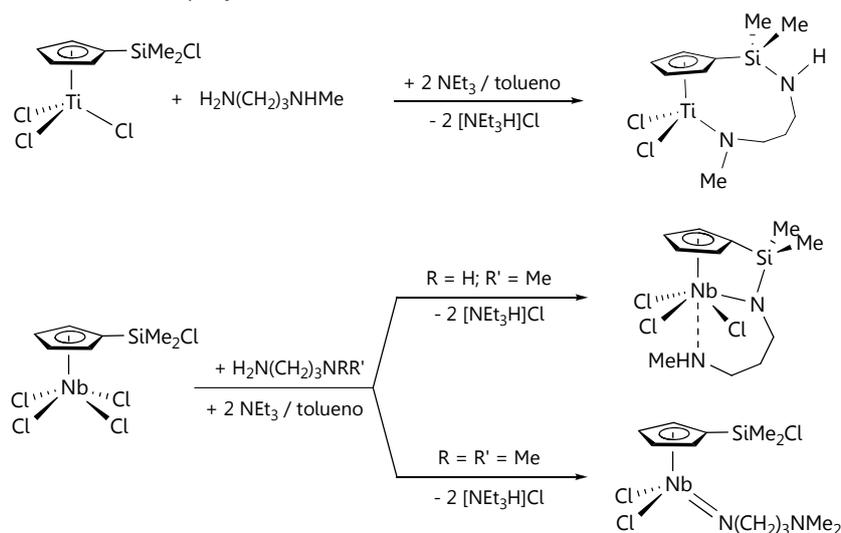
En base a estos resultados, se planteó estudiar la reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con la *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ . En este caso, independientemente de la estequiometría de la reacción o de las condiciones de trabajo, el proceso siempre conduce a la formación del correspondiente complejo

de estructura forzada  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$  (**3b**) (Esquema 2. 15).



Esquema 2. 15: Síntesis de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$  (**3b**).

Estos resultados contrastan con los observados anteriormente en nuestro grupo de investigación con  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ <sup>[17]</sup> y  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ <sup>[14]</sup> (Esquema 2. 16). En el caso del derivado de titanio con el anillo ciclopentadienilo sin sustituir, se obtiene un complejo ciclopentadienil-amido de estructura abierta, mientras que con el derivado de niobio, la estructura del producto final depende de la naturaleza de los sustituyentes del extremo “NRR”. Con la *N*-metil-1,3-propanodiamina se obtiene un complejo ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada mientras que con la *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina, se forma un complejo imido mononuclear.



Esquema 2. 16. Reactividad de  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_n]$  con  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NRR}'$ .

La caracterización estructural de los complejos **2b**, **3b**, **4b** y **11b** se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N y espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ .

Las características de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **2b**, **3b** y **4b** (Tabla 2. 14), están en concordancia con lo esperado para especies de simetría  $C_s$ , de acuerdo con las estructuras mononucleares propuestas. Su estudio espectroscópico es similar al de los complejos ciclopentadienil-silil-amido mononucleares **2a** y **3a** (Tabla 2. 1, apartado 2.2.1.1.), por ello en este apartado solo comentaremos sus características diferenciadoras resultantes principalmente, de la diferente longitud de la cadena.

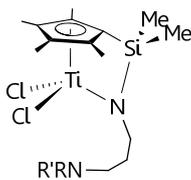
Los complejos **2b** y **3b** presentan una cadena carbonada compuesta por tres grupos metileno,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}$ , uno más que en los complejos análogos **2a** y **3a**. Debido a ello, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , estos protones aparecen como tres multipletes con un sistema de espín AA'BB'CC'.

La diferencia más evidente aparece al comparar las señales del grupo amino "NHMe" en el complejo **2b** con las de su análogo de cadena más corta **2a**. Para el complejo **2a**, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostraba una señal para los protones del grupo metilo y una señal ancha para el protón unido directamente a nitrógeno. En el caso del complejo **2b**, sólo se identifica la resonancia correspondiente a los protones del grupo metilo y al igual que ocurre para complejos similares donde el número de grupos metileno de la cadena hidrocarbonada es superior a dos (**1b** y **1c**), no se observa la señal del protón unido directamente al nitrógeno amino. Esta diferencia se debe atribuir a que la mayor longitud de cadena, que dificulta la coordinación del grupo amino a titanio, hace que los protones del grupo amino aparezcan como señales muy anchas, difíciles de identificar. No obstante, el desplazamiento químico del átomo de nitrógeno del grupo "NRR'" ( $\delta$  25.5, **2b**; 23.8, **3b**) no deja lugar a dudas de la presencia de dicho grupo. Además, estos valores de desplazamiento, similares a los encontrados para la amina libre ( $\delta$  22-

26),<sup>[24,26]</sup> confirman que, de existir, la interacción entre el grupo amino y el centro metálico ha de ser mucho más débil que en los derivados análogos de cadena más corta **2a** y **3a**.

El comportamiento espectroscópico de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\cdot\text{HCl}\}\text{Cl}_2]$  (**4b**), es muy parecido al que muestra el complejo **2b**. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra tres multipletes para los grupos metileno y un singlete para el grupo metilo unido a nitrógeno, lo que revela una disposición molecular análoga. No obstante, la característica más relevante del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  es la resonancia ancha centrada en  $\delta$  7.80, que integra para dos protones y que se asigna a los protones del nitrógeno cuaternizado. Igualmente, el desplazamiento a campo bajo ( $\delta$  38.3) del nitrógeno del grupo "NHMe·HCl", respecto al de la correspondiente resonancia observada en **2b** ( $\delta$  25.5), está de acuerdo con los valores encontrados para nitrógenos cuaternarios.<sup>[23]</sup>

Tabla 2. 14: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para los complejos **2b**, **3b** y **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

		
R = H, R' = Me ( <b>2b</b> ) R = R' = Me ( <b>3b</b> ) NRR' = NHMe·HCl ( <b>4b</b> )		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (2b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (2b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.61 (s, 6H)	2.8
CH <sub>2</sub>	1.69 (m, 2H)	32.6
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.11, 2.20 (s, 2 x 6H)	13.0, 16.0
NHMe	2.40 (s, 3H)	36.6
CH <sub>2</sub> NHMe	3.59 (m, 2H)	49.8
TiNCH <sub>2</sub>	4.18 (m, 2H)	53.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.9, 136.1, 141.0
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (3b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (3b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.36 (s, 6H)	2.4
CH <sub>2</sub>	1.71 (m, 2H)	30.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.97, 2.00 (s, 2 x 6H)	12.6, 15.8
NMe <sub>2</sub>	2.07 (s, 6H)	45.3
CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	2.17 (m, 2H)	57.3
TiNCH <sub>2</sub>	4.31 (m, 2H)	53.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.6, 135.6, 140.3
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (4b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (4b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.65 (s, 6H)	2.8
CH <sub>2</sub>	1.99 (m, 2H)	30.6
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.13, 2.21 (s, 2 x 6H)	13.0, 16.4
NH <sub>2</sub> Me	2.56 (s, 3H)	35.0
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Me	2.84 (m, 2H)	48.6
TiNCH <sub>2</sub>	4.16 (m, 2H)	52.9
NH <sub>2</sub> Me	7.80 (s.a., 2H)	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		103.3, 136.4, 141.5
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>		<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (NRR' / TiN)</b>
-17.1 ( <b>2b</b> ) -17.9 ( <b>3b</b> ) -16.2 ( <b>4b</b> )		25.5/350.9 ( <b>2b</b> ) 23.8/347.2 ( <b>3b</b> ) 38.3/345.0 ( <b>4b</b> )

El comportamiento espectroscópico del complejo **11b** (Tabla 2. 15) es prácticamente idéntico al de los intermedios **10**, concretamente, al complejo **10b** (Tabla 2. 13, apartado 2.3.1.2.). La única diferencia radica en la desaparición, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , de la señal ancha a  $\delta$  0.93 asignada al protón del grupo "SiNH" y la aparición en su lugar, de un singlete a  $\delta$  2.44, correspondiente a los protones del grupo metilo "SiNMe". Asimismo, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra una resonancia adicional a  $\delta$  34.8, atribuida al átomo de carbono del grupo metilo "SiNMe".

Tabla 2. 15: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **11b** en  $\text{CDCl}_3$ .

Asignación	RMN- $^1\text{H}$ ( <b>11b</b> )	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( <b>11b</b> )
SiMe <sub>2</sub>	0.50, 0.60 (s, 2 x 6H)	0.9, 2.8
CH <sub>2</sub>	1.57 (m, 2H)	31.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.10, 2.20, 2.32, 2.50 (s, 4 x 6H)	13.0, 14.2, 16.0, 17.5
NMe	2.44 (s, 3H)	34.8
CH <sub>2</sub> NMe	2.73 (m, 2H)	48.9
TiNCH <sub>2</sub>	4.02 (m, 2H)	53.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		103.0, 124.4, 136.0, 141.0, 142.3, 144.9
	RMN- $^{29}\text{Si}$ (SiNTi / SiNMe)	RMN- $^{15}\text{N}$ (SiNMe / SiNTi)
	-17.1 / -3.8	14.5 / 351.7

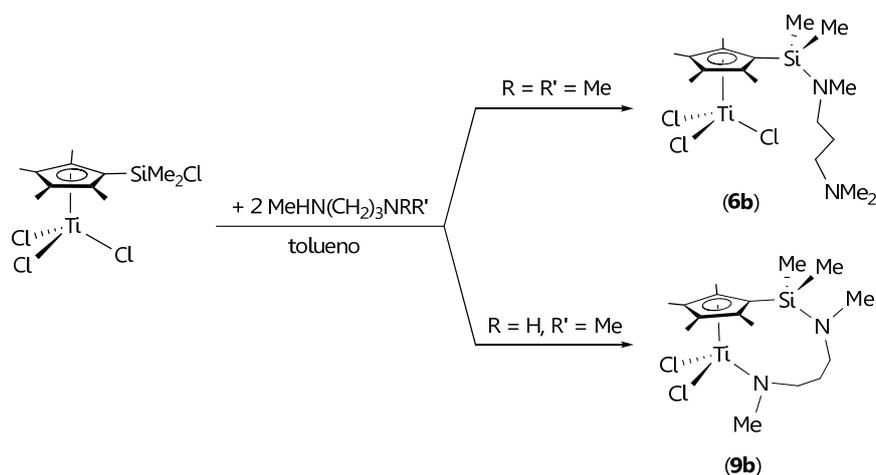
**2.3.2. Reactividad de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$  ( $n = 3, \text{R} = \text{R}' = \text{Me}; \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{H}; n = 6, \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{H}$ ).**

En este apartado se extiende el estudio de la reactividad del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diaminas que exhiben diferentes grados de sustitución  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$  ( $n \geq 3$ ) (*N,N'*-dimetil-1,3-propanodiamina, *N,N,N'*-trimetil-1,3-propanodiamina y *N,N'*-dimetil-1,6-hexanodiamina).

*2.3.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6b**),  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_3]$  (**7b**),  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_{n/2}\}\text{Cl}_3]$  ( $n = 3$ , **12b**;  $n = 6$ , **12e**).*

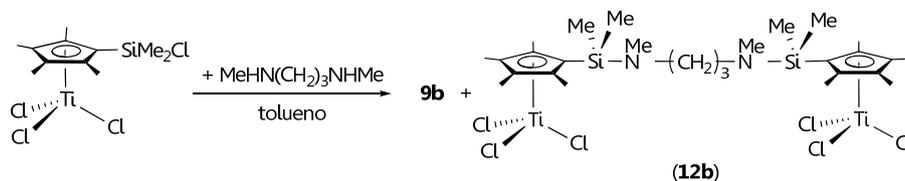
El tratamiento de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con dos equivalentes de *N,N,N'*-trimetil-1,3-propanodiamina,  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ , en tolueno, conduce a la formación del derivado  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6b**), que se aísla como un sólido de color rojo con un moderado rendimiento (**Esquema 2. 17**). Al igual que sucede con la *N,N,N'*-trimetil-etilenodiamina, la reacción transcurre a través de la aminólisis selectiva del enlace Si-Cl, permaneciendo los enlaces Ti-Cl sin reaccionar.

La misma reacción con la *N,N'*-dimetil-1,3-propanodiamina,  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$ , conduce a la obtención de un sólido microcristalino de color rojo que se identifica como el derivado ciclopentadienil-amido de estructura abierta  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) (**Esquema 2. 17**). Este compuesto se forma por eliminación de dos equivalentes de HCl como consecuencia de la aminólisis intramolecular del enlace Si-Cl y de uno de los enlaces Ti-Cl.



**Esquema 2. 17:** Reactividad de  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  con  $MeHN(CH_2)_3NRR'$ .

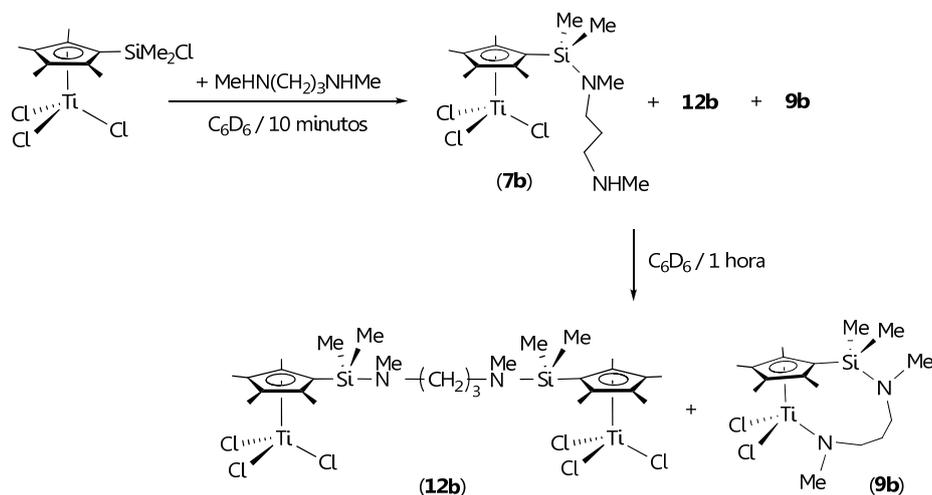
La reacción en proporción 1(Ti):2(diamina) para ambas diaminas, es regioselectiva. Sin embargo, cuando la cantidad de diamina se reduce a la mitad, mientras que la reacción con la *N,N,N'*-trimetil-1,3-propanodiamina da el mismo producto final, el proceso con la *N,N'*-dimetil-1,3-propanodiamina conduce a un resultado notablemente diferente. En este último caso, junto con el complejo mononuclear **9b**, se observa la formación del derivado monociclopentadienilo dinuclear  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_{3/2}\}Cl_3]_2$  (**12b**) (Esquema 2. 18). Los numerosos intentos realizados para aislar el compuesto **12b**, como un sólido analíticamente puro, resultaron infructuosos debido a la similar solubilidad que presentan ambos complejos en los disolventes orgánicos de uso común.



**Esquema 2. 18:** Reacción de  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  con  $MeHN(CH_2)_3NHMe$ .

Con el propósito de comprender mejor el proceso, se estudió la reacción de forma más detallada por espectroscopia de RMN de  $^1H$ . El análisis espectroscópico a los diez minutos de reacción revela, junto

con las señales correspondientes al producto de partida y los productos finales **12b** y **9b**, la presencia de un nuevo conjunto de señales correspondientes a un intermedio de reacción. A pesar de que la naturaleza de este intermedio sólo puede ser establecida a partir de estudios espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$ , los datos apuntan que se trata de la especie mononuclear  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_3]$  (**7b**), la cual desaparece, transcurrida una hora de reacción (**Esquema 2. 19**).



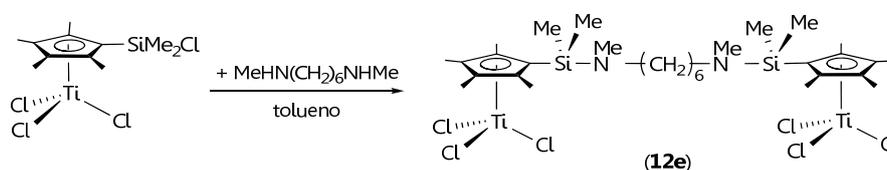
**Esquema 2. 19:** Formación de la especie intermedia (**7b**).

A la vista de este resultado, es razonable proponer que el complejo **9b** es el producto de control termodinámico, debido a la estabilidad entrópica adicional que le confiere el ligando quelato " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}$ ", y sólo la presencia de exceso de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  en la mezcla de reacción, favorece la reacción intermolecular para formar **12b**.

En la reacción con diaminas primarias  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n \geq 3$ ) se observa que al aumentar la longitud de la cadena se favorece la formación de complejos dinucleares. La presencia de dos grupos amina lo suficientemente alejados entre sí, resulta clave, a la hora de determinar el transcurso de la reacción ya que, una vez que ha tenido lugar la doble desprotonación de uno de los extremos y la formación

del derivado ciclopentadienil-silil-amido, la longitud de la cadena es suficientemente larga como para minimizar la repulsión estérica entre los dos fragmentos metálicos, favoreciéndose los procesos de aminólisis intermoleculares. Teniendo en cuenta este comportamiento, se planteó estudiar la posibilidad de preparar complejos dinucleares de tipo monociclopentadienilo análogos a **12b**, por reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diaminas secundarias más largas, en concreto, la *N,N'*-dimetil-1,6-hexanodiamina.

El tratamiento de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_6\text{NHMe}$  a temperatura ambiente, en tolueno y en ausencia de trietilamina, conduce a la formación del derivado monociclopentadienilo dinuclear  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3)\text{Cl}_3]_2$  (**12e**), independientemente de la proporción de la diamina empleada (**Esquema 2. 20**).



**Esquema 2. 20:** Reacción de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_6\text{NHMe}$ .

A la vista de estos resultados y del obtenido con la *N,N'*-dimetiletlenodiamina, se puede concluir que la naturaleza de los productos sintetizados a través de estas reacciones depende claramente, de la longitud de la cadena hidrocarbonada de la diamina empleada. De este modo, según aumenta la longitud de la cadena, y con ello disminuye la repulsión estérica entre los fragmentos metálicos de la especie dinuclear, aumenta la tendencia a producirse procesos intermoleculares que conducen a especies dinucleares. Al mismo tiempo, el aumento de la longitud de la cadena se traduciría en un incremento del tamaño del metalacido formado en el proceso de aminólisis intramolecular y, con ello, la disminución de su estabilidad.

Los compuestos **6b**, **9b**, **12b** y **12e** se han caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  y, excepto el complejo **12b**, mediante análisis elemental de C, H y N. Además, para el

complejo **9b** se determinó su estructura cristalina por difracción de rayos-X de monocristal. El intermedio **7b**, dada su rápida evolución, sólo pudo ser identificado a partir de su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$ , en cualquier caso, los valores de desplazamiento encontrados son coherentes con la estructura propuesta.

Los complejos **6b** (Tabla 2. 16) y **9b** (Tabla 2. 17) presentan las mismas características espectroscópicas descritas anteriormente en el apartado 2.2.2.1. para los complejos análogos de cadena más corta **6a** (Tabla 2. 8) y **9a** (Tabla 2. 9), respectivamente, debido a lo cual, en este apartado no se discutirá su caracterización espectroscópica.

*Tabla 2. 16: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **6b** en  $\text{CDCl}_3$ .*

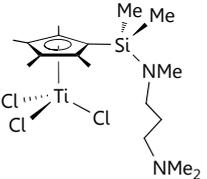
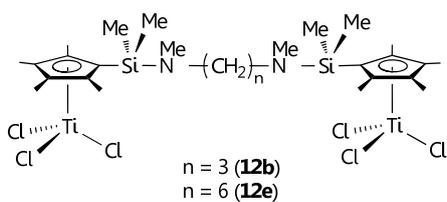
		
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<b>SiMe<sub>2</sub></b>	0.48 (s, 6H)	0.9
<b>CH<sub>2</sub></b>	1.55 (m, 2H)	26.9
<b>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub></b>	2.13 (m, 2H)	57.5
<b>NMe<sub>2</sub></b>	2.16 (s, 6H)	45.5
<b>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub></b>	2.31, 2.50 (s, 2 x 6H)	14.1, 17.4
<b>SiNMe</b>	2.42 (s, 3H)	34.8
<b>SiNCH<sub>2</sub></b>	2.71 (m, 2H)	48.7
<b>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub></b>		142.1, 143.2, 144.7
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b> -3.9	<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math></b> 13.1 (SiNMe) / 26.6 (NMe <sub>2</sub> )	

Tabla 2. 17: Datos de RMN- $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **9b** en  $CDCl_3$ .

Asignación	RMN- $^1H$	RMN- $^{13}C\{^1H\}$
SiMe <sub>2</sub>	0.30 (s, 6H)	1.1
CH <sub>2</sub>	1.51 (m, 2H)	25.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.10, 2.31 (s, 2 x 6H)	13.6, 16.4
SiNMe	2.55 (s, 3H)	33.9
SiNCH <sub>2</sub>	2.66 (m, 2H)	45.3
TiNMe	3.71 (s, 3H)	42.7
TiNCH <sub>2</sub>	4.01 (m, 2H)	61.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		126.6, 136.2, 136.3
RMN- $^{29}Si$	RMN- $^{15}N$ (SiN / TiN)	
-2.7	5.6 / 369.9	

El comportamiento espectroscópico de los complejos **12b** y **12e** corresponde a especies que presentan simetría  $C_{2h}$ , y, conforme a ello, tanto los espectros de RMN de  $^1H$  como los de  $^{13}C\{^1H\}$  muestran un único juego de resonancias común para ambos fragmentos “C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe”, que consiste en una señal para los grupos metilo unidos a silicio, dos señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y una señal para los grupos metilo unidos al átomo de nitrógeno. Además, en los espectros de RMN de  $^1H$  los protones de los grupos metileno de la cadena aparecen como dos y tres multipletes con una relación de integrales 4:2 y 4:4:4 para los compuestos **12b** y **12e**, respectivamente.

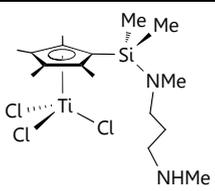
Tabla 2. 18: Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N (δ en ppm), para los complejos **12b** y **12e** en CDCl<sub>3</sub>.

 n = 3 ( <b>12b</b> ) n = 6 ( <b>12e</b> )			
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H ( <b>12b</b> )	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} ( <b>12b</b> )	
SiMe <sub>2</sub>	0.45 (s, 12H)	0.9	
CH <sub>2</sub>	1.51 (m, 2H)	27.9	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.32, 2.49 (s, 2 x 12H)	14.2, 17.4	
SiNMe	2.41 (m, 6H)	34.8	
SiNCH <sub>2</sub>	2.66 (m, 4H)	48.6	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		142.2, 143.3, 144.6	
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H ( <b>12e</b> )	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} ( <b>12e</b> )	
SiMe <sub>2</sub>	0.46 (s, 12H)	0.9	
CH <sub>2</sub>	1.16, 1.38 (m, 2 X 4H)	27.0, 28.9	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.31, 2.49 (s, 2 x 12H)	14.2, 17.4	
SiNMe	2.40 (s, 6H)	34.7	
SiNCH <sub>2</sub>	2.66 (m, 4H)	50.7	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		142.2, 143.3, 144.6	
RMN- <sup>29</sup> Si		RMN- <sup>15</sup> N	
-3.7 ( <b>12b</b> )	-4.3 ( <b>12e</b> )	14.2 ( <b>12b</b> )	13.7 ( <b>12e</b> )

Asimismo, tanto el número de resonancias como los valores del desplazamiento químico correspondiente a los átomos de silicio ( $\delta_{\text{promedio}} -4$ ) y a los átomos de nitrógeno ( $\delta_{\text{promedio}} 14$ ), confirman la estructura dinuclear simétrica propuesta para estos compuestos.

El comportamiento espectroscópico del complejo **7b** (Tabla 2. 19) es similar al discutido anteriormente para el compuesto **6b** (Tabla 2. 16), de acuerdo con su analogía estructural, donde la única diferencia reside en la distinta naturaleza de los sustituyentes del extremo amino.

Tabla 2. 19: Datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm), para el complejo **7b** en  $\text{CDCl}_3$ .

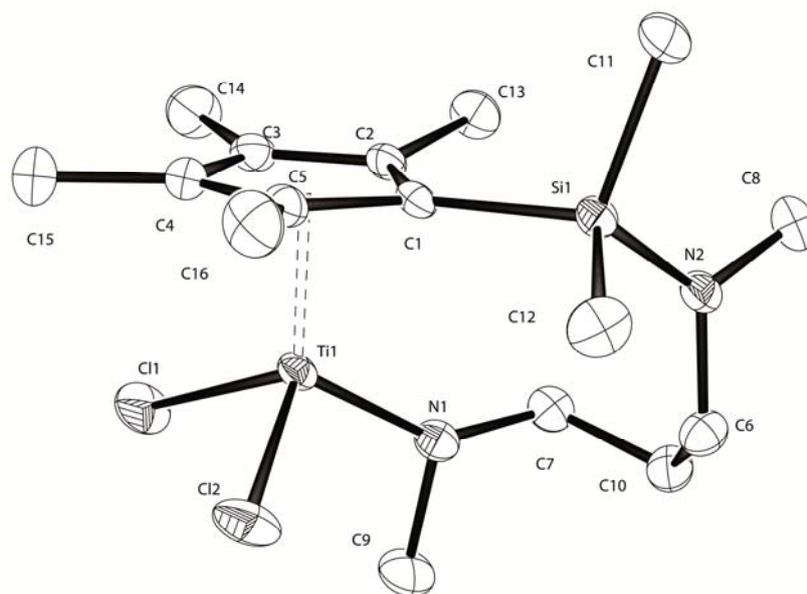
		
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
SiMe <sub>2</sub>	0.48 (s, 6H)	1.0
CH <sub>2</sub>	1.63 (m, 2H)	26.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	2.32, 2.49 (s, 2 x 6H)	14.1, 17.5
SiNMe	2.42 (s, 3H)	33.9
NHMe	2.49 (s.a., 3H)	34.7
CH <sub>2</sub> NHMe	2.52 (m, 2H)	46.8
SiCH <sub>2</sub>	2.76 (m, 2H)	48.6
NHMe	4.01 (s.a., 1H)	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		142.0, 142.9, 144.7
RMN- $^{29}\text{Si}$		-3.9

Los desplazamientos químicos encontrados para los grupos metilo unidos a silicio y para los grupos metilo unidos al anillo ciclopentadienilo en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y el desplazamiento de la señal correspondiente al átomo de silicio son idénticos a los del complejo **12b**, presente también en la mezcla de reacción. No obstante, la formulación del compuesto **7b** se confirma inequívocamente, en base a las señales correspondientes al fragmento de la diamina. La principal diferencia espectroscópica es la presencia de un sistema de espín AA'BB'CC'K correspondiente al fragmento "NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH" y de dos señales para los grupos metilo unidos a nitrógeno, corroborando la estructura propuesta donde los grupos amino no son equivalentes.

2.3.2.2. Estudio por difracción de rayos-X de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**).

Los cristales del complejo **9b** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del mismo en tolueno. En la **Tabla 2. 20** se encuentran recogidos los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

La estructura molecular del complejo **9b** (**Figura 2. 9**) es similar a la discutida anteriormente para el complejo análogo **9a**. Se trata de una especie mononuclear en la que el centro metálico exhibe una geometría típica de taburete de piano de tres patas.<sup>[34-36]</sup>



**Figura 2. 9:** Representación ORTEP de la estructura cristalina del complejo **9b** con elipsoides del 30% de probabilidad.

A pesar del comportamiento espectroscópico que muestra en disolución, en estado sólido se trata de una especie quiral debido a la conformación helicoidal adoptada por la cadena "SiN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N" alrededor del eje formado por el centroide del anillo ciclopentadienilo y el átomo de titanio.

El análisis de los datos cristalográficos indica que las consecuencias estructurales del aumento de la longitud de la cadena carbonada en una unidad, al pasar de **9a** a **9b**, no son significativas.

A diferencia de lo observado en los compuestos de geometría forzada donde el átomo de silicio se encuentra desplazado respecto del plano definido por el anillo ciclopentadienilo, hacia el átomo metálico, en el complejo **9b**, el átomo de silicio se encuentra 0.100 Å fuera del plano, alejándose del centro metálico. Este parámetro estructural es inferior al observado en el derivado análogo de cadena más corta **9a** (0.144 Å) lo que resulta una clara evidencia de que el anillo de ocho eslabones presente en **9b** no se encuentra más tensionado que el metalaciclo de siete eslabones en el complejo **9a**.

*Tabla 2. 20: Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo 9a.*

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ti(1)-Cl(1)	2.3239(11)	Si(1)-N(2)	1.732(3)
Ti(1)-Cl(2)	2.3161(11)	Ti(1)-Cg	2.069
Ti(1)-N(1)	1.891(3)	Si(1)-C(1)	1.913(4)
Ti(1)-C(1)	2.380(3)	N(1)-C(7)	1.473(5)
Ti(1)-C(2)	2.425(3)	N(1)-C(9)	1.498(5)
Ti(1)-C(3)	2.421(3)	N(2)-C(8)	1.472(5)
Ti(1)-C(4)	2.399(4)	N(2)-C(6)	1.472(4)
Ti(1)-C(5)	2.395(3)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	102.73(4)	C(7)-N(1)-C(9)	110.3(3)
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	101.71(10)	C(9)-N(1)-Ti(1)	106.2(2)
N(1)-Ti(1)-Cl(2)	104.62(10)	C(7)-N(1)-Ti(1)	143.2(2)
N(2)-Si(1)-C(1)	113.73(14)	Cl(1)-Ti(1)-Cg	112.82
C(8)-N(2)-C(6)	113.4(4)	Cl(2)-Ti(1)-Cg	114.07
C(8)-N(2)-Si(1)	125.1(2)	N(1)-Ti(1)-Cg	118.97
C(6)-N(2)-Si(1)	120.8(2)		

Cg: centroide del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$ .

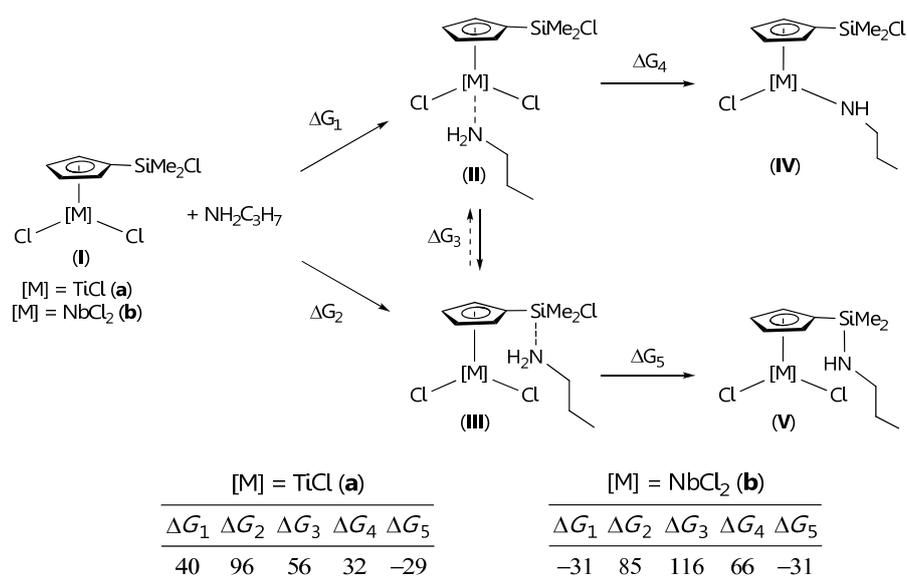
El valor del ángulo N(2)-Si(1)-C(1) en **9b**, de 113.73°, es comparable al encontrado en el complejo análogo **9a** de 112.37°. Sin embargo, el ángulo C(7)-N(1)-Ti(1) está significativamente más abierto en **9b** (143.2(2)°) que en **9a** (139.2(3)°), consecuencia de la mayor longitud de la cadena hidrocarbonada de la diamina. En cuanto a las distancias Ti(1)-N(1), sus valores son similares en ambos complejos (1.891(3) Å en **9b** y 1.888(4) Å en **9a**) y comparables a los de los enlaces Ti-N que muestran un notable carácter de enlace doble (intervalo 1.80-1.90 Å).

## 2.4. ESTUDIO TEÓRICO.

El estudio teórico preliminar que se comenta a continuación fue realizado por el Dr. Heiko Jacobsen de la Universidad de Tulane (Nueva Orleans) y tiene como objetivo explicar el diferente comportamiento experimental encontrado en el tratamiento de los derivados  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  y  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$  con diaminas. Este estudio está basado en la teoría del funcional de la densidad y comprende el estudio computacional de las estructuras y energías de modelos en estado gaseoso.

En el **Esquema 2. 21** se muestran las energías libres de reacción  $\Delta G$  a 298 K (valores en kJ/mol) para la formación de los aductos (**II** y **III**) y de los complejos (**IV** y **V**) por reacción de los complejos  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (**Ia**) o  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$  (**Ib**) con la 1-propanoamina.

Resulta razonable considerar que la formación del complejo amido **IV**, consecuencia de la aminólisis de uno de los enlaces M-Cl, está precedida por la coordinación de la amina al átomo metálico (aducto **II**). De manera análoga, hay que suponer la coordinación inicial de la amina al átomo de silicio (aducto **III**) previamente a la aminólisis del enlace Si-Cl y formación del complejo amino **V** (**Esquema 2. 21**).



**Esquema 2. 21:** Datos de  $\Delta G$  (kJ/mol) a 298 K para la formación de II, III, IV y V.

El enlace dativo N→Ti en la especie coordinada **IIa** es bastante débil, siendo la entalpía de formación de dicho complejo de  $\Delta H = -17$  kJ/mol. Para el complejo análogo de niobio **IIb**, ese enlace es comparativamente más fuerte, con un valor de entalpía de formación de  $\Delta H = -84$  kJ/mol. Como consecuencia, el proceso de formación del aducto **IIa** desde el complejo **Ia** a temperatura ambiente es endergónico ( $\Delta G_1 = 40$  kJ/mol), mientras que para niobio, la transformación de **Ib** a **IIb** resulta ser un proceso exergónico ( $\Delta G_1 = -31$  kJ/mol).

Como era de esperar, la energía libre asociada al proceso de formación del aducto resultante de la coordinación de la amina al átomo de silicio, es comparable para ambos complejos, el de titanio y el de niobio, con un valor de  $\Delta G_2 = 96$  y  $85$  kJ/mol para **IIIa** y **IIIb**, respectivamente.

Estos valores nos permiten estimar el valor de la constante del equilibrio entre las disposiciones  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$  ( $K = [\text{III}]/[\text{II}]$ ). Para titanio esta constante tiene un valor de  $1.5 \times 10^{-10}$ , indicando que aunque la

concentración del derivado de la coordinación del átomo de nitrógeno a silicio es pequeña, es suficiente como para ser observado y por tanto debe ser considerado como una posible vía intermedia. Serán los valores de las energías libres asociadas a los procesos de aminólisis del enlace Si-Cl y Ti-Cl los que determinen la proporción de los complejos **IVa** y **Va**. Para niobio el valor de la constante de equilibrio de  $4.6 \times 10^{-21}$  es lo suficientemente pequeña como para garantizar la inexistencia de productos derivados de la aminólisis de enlaces Si-Cl en la química de niobio.

La formación del complejo **V** derivado de la aminólisis del enlace Si-Cl, resulta ser un proceso exergónico ( $\Delta G \approx -30$  kJ/mol), independientemente de la naturaleza del átomo metálico. En cambio, la aminólisis de uno de los enlaces [M]-Cl para dar lugar al derivado amido **IV** resulta ser un proceso endergónico ( $\Delta G = 21$  y  $66$  kJ/mol para **IVa** y **IVb**, respectivamente). En términos de energía libre, la formación del complejo de titanio **IVa**, resulta ser ligeramente más favorable que la formación del derivado de niobio **IVb**.

Del estudio realizado se puede concluir que la diferente reactividad que presentan los complejos de titanio y niobio en sus reacciones con aminas debe ser atribuida a la distinta fortaleza de la interacción N→M en los aductos **Ila** y **Ilb**, lo cual abre un gran abanico de posibilidades en cuanto a las diversas secuencias de reacción. En el caso de titanio, aunque en muy pequeña proporción, el complejo **IIla** debe ser considerado como un posible intermedio en equilibrio con **Ila**. El valor de la energía libre de activación del proceso de formación del complejo **IVa**, aproximadamente igual al calculado para el proceso de formación de **Va** ( $\Delta G^\ddagger = 110$  kJ/mol), sugiere que el proceso de aminólisis de uno de los enlaces Ti-Cl y del enlace Si-Cl presentan parámetros termodinámicos similares y por tanto, ambos procesos son compatibles energéticamente. Por su parte, para el derivado de niobio sólo puede ser considerada como única posibilidad la formación del derivado amido **IVa**, precedida por la coordinación de la amina al centro metálico (aducto **Ila**) que resulta ser, en términos de energía libre, un proceso muy favorable.

## 2.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 447-498.
- [2] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177-185.
- [3] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70-76.
- [4] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144-1150.
- [5] O. Buitrago, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. s. Cuenca, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3940-3942.
- [6] G. Alesso, M. Sanz, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4638-4649.
- [7] M. González-Maupoe, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 4358-4365.
- [8] M. González-Maupoe, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, *Organometallics* **2003**, *22*, 2694-2704.
- [9] O. Buitrago, G. Jiménez, T. s. Cuenca, *T. Tesis doctoral* **2008**.
- [10] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274-1279.
- [11] M. I. Alcalde, M. P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, *18*, 546-554.
- [12] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93-100.
- [13] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577-5585.
- [14] M. C. Maestre, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2008**, *27*, 839-849.
- [15] M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, *26*, 4243-4251.
- [16] M. C. Maestre, V. Taberner, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2005**, *24*, 5853-5857.

- [17] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189-2195.
- [18] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459-2467.
- [19] K. E. Du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131.
- [20] J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, *13*, 4140-4142.
- [21] A. B. Vázquez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155-164.
- [22] R. Gómez, P. Gómez-Sal, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 22-27.
- [23] C. Levy, R. L. Lichter, *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1979**, Wiley: New York.
- [24] H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 376-383.
- [25] A. Reb, H. G. Alt, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, *174*, 35-49.
- [26] H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*, 155-162.
- [27] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849.
- [28] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- [29] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides: Synthesis, Structures and Physical and Chemical Properties* **1980**, Wiley: New York.
- [30] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246-2261. Feb.
- [31] H. Li, L. Li, D. J. Schwartz, M. V. Metz, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14756-14768.
- [32] S. Bruzaud, A. F. Mingotaud, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 77-84.

- [33] A. P. Dove, E. T. Kiesewetter, X. Ottenwaelder, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2008**, *28*, 405-412.
- [34] I. Saeed, S. Katao, K. Nomura, *Organometallics* **2008**, *28*, 111-122.
- [35] R. M. Pupi, J. N. Coalter, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 17-25.
- [36] D. M. Giolando, K. Kirschbaum, L. J. Graves, U. Bolle, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3887-3890.
- [37] P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245-4247.
- [38] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945.
- [39] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. Gundersen, R. Seip, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 161-164.

# **Capítulo 3**

## **Síntesis de complejos alquilo, amido y alcoxo. Estudios de polimerización**

- 
- 3.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.
  - 3.2. Síntesis de complejos alquilo.
  - 3.3. Síntesis de complejos amido y alcoxo.
  - 3.4. Estudios de polimerización.
  - 3.5. Bibliografía.
-



### 3.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

El desarrollo de catalizadores homogéneos de *sitio único* (con una estructura perfectamente conocida) para procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas, en particular aquellos basados en complejos de metales del grupo 4, constituye, sin lugar a dudas, uno de los logros más destacados de la química organometálica durante las últimas dos décadas.<sup>[1]</sup> Hoy en día, las poliolefinas se han convertido en materiales indispensables e íntimamente relacionados con el alto nivel de vida que disfruta la sociedad actual. No obstante, y a pesar de las numerosas ventajas que presentan estos materiales poliméricos, todavía permanecen sin resolver dos importantes inconvenientes: su procedencia de fuentes no renovables, como son los combustibles fósiles (petróleo y gas natural) cuyas reservas se encuentran en claro retroceso, y su alta bio-resistencia que actualmente ocasiona, debido a su uso masivo e indiscriminado, serios desequilibrios ecológicos y problemas medioambientales.<sup>[2]</sup> Si bien resulta prácticamente inconcebible plantearse, al menos a corto plazo, reemplazar completamente las poliolefinas, no es menos cierto que el interés que la sociedad está manifestando por estos materiales se encuentra en claro declive, debido esencialmente, a la ineludible y urgente necesidad que tiene la sociedad industrial actual en disminuir su dependencia de los combustibles fósiles<sup>[3]</sup> y a una mayor conciencia sobre el deterioro del medioambiente.

La prolífica combinación de la ciencia de los polímeros con la química organometálica ha conducido recientemente a un extraordinario éxito científico y comercial en cuanto a la producción de revolucionarios materiales poliméricos con inesperadas y novedosas prestaciones. De hecho, los polímeros sintéticos no sólo han venido a sustituir con éxito a una gran variedad de productos naturales, sino que además, han permitido la fabricación de innumerables nuevos productos con mejoradas y novedosas propiedades, revolucionando múltiples campos de la ciencia y la tecnología. Entre estos nuevos polímeros sintéticos se pueden mencionar los acrílicos y los poliésteres.

### 3.1.1. Polimerización de acrilatos.

Los polímeros acrílicos, gracias a la presencia de grupos polares en su estructura, presentan interesantes propiedades mecánicas y superficiales (adhesión, posibilidad de ser teñidos, transparencia óptica, dureza o resistencia) que les hacen materiales especialmente útiles en sectores industriales de suma relevancia como el del automóvil, la construcción, la iluminación o la cosmética, entre muchos otros.

El polimetilmetacrilato (PMMA) (**Figura 3. 1**) ha sido objeto de numerosos estudios debido a su amplio uso como sustituto del vidrio, consecuencia de su extraordinaria transparencia y su gran resistencia a los agentes atmosféricos y al rayado. También es ampliamente empleado en aplicaciones biomédicas. Así por ejemplo, la resina de polimetilmetacrilato se emplea en la fabricación de prótesis óseas y dentales, lentes intraoculares e instrumentación quirúrgica.



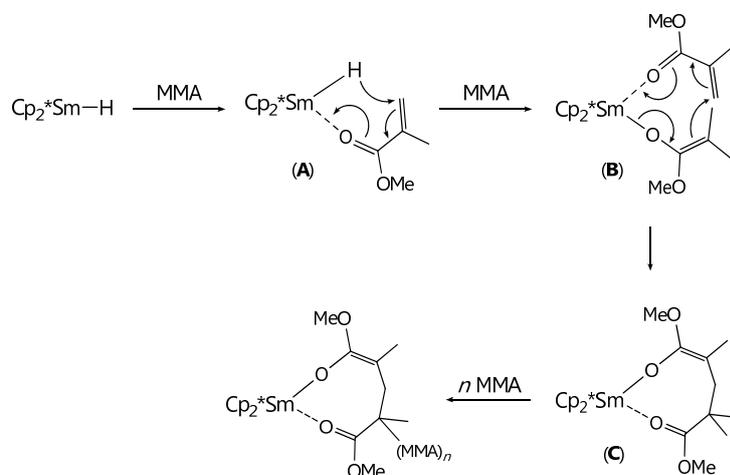
**Figura 3. 1:** Polimerización de metilmetacrilato (MMA).

La polimerización de metilmetacrilato puede transcurrir a través de tres tipos de procesos catalíticos: radicalico,<sup>[4]</sup> aniónico<sup>[5]</sup> y por coordinación.<sup>[6]</sup> La implicación de compuestos metálicos en el proceso de polimerización permite un mayor control del mismo, lo que tiene una gran influencia sobre aspectos importantes del polímero como son el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y su estereoquímica.

Los complejos organometálicos de los primeros grupos de transición inician el crecimiento de la cadena polimérica por la coordinación del monómero a su centro metálico. Para este tipo de polimerización se han propuesto dos mecanismos, uno monometálico

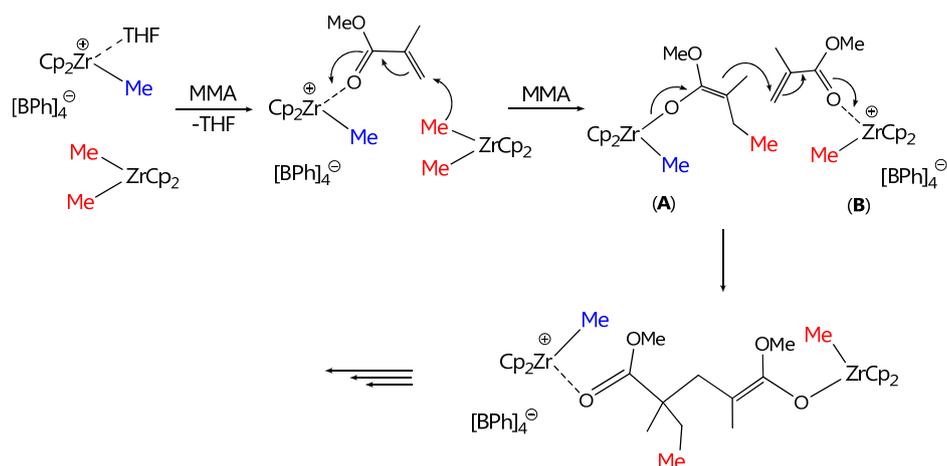
y otro bimetálico. Ambos tienen en común que la especie propagadora de la cadena es un derivado metal-enolato,<sup>[7]</sup> que ataca a una molécula de acrilato activada por coordinación, a través del oxígeno carbonílico, a un centro metálico altamente electrofílico.

Yasuda y colaboradores descubrieron que complejos bisciclopentadienilo neutros de samario (III), tal como el hidruro dímico  $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2\text{H}]_2$ , se comportaban como catalizadores vivos en la generación de polimetilmetacrilato predominantemente sindiotáctico. A la vista de este resultado, propusieron para este proceso un mecanismo de tipo monometálico en el que el complejo de samario juega el doble papel de iniciador (soporta el ligando enolato iniciador del proceso) y catalizador (activador del monómero) (**Esquema 3. 1**).<sup>[8]</sup> El proceso se inicia con la coordinación del monómero al centro metálico a través del átomo de oxígeno carbonílico (**A**), seguido del ataque nucleofílico intramolecular del hidruro al grupo  $\text{CH}_2$  del monómero coordinado (activado), generándose la especie intermedia metal-enolato (**B**). Posteriormente, se produce la adición intramolecular conjugada (tipo Michael) del enolato a una segunda molécula de MMA coordinada a samario, dando lugar a un intermedio enolato cíclico de ocho eslabones (**C**). La propagación de la cadena transcurre mediante sucesivas etapas de coordinación y adición a través del complejo enolato-éster **C**.



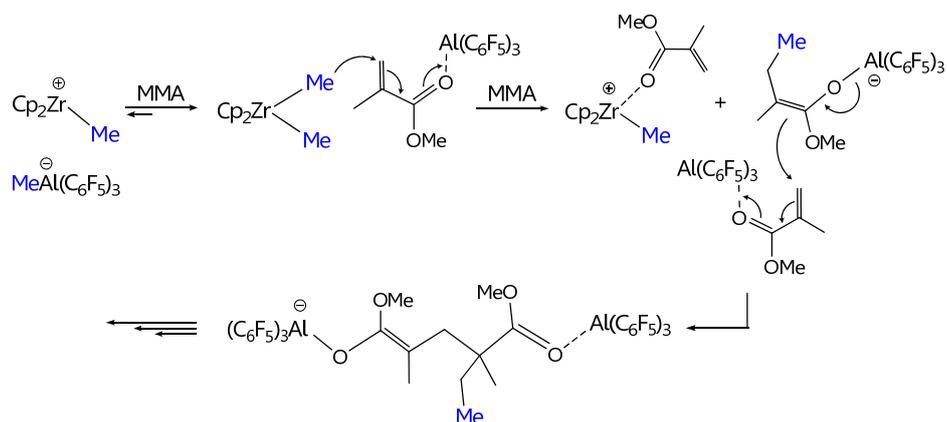
**Esquema 3. 1:** Mecanismo monometálico mediante un complejo samaroceno.

Simultáneamente, Collins y colaboradores documentaron un mecanismo de tipo bimetálico para la polimerización de MMA con derivados metalloceno de circonio (**Esquema 3. 2**).<sup>[9-10]</sup> Estos autores emplearon un sistema de dos componentes constituido por el complejo catiónico  $[\text{ZrCp}_2\text{Me}(\text{THF})]^+[\text{BPh}_4]^-$  como catalizador y el derivado dimetilo neutro  $\text{ZrCp}_2\text{Me}_2$  como iniciador, logrando alta conversión de MMA y obteniendo PMMA sindiotáctico de elevado peso molecular y estrecha polidispersidad. Los complejos catiónicos que se emplean como catalizadores en este tipo de procesos, son especies sintetizadas previamente por reacción entre un complejo metálico neutro (precatalizador) y un derivado tipo alquilo, arilo o hidruro generalmente de un metal del grupo 13 (cocatalizador). El mecanismo propuesto comienza con la coordinación de una molécula de MMA al centro catiónico, seguida del ataque nucleofílico intermolecular de uno de los grupos metilo del derivado neutro al monómero coordinado para generar la especie metal-enolato (**A**) junto con una nueva especie catiónica metilcirconoceno (**B**). El crecimiento de la cadena del polímero continua mediante sucesivas etapas de coordinación del monómero al complejo catiónico y adición intermolecular del ligando enolato al doble enlace terminal del monómero coordinado, interconvirtiéndose las especies catiónica y neutra. Esta propuesta de mecanismo bimolecular está avalada por los resultados obtenidos con el complejo dinuclear  $[\{\text{ZrCp}_2(\text{OC}(\text{O}^t\text{Bu})=\text{CMe}_2)\}_2(\mu\text{-O})]$ .<sup>[11]</sup> No obstante, aunque este mecanismo bimetálico es el más eficaz para sistemas metalloceno de metales del grupo 4, varios autores han observado cómo la tacticidad del PMMA obtenido con sistemas bisciclopentadienilo puenteados (derivados *ansa*), es muy sensible a la estructura del metalloceno empleado,<sup>[12-13]</sup> lo que se ha explicado admitiendo un mecanismo unimolecular de control de sitio, análogo al descrito por Yasuda para los derivados metalloceno de lantánidos.



**Esquema 3. 2:** Mecanismo bimetalico activado con derivados de boro.

Posteriormente, Bolig y Chen descubrieron que la naturaleza del cocatalizador influye determinadamente en el mecanismo del proceso. Así, cuando se emplea  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  la tacticidad del PMMA obtenido es muy sensible a la estructura del circonoceno empleado como precatalizador, de acuerdo con un mecanismo de control de sitio, mientras que con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , la estereoquímica del proceso de polimerización es independiente de la naturaleza del metaloceno, sugiriendo que viene determinada por un mecanismo de control de final de cadena que conduce a PMMA mayoritariamente sindiotáctico.<sup>[14-15]</sup> El origen de tal diferencia radica en el distinto mecanismo que sigue el proceso en función de la naturaleza del cocatalizador empleado. En el caso del derivado de boro, se trata de un mecanismo unimolecular en el que el crecimiento de la cadena se produce sobre el complejo enolato de circonio, sin embargo, con el derivado de aluminio, el mecanismo es bimolecular, en el proceso de propagación están involucrados intermedios enolato de aluminio, la cadena del polímero crece sobre en centro aniónico de aluminio, participando únicamente el complejo de circonio como iniciador (Esquema 3. 3).<sup>[15]</sup>



Esquema 3. 3: Mecanismo bimolecular activado con  $Al(C_6F_5)_3$ .

### 3.1.2. Polimerización de ésteres cíclicos.

En la actualidad, existe una creciente demanda en el desarrollo de materiales biodegradables que resulten menos agresivos con el medio ambiente que los plásticos convencionales, encaminados a disminuir las cantidades de residuos plásticos.<sup>[16-18]</sup> Por otro lado, los biopolímeros representan una alternativa sostenible a las poliolefinas, ya que en muchos casos, los monómeros de los que proceden provienen de fuentes naturales renovables.<sup>[3,19-21]</sup> Estos biopolímeros no sólo representan una alternativa perfectamente viable a las poliolefinas en ámbitos como la agricultura, la microelectrónica, el embalaje, etc.,<sup>[3,22-23]</sup> sino que al tratarse mayoritariamente de polímeros biocompatibles, resultan materiales claves para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas tales como suturas, aparatos dentales, implantes ortopédicos, sistemas de liberación controlada de fármacos, etc.<sup>[17,24]</sup>

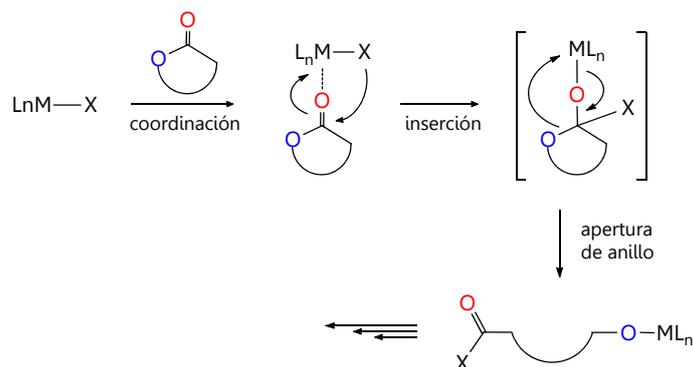
Entre los materiales biodegradables más ampliamente utilizados se encuentran los polímeros obtenidos a partir de ésteres cíclicos, como la lactida (LA) y la  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) (Figura 3. 2).



**Figura 3. 2:** Ésteres cíclicos comúnmente empleados en la polimerización.

La polimerización por apertura de anillo (ROP) de ésteres cíclicos puede transcurrir a través de cuatro tipos de procesos catalíticos: aniónico, catiónico, por activación de monómero y por coordinación-inserción.<sup>[22,25-27]</sup>

El mecanismo por el que transcurre mayoritariamente la ROP de ésteres cíclicos empleando iniciadores metálicos es el denominado de coordinación-inserción, formulado en 1971 por Dittlich y Schuls,<sup>[28]</sup> y más tarde confirmado experimental<sup>[29]</sup> y teóricamente.<sup>[30]</sup> Se trata de un mecanismo de tres etapas que comienza con la coordinación del monómero a través del oxígeno carbonílico, al ser el más básico y nucleofílico de la molécula. A continuación, se produce la inserción del monómero en el enlace metal-X por ataque nucleofílico del grupo iniciador (X) al carbono carbonílico, y por último, tiene lugar la apertura del anillo, vía ruptura del enlace oxígeno-acilo (**Esquema 3. 4**).<sup>[23,31-32]</sup>



**Esquema 3. 4:** Mecanismo propuesto para ROP de ésteres cíclicos.

De acuerdo con este mecanismo, los sustituyentes unidos directamente al centro metálico son los responsables de la ruptura del enlace oxígeno-acilo (OC-O). Por lo tanto, para generar la especie

activa responsable del proceso, no es necesaria la presencia de un cocatalizador como sucede en otros procesos de polimerización. En este sentido, los grupos iniciadores coordinados al centro metálico más efectivos y por tanto los más estudiados, son los grupos alcoxo aunque también existen numerosos estudios con ligandos amido, alquilo o cloro.<sup>[33-36]</sup>

### *3.1.3. Objetivos.*

A la vista de los antecedentes bibliográficos presentados y después de haber sintetizado y caracterizado los complejos cloro descritos en el capítulo anterior, nos propusimos la síntesis de los correspondientes derivados alquilo y derivados amido y alcoxo, dado la relevancia que estos complejos han demostrado tener en procesos de polimerización de olefinas funcionalizadas y de monómeros polares, respectivamente.

En este capítulo, se describen los estudios realizados en la síntesis y caracterización de estos derivados. Posteriormente, se estudia el comportamiento catalítico que presentan dichos complejos en procesos de polimerización de metilmetacrilato y  $\epsilon$ -caprolactona, empleando en cada caso el derivado más adecuado. La caracterización de los polímeros obtenidos se realizará convenientemente.

## **3.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ALQUILO.**

El método más empleado para la preparación de complejos alquilo consiste en la reacción de metátesis de los correspondientes derivados halo con agentes alquilantes adecuados, como organolitios, reactivos de Grignard o magnesianos.<sup>[37-43]</sup>

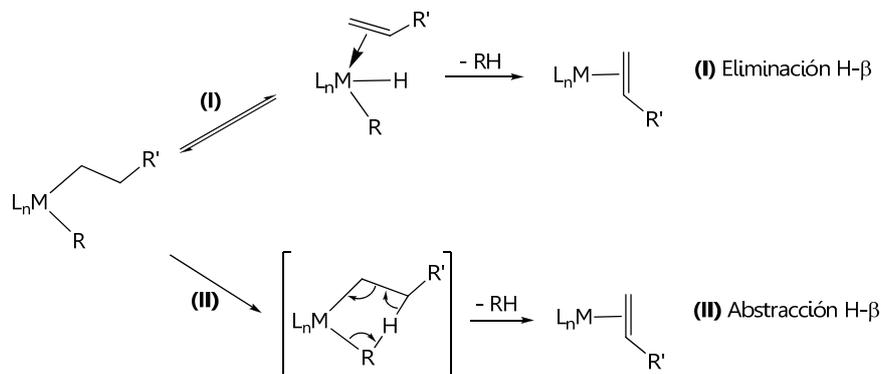
El grado de sustitución del derivado halo dependerá de la capacidad alquilante del agente utilizado, de acuerdo con el siguiente orden de reactividad:  $\text{LiR} > \text{MgR}_2 > \text{AlR}_3 > \text{ZnR}_2$  (R = alquilo). Para obtener derivados alquilo parcialmente sustituidos<sup>[44-45]</sup> es aconsejable el uso de agentes alquilantes suaves, como son los derivados de cinc o aluminio. La reacción con LiR suele conducir a la alquilación total,<sup>[46]</sup>

aunque el uso de derivados de metales alcalinos no es aconsejable debido a su poder reductor.

Para una elección adecuada del agente alquilante también hay que tener en cuenta la naturaleza de los ligandos auxiliares presentes en el complejo. En compuestos con ligandos amido o amino, el enlace M-N es un centro susceptible de ataque por el agente alquilante. El tratamiento de complejos que presentan enlaces metal-amido con  $\text{AlMe}_3$  ha resultado ser un método eficaz para la preparación de derivados alquilo por sustitución de dichos ligandos amido.<sup>[47-48]</sup> Dependiendo de las condiciones de reacción, este proceso podría competir con las reacciones de alquilación de enlaces metal-halógeno.

Un aspecto importante a tener en cuenta cuando se trata de sintetizar derivados alquilo de metales de transición, es la presencia de hidrógenos en posición  $\beta$ . Uno de los mecanismos más habituales de descomposición de los derivados alquilo metálicos son los procesos de eliminación- $\beta$  y, aunque menos común, procesos de abstracción- $\beta$ .<sup>[49]</sup>

Conviene diferenciar entre los procesos de eliminación- $\beta$  y abstracción- $\beta$ .<sup>[50-51]</sup> El término eliminación (I, **Esquema 3. 5**) se refiere a la sustracción de un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo unido al átomo metálico en posición  $\beta$ , directamente por parte del metal, dando lugar a la formación inicial de un intermedio hidruro-olefina, el cual posteriormente puede evolucionar con pérdida de alcano y reducción del centro metálico. En cambio, un proceso de abstracción- $\beta$  (II, **Esquema 3. 5**) implica la transferencia directa del átomo de hidrógeno en posición  $\beta$  a un segundo grupo alquilo coordinado al centro metálico y la consiguiente eliminación de alcano. Ambos procesos conducen a la formación del complejo reducido metal-olefina,  $\text{L}_n\text{M}(\text{alqueno})$ . Estas especies ocasionalmente pueden ser atrapadas por coordinación de diferentes ligandos, pero son generalmente, altamente inestables respecto a la pérdida de la olefina,<sup>[49,52-53]</sup> dando lugar a distintos tipos de derivados de descomposición.



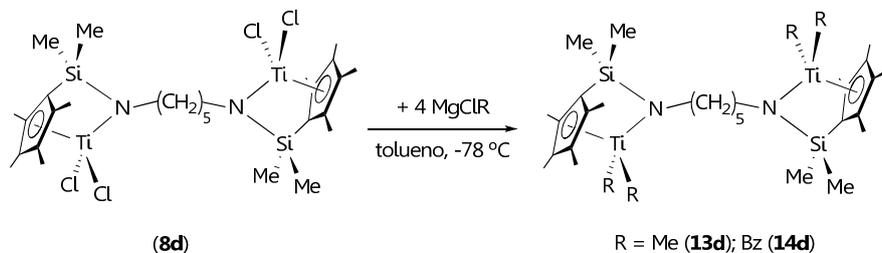
**Esquema 3. 5:** Procesos de descomposición de complejos alquilo con hidrógenos en posición  $\beta$ .

No obstante, se encuentran descritos en la bibliografía numerosos complejos ciclopentadienil-amido dialquilo, que a pesar de poseer hidrógenos- $\beta$ , son derivados razonablemente estables.<sup>[54]</sup> Dicha estabilización se produce por la presencia de ligandos con capacidad dadora  $\pi$ , tales como OMe y NMe<sub>2</sub>, que aumentan la densidad electrónica del centro metálico bloqueando los orbitales LUMO.

A continuación se describe la preparación de los derivados metilo y bencilo, a partir de algunos de los compuestos cloro descritos en el capítulo anterior.

*3.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_{5/2}\}R_2]_2$  ( $R = Me$ , **13d**;  $Bz$ , **14d**).*

Las reacciones de alquilación de los complejos ciclopentadienil-silil-amido dinucleares se realizaron con el derivado  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_{5/2}\}Cl_2]_2$  (**8d**), descrito en el capítulo 2, por ser el que se obtiene con mayor rendimiento y grado de pureza. La adición de cuatro equivalentes de  $MgClR$  ( $R = Me, Bz$ ) sobre una disolución del complejo **8d** en tolueno que se encuentra a  $-78$  °C, conduce a la formación de los derivados tetraalquilo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_{5/2}\}R_2]_2$  ( $R = Me$ , **13d**;  $Bz$ , **14d**) (**Esquema 3. 6**) que se aíslan, una vez eliminado el  $MgCl_2$  formado por filtración, como sólidos de color marrón y rojo, respectivamente, con buenos rendimientos.



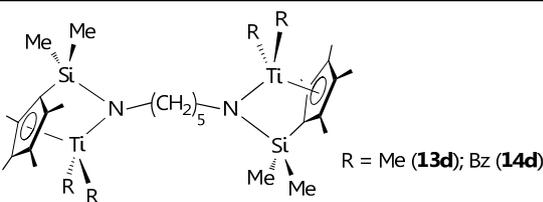
**Esquema 3. 6:** Síntesis de los derivados alquilo **13d** y **14d**.

De modo similar, se trató de introducir un segundo grupo ciclopentadienilo a cada uno de los centros metálicos. Sin embargo, todas las pruebas que se realizaron empleando como agentes alquilantes TICp o LiCp\* resultaron infructuosas, recuperándose el precursor **8d** sin alterar.

Los derivados **13d** y **14d** son complejos solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos de uso común. Son muy sensibles frente a la hidrólisis pero térmicamente estables, por lo que pueden ser almacenados en estado sólido bajo atmósfera inerte, preferentemente en ausencia de luz, durante largos periodos de tiempo.

La caracterización estructural se ha realizado mediante espectroscopia de RMN y análisis elemental. Los datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la **Tabla 3. 1**. El comportamiento espectroscópico de estos complejos corrobora la simetría  $C_{2h}$  de los mismos, confirmando que conservan las características estructurales del derivado cloro de partida **8d**. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  presentan una única señal para los grupos metilo unidos a silicio y dos señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo. Los protones de los grupos metileno de la cadena carbonada que conecta ambos fragmentos metálicos, aparecen como tres multipletes con una relación de integrales 4:4:2. Además, para el complejo **13d** aparece una señal a  $\delta$  0.53 correspondiente a los protones de los grupos metilo unidos a titanio y para el complejo **14d** dos dobletes a  $\delta$  2.18 y 2.25 para los protones diastereotópicos del grupo metileno de los ligandos bencilo y tres multipletes en torno a  $\delta$  7.00 para los protones del anillo fenilo,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Tabla 3. 1: Datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **13d** y **14d** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

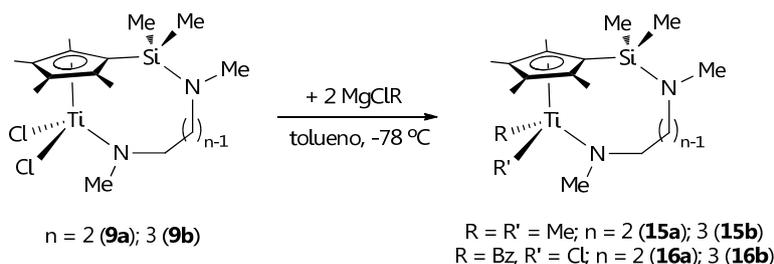
		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (13d)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (13d)</b>
TiMe <sub>2</sub>	0.41, (s, 12H)	50.0
SiMe <sub>2</sub>	0.52 (s, 12H)	3.4
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.58 (m, 2H)	25.6
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.84 (m, 4H)	35.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.90, 1.98 (s, 2 x 12H)	11.9, 15.1
TiNCH <sub>2</sub>	4.29 (m, 4H)	51.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		96.4, 128.1, 134.2
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (14d)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (14d)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.38 (s, 12H)	3,6
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.15 (m, 2H)	25.5
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.31 (m, 4H)	34.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.73, 1.84 (s, 2 x 12H)	11.4, 14.8
CH <sub>2</sub> Ph	2.18, 2.25 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 2 x 4H)	80.0
TiNCH <sub>2</sub>	3.76 (m, 4H)	53.6
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		97.5, 129.3, 135.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.96, 6.98, 7.23 (m, 20H)	122.0, 126.9, 128.5, 149.3

Los valores de la constante de acoplamiento geminal ( $^2J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz) para los protones metilideno de los ligandos bencilo y el desplazamiento a campo bajo del  $C_{ipso}$  de los grupos fenilo ( $\delta$  149.3), avalan una disposición  $\eta^1$  para los grupos bencilo en disolución.<sup>[55-57]</sup>

Los datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  indican claramente que se mantiene la estructura forzada del derivado cloro precursor (**8d**). En ambos casos, la resonancia correspondiente al átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo unido a silicio aparece a campo más alto ( $\delta < 100$ ) que en el complejo **8d**.

3.2.2. *Formación y caracterización estructural de los complejos*  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}RR']$  ( $R = R' = Me$ ,  $n = 2$ , **15a**;  $n = 3$ , **15b**;  $R = Bz$ ,  $R' = Cl$ ,  $n = 2$ , **16a**;  $n = 3$ , **16b**;  $R = R' = Bz$ ,  $n = 2$ , **17a**;  $R = Bz$ ,  $R' = Me$ ,  $n = 2$ , **18a**;  $n = 3$ , **18b**).

El tratamiento de los complejos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}Cl_2]$  ( $n = 2$ , **9a**;  $3$ , **9b**) con dos equivalentes de  $MgClMe$ , en tolueno y a  $-78\text{ }^\circ C$ , conduce a la formación de los correspondientes derivados dimetilo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}Me_2]$  ( $n = 2$ , **15a**;  $3$ , **15b**) (Esquema 3. 7), que se aíslan como sólidos de color amarillo con elevados rendimientos.



**Esquema 3. 7:** Reacción de  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}Cl_2]$  con agentes alquilantes.

Cuando se trata de preparar los derivados dibencilo siguiendo el mismo procedimiento sintético, es decir, mediante la reacción de los complejos **9a** y **9b** con dos equivalentes de  $MgClBz$ , en lugar de formarse los compuestos dibencilo, se obtienen los derivados bencilcloro  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}BzCl]$  ( $n = 2$ , **16a**;  $3$ , **16b**) que se aíslan como sólidos de color rojo con buenos rendimientos (Esquema 3. 7). Tan sólo, cuando se fuerzan las condiciones de reacción, aumentando la temperatura y la proporción molar del agente alquilante, se detecta, por espectroscopia de RMN de  $^1H$ , junto con la especie monobencilada **16a**, la formación del derivado dibencilo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-\kappa NMe\}Bz_2]$  (**17a**) en pequeña proporción. No obstante, todos los intentos realizados para aislar dicho derivado como producto puro resultaron infructuosos.

Sin embargo, cuando se adiciona un equivalente de MgClMe sobre una disolución de los derivados  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  ( $n = 2$ , **16a**;  $3$ , **16b**), en tolueno y a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa la sustitución del segundo átomo de cloro, obteniéndose con rendimientos superiores al 60%, los correspondientes derivados bencilmetilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzMe}]$  ( $n = 2$ , **18a**;  $3$ , **18b**) como sólidos aceitosos de color marrón (**Esquema 3. 8**). De este comportamiento se deduce que, la dificultad para sintetizar los derivados dibencilo es de naturaleza esencialmente estérica. Una vez introducido el primer grupo bencilo, el gran tamaño de éste dificulta la aproximación del segundo equivalente de magnesiano al átomo de titanio, impidiendo la incorporación de un segundo grupo bencilo.

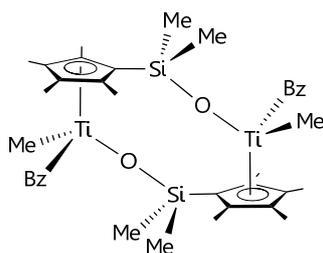


**Esquema 3. 8:** Reacción de formación de los complejos **18a** y **18b**.

Los complejos **15**, **16** y **18** son muy solubles en los disolventes alifáticos más comunes como hexano y pentano, y extremadamente sensibles frente a la humedad ambiental. Muestra de esta inestabilidad es la formación del oxocomplejo dinuclear de titanio  $[\text{Ti}\{\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{O}\}\text{BzMe}]_2$  (**19**) (**Esquema 3. 9**), que se obtiene como un sólido cristalino de color rojo, cuando una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzMe}]$  (**18b**) en tolueno/hexano, se deja cristalizando a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  durante quince días.

El complejo **19** es isomorfo con los derivados  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{O}\}\text{Cl}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), los cuales se forman partir de especies intermedias de tipo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2(\text{OH})\}\text{Cl}_2(\text{OH})]$ .<sup>[44,58]</sup> Por analogía, podemos considerar que como consecuencia de la hidrólisis de los enlaces Ti-N y Si-N en el derivado bencilmetilo **18b**, se formará un intermedio de este tipo,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2(\text{OH})\}\text{BzMe}(\text{OH})]$ , el cual, mediante una

reacción de condensación intermolecular, dará lugar al derivado dinuclear  $[\text{Ti}\{\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{O}\}\text{BzMe}]_2$  (**19**).



*Esquema 3. 9: Oxocomplejo de titanio 19.*

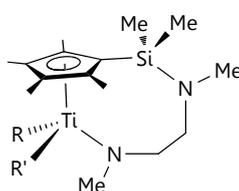
Aunque el estudio por difracción de rayos-X de la estructura cristalina del complejo **19** se comentará detalladamente en el apartado 3.2.4., cabe señalar que su formación implica la hidrólisis selectiva de los enlaces Ti-N y Si-N. Es importante destacar este comportamiento ya que en la esfera de coordinación del átomo de titanio se encuentran enlaces Ti-Me y Ti-Bz, en principio, más fácil de hidrolizarse.

Todos los complejos alquilo descritos han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  y análisis elemental, excepto el complejo **17a**, que sólo pudo ser identificado por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$ . En la **Tabla 3. 2** y **Tabla 3. 3** se recogen los datos espectroscópicos para estos complejos.

Mientras que el comportamiento espectroscópico de los complejos dimetilo y dibencilo es paralelo con el que exhiben las especies dicloro precursoras, es decir, son especies con simetría  $C_s$ , en los derivados bencilcloro y bencilmetilo, como cabía esperar, este comportamiento está de acuerdo con especies quirales de simetría  $C_1$ . Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **15a**, **15b** y **17a** presentan una única señal para los grupos metilo unidos a silicio, dos señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y un multiplete para cada pareja de protones metilénicos de la cadena. Además, se observan dos señales para cada uno de los grupos metilo unidos a nitrógeno y las resonancias propias de los grupos alquilo unidos a titanio, un singlete para los grupos metilo en el caso de los derivados **15** y dos dobletes a  $\delta$

2.03 y 2.22 y tres multipletes en la zona de los protones aromáticos ( $\delta$  6.91-7.24), para los ligandos bencilo del complejo **17a**.

**Tabla 3. 2:** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **15a**, **16a**, **17a** y **18a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

		
<p>R = R' = Me (<b>15a</b>)                      R = Bz, R' = Cl (<b>16a</b>)                      R = R' = Bz (<b>17a</b>)                      R = Bz, R' = Me (<b>18a</b>)</p>		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (15a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (15a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.25 (s, 6H)	1.1
TiMe <sub>2</sub>	0.56 (s, 6H)	52.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.86, 1.98 (s, 2 x 6H)	11.5, 14.4
SiNMe	2.41 (s, 3H)	37.2
SiNCH <sub>2</sub>	2.65 (m, 2H)	50.1
TiNMe	3.03 (s, 3H)	39.4
TiNCH <sub>2</sub>	3.46 (m, 2H)	56.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		112.0, 125.9, 127.3, 129.6
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (16a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (16a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.20, 0.22 (s, 2 x 3H)	0.6, 1.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.83, 1.91, 2.02, 2.08 (s, 4 x 3H)	11.4, 12.7, 14.5, 15.6
CH <sub>2</sub> Ph	2.06, 2.38 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, 2 x 1H)	80.1
SiNMe	2.36 (s, 3H)	38.0
SiNCH <sub>2</sub>	2.45, 2.67 (m, 2 x 1H)	50.5
TiNCH <sub>2</sub>	2.72, 3.61 (m, 2 x 1H)	60.3
TiNMe	3.13 (s, 3H)	43.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		117.4, 128.7, 130.0, 131.6, 133.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.92, 7.20, 7.26 (m, 5H)	121.8, 127.5, 127.7, 150.8
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (17a)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	0.18 (s, 6H)	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.82, 1.94 (s, 2 x 6H)	
CH <sub>2</sub> Ph	2.03, 2.22 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 2 x 2H)	
SiNMe	2.31 (s, 3H)	

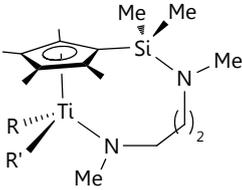
SiNCH <sub>2</sub>	2.49 (m, 2H)	
TiNMe	2.87 (s, 3H)	
TiNCH <sub>2</sub>	3.01 (m, 2H)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.91, 7.20, 7.24 (m, 10H)	
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (18a)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (18a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.20, 0.22 (s, 2 x 3H)	0.9, 1.1
TiMe	0.51 (s, 3H)	60.6
CH <sub>2</sub> Ph	1.77, 2.04 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.9 Hz, 2 x 1H)	77.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.79, 1.86, 1.93, 1.98 (s, 4 x 3H)	11.4, 11.8, 14.3, 14.4
SiNMe	2.36 (s, 3H)	37.5
SiNCH <sub>2</sub>	2.52, 2.67 (m, 2 x 1H)	50.1
TiNMe	2.91 (s, 3H)	39.6
TiNCH <sub>2</sub>	2.98, 3.42 (m, 2 x 1H)	56.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		121.2, 126.0, 126.7, 127.8, 130.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.95, 7.08, 7.27 (m, 5H)	126.7, 128.4, 128.6, 151.3
	<b>RMN-<sup>29</sup>Si</b>	<b>RMN-<sup>15</sup>N (SiN / TiN)</b>
	-6.0 (15a) -5.2 (16a) -5.8 (17a/18a)	12.3/223.5 (15a) 11.4/274.8 (16a)

En los complejos **16** y **18**, la presencia de dos grupos diferentes, Bz/Cl o Bz/Me, coordinados al centro metálico provoca que el átomo de titanio sea un centro estereogénico y, como consecuencia, que los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y los unidos a silicio no sean equivalentes y que los protones de los grupos metileno de la cadena sean diastereotópicos. Además, aparecen dos señales para los grupos metilo unidos a nitrógeno y dos dobletes correspondientes a un sistema de espín AB y tres multipletes en el intervalo 6.92-7.28 ppm para los protones del grupo bencilo unido a titanio. Para los complejos bencilmetilo **18a** y **18b**, se observa la señal correspondiente a los protones del grupo metilo unido a titanio alrededor de  $\delta$  0.50. El resto de datos espectroscópicos de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N avalan la disposición estructural propuesta para estos complejos.

Igual que en los casos anteriores, el valor de la constante de acoplamiento de los protones bencilícos (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 10.9 Hz) y el desplazamiento químico del carbono-*ipso* del grupo fenilo ( $\delta > 150$ ),

confirman que los ligandos bencilo no muestran distorsión benzoalílica.<sup>[55-57]</sup>

**Tabla 3. 3:** Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N (δ en ppm) para los complejos **15b**, **16b** y **18b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

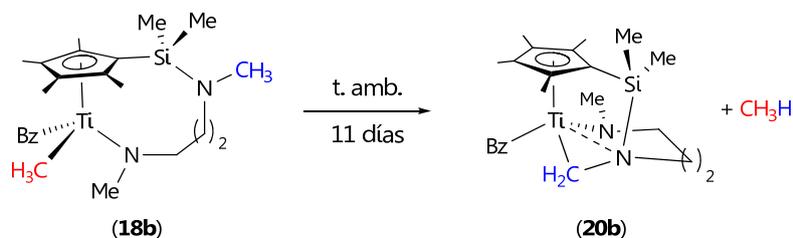
		
<p>R = R' = Me (<b>15b</b>)                      R = Bz, R' = Cl (<b>16b</b>)                      R = Bz, R' = Me (<b>18b</b>)</p>		
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H ( <b>15b</b> )	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} ( <b>15b</b> )
SiMe <sub>2</sub>	0.24 (s, 6H)	1.2
TiMe <sub>2</sub>	0.42 (s, 6H)	51.2
CH <sub>2</sub>	1.35 (m, 2H)	23.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.94, 1.99 (s, 2 x 6H)	12.2, 14.8
SiNMe	2.31 (s, 3H)	33.7
SiNCH <sub>2</sub>	2.53 (m, 2H)	45.2
TiNCH <sub>2</sub>	3.43 (m, 2H)	53.9
TiNMe	3.79 (s, 3H)	39.6
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		116.5, 127.4, 129.8
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H ( <b>16b</b> )	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} ( <b>16b</b> )
SiMe <sub>2</sub>	0.17, 0.23 (s, 2 x 3H)	0.9, 1.3
CH <sub>2</sub>	1.21 (m, 2H)	24.1
CH <sub>2</sub> Ph	1.70, 2.52 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.9 Hz, 2 x 1H)	79.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.90, 1.94, 2.02, 2.11 (s, 4 x 3H)	12.3, 13.1, 14.9, 15.8
SiNMe	2.28 (s, 3H)	33.7
SiNCH <sub>2</sub>	2.50, 2.64 (m, 2 x 1H)	45.2
TiNCH <sub>2</sub>	3.20, 3.46 (m, 2 x 1H)	56.5
TiNMe	3.26 (s, 3H)	42.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		119.8, 126.0, 128.6, 130.6, 132.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.92, 7.18, 7.26 (m, 5H)	121.8, 127.5, 127.9, 150.7
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H ( <b>18b</b> )	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} ( <b>18b</b> )
SiMe <sub>2</sub>	0.20, 0.21 (s, 2 x 3H)	1.8, 2.3
TiMe	0.50 (s, 3H)	61.6

<b>CH<sub>2</sub></b>	1.33 (m, 2H)	24.6
<b>CH<sub>2</sub>Ph</b>	1.33, 2.04 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.9 Hz, 2 x 1H)	77.1
<b>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub></b>	1.87, 1.91, 1.94, 1.95 (s, 4 x 3H)	12.9, 13.1, 15.4, 15.9
<b>SiNMe</b>	2.29 (s, 3H)	34.7
<b>SiNCH<sub>2</sub></b>	2.46, 2.58 (m, 2 x 1H)	46.1
<b>TiNCH<sub>2</sub></b>	3.11, 3.34 (m, 2 x 1H)	53.3
<b>TiNMe</b>	3.24 (s, 3H)	41.1
<b>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub></b>		119.8, 125.9, 128.2, 129.0, 131.7
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	6.96, 7.00, 7.28 (m, 5H)	121.9, 127.5, 128.8, 152.7
<b>RMN-<sup>29</sup>Si</b>		<b>RMN-<sup>15</sup>N (SiN/TiN)</b>
-3.5 ( <b>15b/16b</b> )	-3.6 ( <b>18b</b> )	6.8/245.3 ( <b>15b</b> ) 4.8/288.7 ( <b>16b</b> ) 7.3/253.6 ( <b>18b</b> )

La estabilidad térmica de los derivados ciclopentadienilo descritos en este capítulo depende tanto de su disposición estructural, con o sin estructura forzada, como de la naturaleza de los sustituyentes unidos a titanio, alquilo o cloro. Así, mientras que los complejos con estructura forzada son estables en disolución y a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo, los que presentan una estructura no forzada, experimentan procesos de activación de enlaces C-H de gran interés, que se tratarán con mayor detenimiento en el siguiente apartado.

*3.2.3. Formación y caracterización estructural de los complejos [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-κNMe}R] (R = Bz, **20b**; Me, **21b**; Ph, **22b**).*

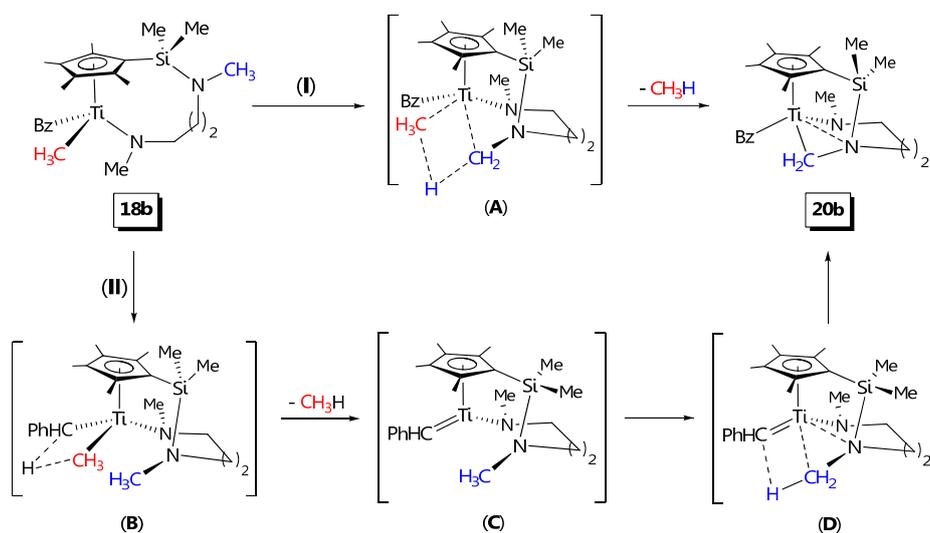
Uno de los derivados ciclopentadienil-amido alquilado de estructura no forzada térmicamente inestable es el complejo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-κNMe}BzMe] (**18b**). Aunque se aísla puro como un sólido de aspecto aceitoso y color marrón, este complejo evoluciona lentamente a temperatura ambiente liberando metano y dando lugar específicamente al derivado [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-κNMe}Bz] (**20b**) (Esquema 3. 10), que se aísla como un aceite de color rojo en alto rendimiento.



**Esquema 3. 10:** Formación de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Bz}]$ .

La formación de este nuevo complejo implica la activación selectiva de uno de los enlaces C-H del grupo metilo unido al átomo de nitrógeno “SiNMe”, y la consiguiente eliminación del grupo metilo enlazado a titanio con desprendimiento de metano, como se confirma por RMN. La activación de dicho enlace sorprende por lo alejado que este grupo metilo se encuentra, en principio, respecto al átomo de titanio, ya que, para que produzca la transferencia del átomo de hidrógeno, parece razonable suponer que de algún modo, ese grupo metilo se debe aproximar al átomo de titanio. Además, en el complejo existe otro grupo metilo inicialmente más próximo a titanio, el que se encuentra sobre el nitrógeno amido en posición-β, que en ningún caso se ve afectado.

Los dos caminos más probables a través de los cuales podría transcurrir la formación del complejo **20b** se representan en el **Esquema 3. 11**. El primer camino (I) implica la abstracción directa de uno de los hidrógenos del grupo metilo “SiNMe” a través de un estado de transición de cuatro centros (A). El segundo proceso (II) consta de dos pasos, en primer lugar la abstracción-α de uno de los hidrógenos metilénicos del grupo bencilo (B), con formación de un intermedio bencilideno (C) y liberación de una molécula de metano, y posteriormente, la adición de un enlace C-H del grupo metilo “SiNMe” al doble enlace “Ti=CHPh”, a través de un metalaciclo de cuatro centros (D), que evolucionará hacia la formación del complejo final.<sup>[59-61]</sup>



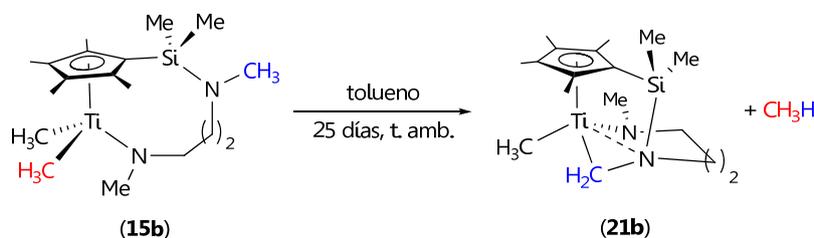
**Esquema 3. 11:** Posibles caminos de formación del complejo 20b.

La eliminación selectiva de metano, ya que la formación de tolueno no ha sido observada mediante espectroscopia de RMN, se debe atribuir a factores estéricos y electrónicos que favorecen la eliminación del grupo metilo frente a la del grupo bencilo.<sup>[62-63]</sup>

Aunque no disponemos de estudios cinético-mecanísticos que permitan establecer rigurosamente por cuál de los caminos de reacción mencionados transcurre el proceso, parece lógico pensar que sea a través del segundo (II), ya que en éste, se forma un intermedio bencilideno (C) en el que el átomo de titanio se encuentra coordinativamente muy insaturado (tricoordinado), lo que favorecería la coordinación del nitrógeno amino a titanio y por tanto, la aproximación del grupo metilo que va a sufrir la activación del enlace C-H. De otro modo, es difícil justificar la aproximación del grupo metilo del fragmento "SiNMe" al grupo metilo unido a titanio, imprescindible para formar el intermedio (A), propuesto en el primer camino (I).

La formación de especies bencilideno de esta naturaleza (C) ha sido detectada por métodos espectroscópicos en reacciones similares.<sup>[59-60]</sup>

El derivado análogo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15b**) es térmicamente estable en estado sólido aunque, en disolución experimenta un proceso de evolución similar al descrito para el compuesto **18b**. Así, cuando una disolución de **15b** en tolueno se mantiene durante veinticinco días a temperatura ambiente, dentro de la caja seca, se observa la formación del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}]$  (**21b**) (Esquema 3. 12).



*Esquema 3. 12: Evolución del complejo 15b.*

La mayor dificultad con la que transcurre el proceso de transformación del derivado dimetilo **15b**, con respecto a la del complejo bencilmetilo **18b**, indica que la naturaleza del segundo grupo alquilo coordinado a titanio, influye de forma notable en el proceso. Esta observación nos permite, de nuevo, proponer la participación activa de dicho grupo en el proceso de transformación tal y como sucede en el camino (II) sugerido (Esquema 3. 11), ya que de otro modo, cabría esperar que el proceso fuese incluso más favorable y rápido en el caso del complejo **15b**, al mostrar en la esfera de coordinación dos buenos grupos salientes como son los ligandos metilo.

Los complejos similares con cadena más corta  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{RMe}]$  (R = Me, **15a**; Bz, **18a**) son térmicamente más estables y evolucionan sólo en disolución y a temperaturas superiores a 50 °C. En estos casos también se observa la evolución de metano, sin embargo, la transformación no es limpia y conduce a mezclas de compuestos metálicos difíciles de identificar, ya sea porque, en tales condiciones, el proceso no es selectivo o bien

porque una vez formadas las correspondientes especies de evolución, éstas no son estables y se transforman, a su vez, en otros derivados.

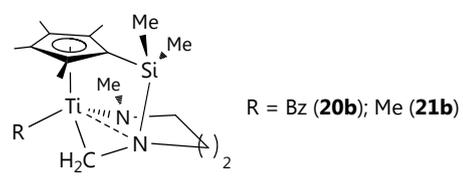
De acuerdo con el mecanismo sugerido para explicar la formación de los derivados **20b** y **21b** (Esquema 3. 11) y con la estructura propuesta para los mismos, es razonable pensar que la longitud de la cadena carbonada juega un papel destacado tanto en el transcurso del proceso de activación como en la estabilidad del compuesto final. Así, cuanto mayor es la longitud, la aproximación del grupo metilo del fragmento "SiNMe" al centro metálico está menos impedida, facilitando el proceso de activación. Por otro lado, una vez formado el complejo de activación, una mayor longitud de cadena hace que disminuya la tensión de enlace en el sistema tricíclico, incrementando la estabilidad de este derivado.

La estructura de los complejos **20b** y **21b** se propone de acuerdo con el estudio estructural realizado mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ , cuyos datos espectroscópicos quedan recogidos en la **Tabla 3. 4**. El comportamiento espectroscópico en ambos casos, corrobora su simetría  $C_1$ , de acuerdo con las estructuras propuestas. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se observa la no equivalencia de los grupos metilo unidos a silicio y de los unidos al anillo ciclopentadienilo, con dos y cuatro señales respectivamente, y de los protones de cada grupo metileno de la cadena.

Las características espectroscópicas más relevantes son la desaparición de la señal asignada al grupo metilo del fragmento "SiNMe" presente en los compuestos **15b** y **18b**, y la aparición simultánea de dos dobletes correspondientes a un sistema de espín AB, asignados a los protones diastereotópicos del grupo metileno puente a titanio y nitrógeno, "Ti-CH<sub>2</sub>-N", en los compuestos **20b** y **21b**. Al mismo tiempo, desaparece la resonancia del grupo metilo unido a titanio y se observa la formación de metano (señal a  $\delta$  0.15). Por otro lado, la correlación observada en el experimento HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ , entre los protones del nuevo sistema de espín AB con el átomo de silicio, corrobora la proximidad de ese grupo CH<sub>2</sub> al átomo de silicio, lo que

despeja cualquier duda sobre la identidad del grupo metilo, "NMe", que experimenta el proceso de activación. Todos estos datos confirman la activación del enlace C-H del grupo metilo enlazado al nitrógeno amino y la formación del grupo metileno puente "Ti-CH<sub>2</sub>-NSi".

**Tabla 3. 4:** Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N (δ en ppm) para los complejos **20b** y **21b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

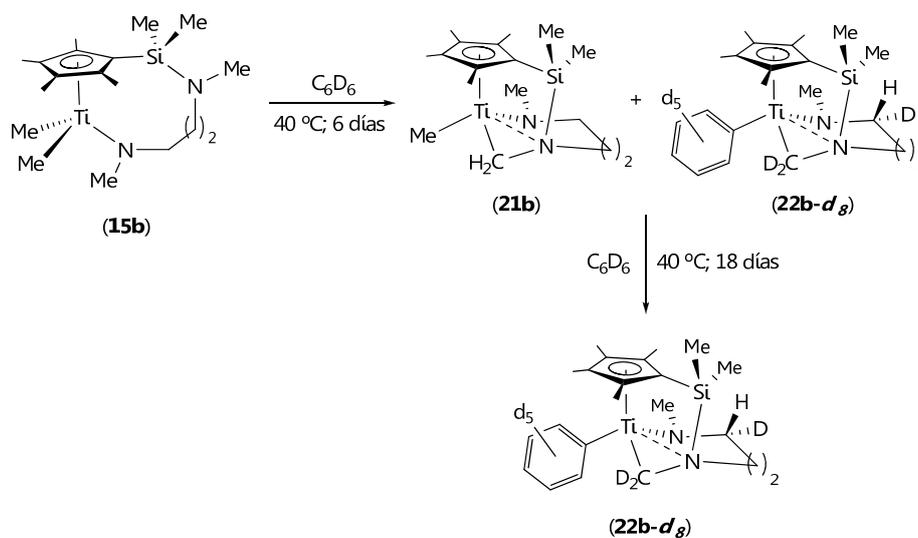
		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (20b)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (20b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.03, 0.17 (s, 2 x 3H)	-1.2, 0.1
CH <sub>2</sub>	1.10, 1.33 (m, 2 x 1H)	26.5
CH <sub>2</sub> Ph	1.54, 2.20 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2 x 1H)	63.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.69, 1.90, 1.95, 2.05 (s, 4 x 3H)	11.4, 12.2, 13.2, 15.0
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.73 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2H)	72.5
TiNCH <sub>2</sub>	2.30, 2.60 (m, 2 x 1H)	58.0
SiNCH <sub>2</sub>	2.61, 2.77 (m, 2 x 1H)	49.1
TiNMe	2.76 (s, 3H)	43.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		95.1, 118.5, 123.7, 124.5, 125.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.85 (d, 2H), 6.99 (t, 1H), 7.21 (t, 2H)	118.9, 125.0, 127.3, 155.0
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (21b)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (21b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.09, 0.31 (s, 2 x 3H)	-1.1, 0.6
TiMe	0.12 (s, 3H)	32.7
CH <sub>2</sub>	1.47, 2.16 (m, 2 x 1H)	28.5
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.68, 2.17 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 x 1H)	67.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.76, 1.92, 1.95, 2.18 (s, 4 x 3H)	11.6, 12.1, 13.2, 14.8
TiNCH <sub>2</sub>	2.65, 2.90 (m, 2 x 1H)	57.7
TiNMe	2.70 (s, 3H)	42.8
SiNCH <sub>2</sub>	2.97 (m, 2H)	50.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		95.7, 117.7, 124.0, 125.1, 125.6
<b>RMN-<sup>29</sup>Si</b>		<b>RMN-<sup>15</sup>N (SiN / TiN)</b>
-1.7 ( <b>20b</b> )	-0.6 ( <b>21b</b> )	12.2 / 223.2 ( <b>20b</b> )      5.9 / 215.1 ( <b>21b</b> )

En estos compuestos, el valor de la constante de acoplamiento geminal entre los protones metilénicos del sistema "Ti-CH<sub>2</sub>-N" (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, **20b**; 7.5 Hz, **21b**) es inferior al valor típico esperado para un sistema en el que el átomo de carbono presenta una hibridación ideal *sp*<sup>3</sup>, lo que parece avalar la disposición κ<sup>2</sup> propuesta del fragmento "κ<sup>2</sup>NCH<sub>2</sub>". La coordinación del átomo de nitrógeno amino al centro metálico fuerza la distorsión del entorno tetraédrico del átomo de carbono metilénico, provocando el cierre y la apertura, respectivamente, de los ángulos "TiCN" y "HCH" con respecto al valor ideal para una hibridación *sp*<sup>3</sup>. La apertura de este último reflejaría el incremento del carácter *sp*<sup>2</sup> del carbono metilénico y justificaría la disminución del valor de esta constante de acoplamiento, tal y como se observa en situaciones de enlace similares.<sup>[64]</sup>

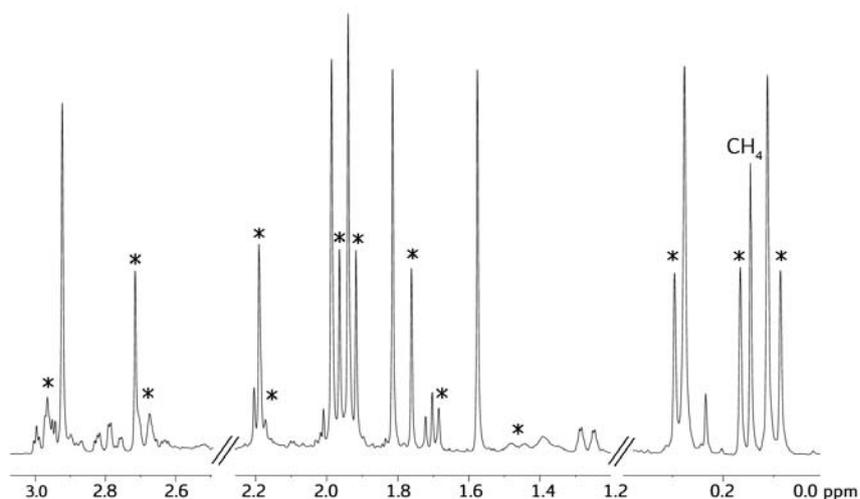
La señal correspondiente a los protones del grupo metilo del fragmento amido, "TiNMe", se desplaza a campo alto con respecto a los correspondientes compuestos dialquilo (Δδ 0.48, **20b**; 0.82, **21b**). Este comportamiento se explica en base a la gran tensión inferida en la estructura del compuesto por la formación del sistema tricíclico, lo que impide que el átomo de nitrógeno amido pueda adoptar una disposición triangular plana, dificultando, por lo tanto, la cesión del par de electrones solitario al átomo de titanio. Además, el sensible desplazamiento a campo bajo (Δδ ≈ 30) de la resonancia del nitrógeno amido, respecto al valor al que aparece en los compuestos de partida, avala el cambio en la situación del enlace Ti-N(amido).

Dada la lentitud del proceso de transformación de los complejos [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-κNMe}RMe] (R = Me, **15b**; Bz, **18b**) en los correspondientes derivados monoalquilo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-κNMe}R] (R = Me, **21b**; Bz, **20b**) a temperatura ambiente, se trató de acelerar dicha conversión elevando la temperatura de trabajo. Así, cuando se calienta a 40 °C una disolución en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> del complejo **15b** en un tubo de RMN, se comprueba la desaparición completa del complejo dimetilo después de seis días. Sin embargo, el análisis espectroscópico de la disolución obtenida al cabo de este tiempo nos permite observar que, junto al complejo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-

$\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}]$  (**21b**) se forma un nuevo derivado que es además, claramente mayoritario, en una proporción aproximada de 2:1 (**Figura 3. 3**). Si se continua calentando la muestra se aprecia que, transcurridos 18 días, el complejo **21b** se transforma completamente en el nuevo compuesto, que ha sido caracterizado como el derivado fenilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CDH})\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{C}_6\text{D}_5)]$  (**22b-d<sub>g</sub>**) (**Esquema 3. 13**). La base estructural de este complejo es análoga a la discutida anteriormente para los complejos **20b** y **21b**, con la salvedad de que en este caso, el grupo alquilo unido a titanio es un grupo fenilo  $\text{C}_6\text{D}_5$  y que tres de las posiciones del esqueleto estructural se han deuterado ("TiN-CHD-" y "Ti-CD<sub>2</sub>-N"). Idéntico resultado se alcanza a los tres días cuando se eleva la temperatura a 60 °C.



**Esquema 3. 13:** Evolución del complejo **15b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

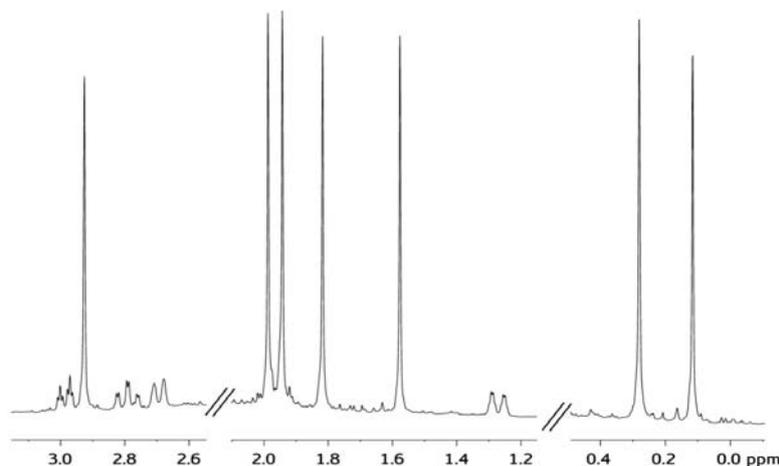


*Figura 3. 3: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de **21b** (\*) y **22b-d<sub>8</sub>** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  al cabo de seis días de reacción*

Por el contrario, cuando una disolución del derivado bencilmetilo **18b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  se calienta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , durante cuatro días, el análisis del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra tan sólo la formación regioespecífica, al igual que sucedía a temperatura ambiente (**Esquema 3. 10**), del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Bz}]$  (**20b**), acompañada de la eliminación de metano. Ni siquiera la prolongación del tratamiento térmico más de 25 días provoca alteración alguna en el complejo **20b**.

La formación del complejo **22b-d<sub>8</sub>** se puede explicar considerando la evolución del derivado  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}]$  (**21b**) a través de la activación intramolecular de un enlace C-H, con eliminación de metano, tal y como se aprecia por RMN, y sucesivas activaciones intermoleculares de enlaces C-D del benceno- $d_6$  empleado como disolvente. Su estructura molecular se propone a partir del análisis espectroscópico comparativo entre los datos obtenidos para éste y los del complejo precursor **21b** (**Tabla 3. 4**) y mediante un experimento de RMN de  $^2\text{H}$ . La primera diferencia significativa en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **22b-d<sub>8</sub>** es la ausencia de la señal a  $\delta$  0.12 asignada a los protones del grupo metilo unido a titanio presente en el

complejo **21b** y, en su lugar, la aparición de un pico a  $\delta$  0.15, que confirma la formación de metano (**Figura 3. 4**). No obstante, lo más destacable es la desaparición del multiplete atribuible a uno de los protones diastereotópicos del grupo metileno directamente unido al nitrógeno amido "TiN-CH<sub>2</sub>-", y de los dos dobletes correspondientes a los protones del grupo metileno puente "Ti-CH<sub>2</sub>-N". El resto del espectro es análogo al del complejo **21b**.



**Figura 3. 4.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **22b-d<sub>8</sub>** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Al comparar los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, la información más relevante proviene de la multiplicidad de las resonancias correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metileno "TiN-CHD-" y "Ti-CD<sub>2</sub>-N", que aparecen como un triplete y multiplete, respectivamente. La multiplicidad de estas señales, debido al acoplamiento carbono-deuterio, confirma la presencia de uno y dos átomos de deuterio enlazados a dichos átomos de carbono, respectivamente. Al mismo tiempo, la desaparición de la resonancia correspondiente al grupo metilo unido a titanio y la aparición de un sistema de tres tripletes en la zona aromática indica el intercambio del grupo metilo por un ligando fenilo deuterado, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>.

La presencia de átomos de deuterio en la molécula se confirma gracias a un experimento de RMN de <sup>2</sup>H (**Figura 3. 5**).

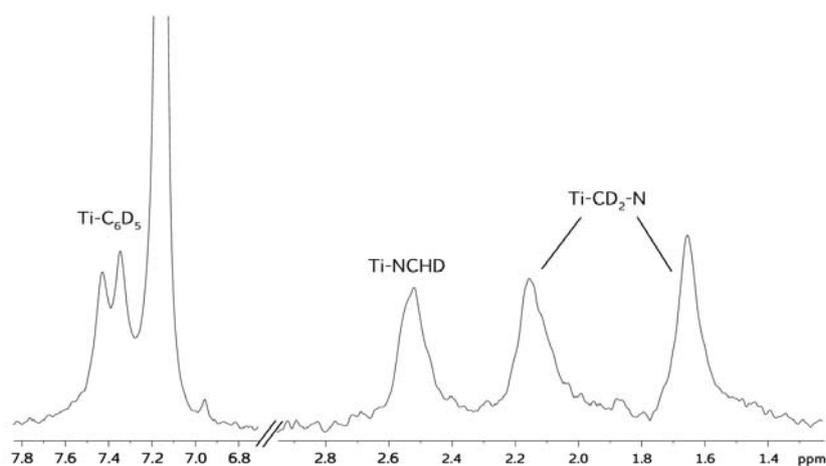
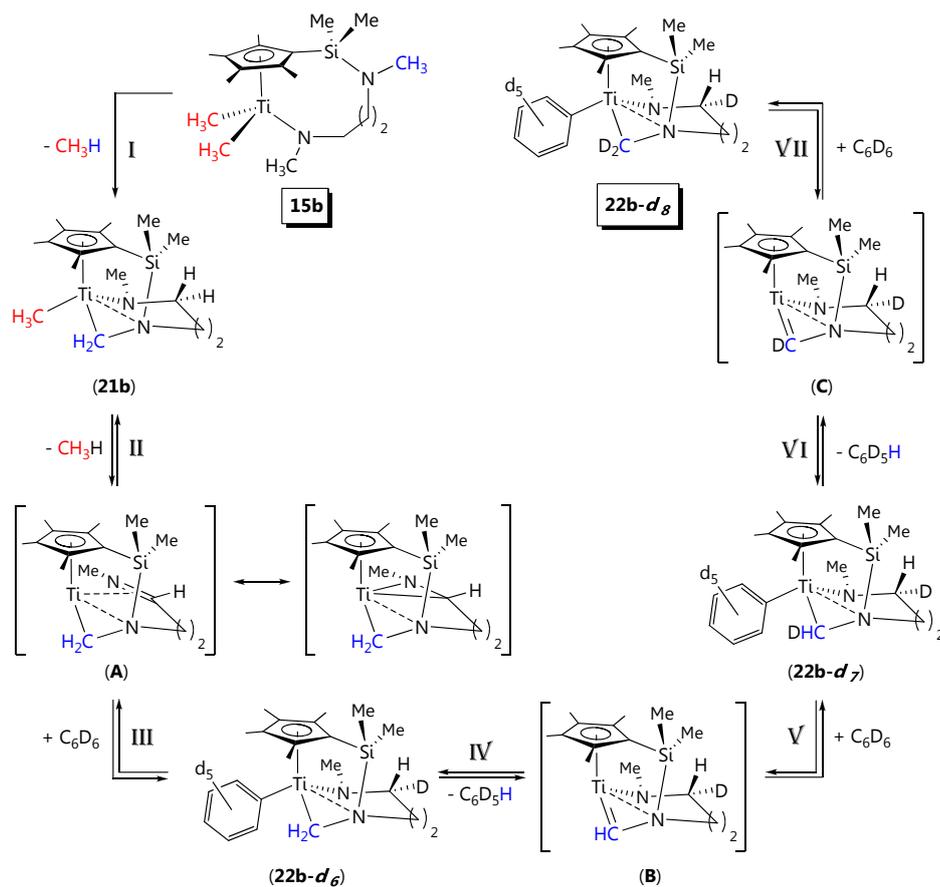


Figura 3. 5. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **22b-d<sub>8</sub>** en  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Con el objetivo de obtener más información sobre la secuencia de formación del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{C}_6\text{D}_5)]$  (**22b-d<sub>8</sub>**), el tratamiento térmico a 40 °C de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15b**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , se realizó en un tubo de RMN valvulado con cierre de teflón tipo Young y el transcurso de la reacción fue seguido por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . A partir de las observaciones espectroscópicas que se comentan a continuación, se propone que el proceso de evolución puede quedar representando en la secuencia de pasos recogida en el **Esquema 3. 14**.

o El análisis espectroscópico de la disolución a las veinticuatro horas, muestra una mezcla de tres productos: el derivado dimetilo inicial **15b**, el compuesto monometilo **21b** y el complejo intermedio parcialmente deuterado  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{C}_6\text{D}_5)]$  (**22b-d<sub>6</sub>**). Además, en el medio de reacción se detecta la formación de metano. El conjunto de señales que aparece en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y que se asigna al intermedio **22b-d<sub>6</sub>** es prácticamente igual al del compuesto final **22b-d<sub>8</sub>**, excepto por la presencia de los dos dobletes correspondientes a los protones del grupo “Ti-CH<sub>2</sub>-N” lo que indica que esta unidad mantiene la misma disposición que en el compuesto inicial **21b**. La formación de este intermedio de reacción se puede explicar considerando que la

abstracción de uno de los hidrógenos en posición  $\alpha$  al átomo de titanio en el complejo **15b** (I, Esquema 3. 14), de acuerdo con el camino **b** representado en el Esquema 3. 11, daría lugar al compuesto **21b** junto con la formación de una molécula de metano. A continuación, el complejo **21b** sufre la abstracción- $\beta$  de uno de los hidrógenos del fragmento "TiNCH<sub>2</sub>" (II), con eliminación de una segunda molécula de metano y formación del intermedio  $\kappa^2$ -imina (A), que posteriormente adiciona un enlace C-D (adición 1-3) de una molécula de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (III) dando lugar al intermedio **22b-d<sub>6</sub>** [65-66]



Esquema 3. 14: Posible camino de formación del complejo **22b-d<sub>8</sub>**

Este proceso de activación- $\beta$  es selectivo, ya que tan sólo uno de los protones del grupo metileno, "TiN-CH<sub>2</sub>", se ve afectado, en concreto, aquel que se encuentra orientado en dirección opuesta a la que ocupa el anillo ciclopentadienilo.

o Transcurridos tres días se aprecia, en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, cómo el valor relativo de las integrales de los dobletes correspondientes a los protones del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N" disminuye progresivamente. Simultáneamente, en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C, la señal de ese carbono se transforma en un triplete de intensidad 1:1:1, confirmando el intercambio de uno de esos protones por deuterio y por tanto la formación del complejo [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa^2$ CHDN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CHD)- $\kappa$ NMe}(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)] (**22b-d<sub>7</sub>**). Para justificar la formación de este nuevo intermedio se propone que el compuesto **22b-d<sub>6</sub>** experimenta la abstracción- $\alpha$  de uno de los hidrógenos del fragmento "Ti-CH<sub>2</sub>-N" (**IV**, Esquema 3. 14), originando la especie alquilideno (**B**) y la liberación de una molécula de C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H. Dicha especie sufre la adición 1-2 de una molécula de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> al doble enlace (**V**) para conducir al complejo **22b-d<sub>7</sub>**.<sup>[67-69]</sup>

En este caso, el proceso de abstracción no es selectivo ya que se intercambian indistintamente ambos protones del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N", tal y como confirma el experimento HSQC-edited <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (correlación directa <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C de fase relativa en función del tipo de carbono CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> o CH). En el espectro se aprecian picos de correlación entre el átomo de carbono y los dos dobletes asignados a los hidrógenos del grupo metileno puente. Asimismo, el cambio en el color de la señal nos indica que el grupo CH<sub>2</sub> presente en **22b-d<sub>6</sub>**, se ha transformado en un grupo CHD, generando una mezcla de los dos posibles diastereoisómeros del complejo [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa^2$ CHDN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CHD)- $\kappa$ NMe}(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)] (**22b-d<sub>7</sub>**) en función de la orientación espacial del átomo de deuterio en la molécula (**Figura 3. 6**).

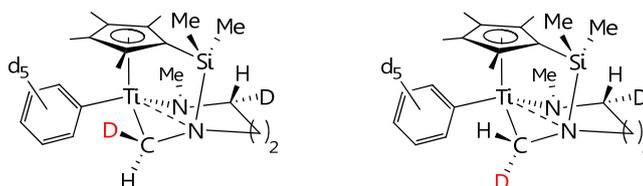


Figura 3. 6: Posibles diastereoisómeros del complejo **22b-d7**.

Es importante destacar que este proceso de activación es independiente del propuesto en la etapa anterior, de modo que ambos deben tener lugar simultáneamente. No obstante, debido a que la formación del intermedio **22b-d6** se observa inicialmente, se puede afirmar que la activación- $\beta$  de uno de los protones del grupo metileno "TiN-CH<sub>2</sub>" se encuentra cinéticamente más favorecida.

o Finalmente, después de once días, la desaparición completa de los dobletes y la transformación de la señal de carbono en un multiplete (Figura 3. 7), confirma la formación del producto final [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa^2$ CD<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CHD)- $\kappa$ NMe}(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)] (**22b-d8**). La transformación de **22b-d7** en **22b-d8** implica, nuevamente, la formación de una especie alquilideno (C), por abstracción del segundo hidrógeno- $\alpha$  y eliminación de otra molécula de C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H (VI, Esquema 3. 14), y la posterior adición 1-2 de un enlace C-D de la molécula de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> al doble enlace Ti=C (VII).<sup>[67-69]</sup>

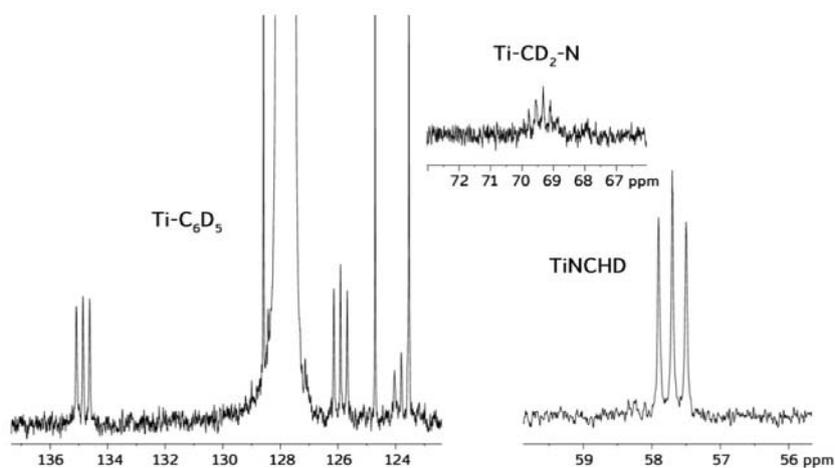
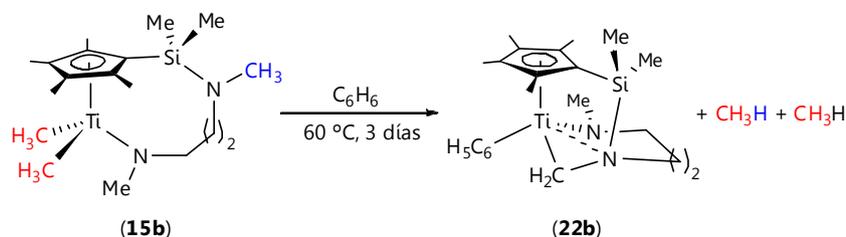


Figura 3. 7: Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del complejo **22b-d8** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Con el propósito de confirmar la estructura propuesta para el complejo **22b-d<sub>8</sub>** se llevó a cabo el tratamiento térmico del complejo dimetilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15b**) en benceno no deuterado,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Así, después de calentar la muestra a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante tres días, y tras tratar adecuadamente la disolución resultante, se obtuvo el derivado fenilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**22b**) como un sólido de color marrón (**Esquema 3. 15**).

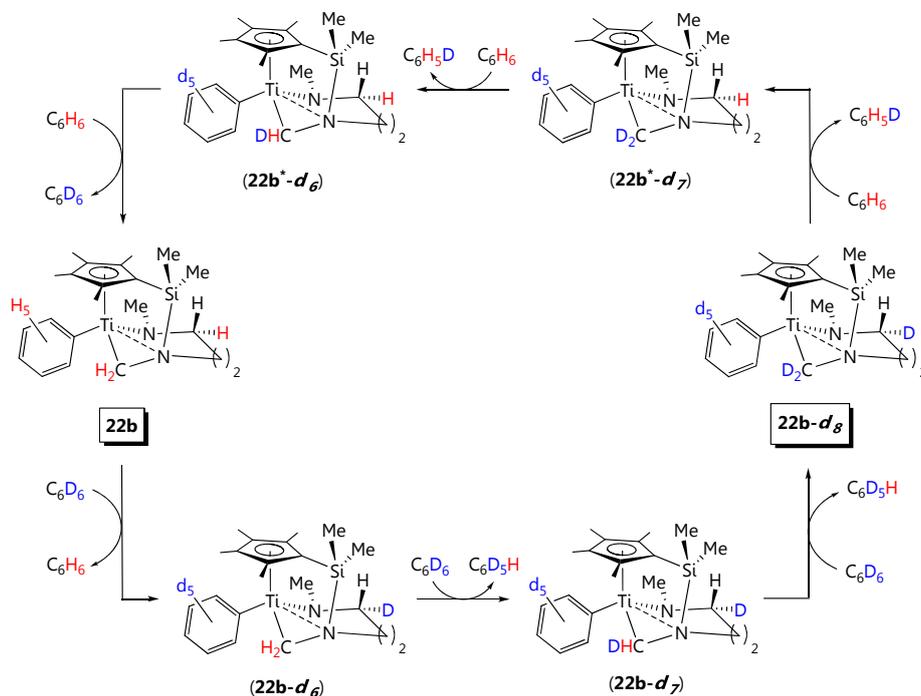


**Esquema 3. 15:** Síntesis de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**22b**).

El derivado  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**22b**) es muy soluble, incluso en disolventes alifáticos, y altamente inestable frente a la humedad, lo que exige manipularlo cuidadosamente bajo atmósfera inerte. Este complejo es estable en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , a temperatura ambiente, durante dos días, transcurridos los cuales el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra la progresiva desaparición del multiplete a  $\delta$  2.59 (correspondiente a uno de los protones del fragmento "TiN-CH<sub>2</sub>-") y de los tres multipletes de la zona aromática, confirmando la formación del complejo **22b-d<sub>6</sub>**.

La reacción se acelera al aumentar la temperatura. Así, cuando una disolución de **22b** en benceno deuterado se calienta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , la transformación en el derivado **22b-d<sub>8</sub>** se completa en 12 horas. Este proceso es reversible, ya que cuando una disolución del derivado deuterado **22b-d<sub>8</sub>** en benceno no deuterado,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , se calienta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante varias horas, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se aprecia el progresivo intercambio de deuterios por protones hasta recuperarse finalmente el complejo **22b** (**Esquema 3. 16**).<sup>[70]</sup>

Este comportamiento indica que estos procesos de activación tienen que darse de un modo reversible y simultáneo, aunque el primero de ellos, sobre el fragmento “TiN-CH<sub>2</sub>” (**22b**) o “TiN-CHD” (**22b-d<sub>6</sub>**), debe de ser mucho más rápido que los otros dos.



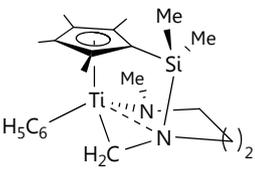
**Esquema 3. 16:** Interconversión entre los complejos **22b** y **22b-d<sub>8</sub>**.

La caracterización estructural de estos complejos se ha realizado por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N y en el caso concreto de los derivados **22b-d<sub>6</sub>**, **22b-d<sub>7</sub>** y **22b-d<sub>8</sub>** además, mediante RMN de <sup>2</sup>H.

Del mismo modo que para los complejos análogos [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-κNMe}R] (R = Bz, **20b**; Me, **21b**), el comportamiento espectroscópico de los derivados **22b** se corresponde con el de especies de simetría C<sub>1</sub> (Tabla 3. 5). Así, en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **22b** (Figura 3. 8), se observa la no equivalencia de los grupos metilo unidos a silicio, de los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y de los protones de la cadena carbonada. De nuevo,

la característica más significativa son los dobletes centrados en  $\delta$  1.72 y 2.10, atribuibles a los protones metilénicos "Ti-CH<sub>2</sub>-N". La presencia de tres multipletes en la zona típica de protones aromáticos confirma la presencia del grupo fenilo enlazado a titanio.

**Tabla 3. 5:** Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N ( $\delta$  en ppm) para el complejo **22b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

		
Asignación	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
SiMe <sub>2</sub>	0.12, 0.28 (s, 2 x 3H)	-1.1, 0.3
CH <sub>2</sub>	1.28, 1.97 (m, 2 x 1H)	26.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.59, 1.82, 1.95, 1.99 (s, 4 x 3H)	12.1, 12.3, 13.2, 14.7
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.72, 2.20 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H)	70.2
TiNCH <sub>2</sub>	2.59, 2.70 (m, 2 x 1H)	57.7
SiNCH <sub>2</sub>	2.79, 2.99 (m, 2 x 1H)	49.4
TiNMe	2.93 (s, 3H)	43.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.20 (t, 1H), 7.35 (t, 2H), 7.44 (d, 2H)	123.8, 125.9, 134.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		95.5, 118.6, 123.5, 124.7, 128.6
<b>RMN-<sup>29</sup>Si</b>		<b>RMN-<sup>15</sup>N (SiN / TiN)</b>
-0.7		11.2 / 226.1

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N concuerdan con los que cabía esperar para una disposición estructural como la propuesta.

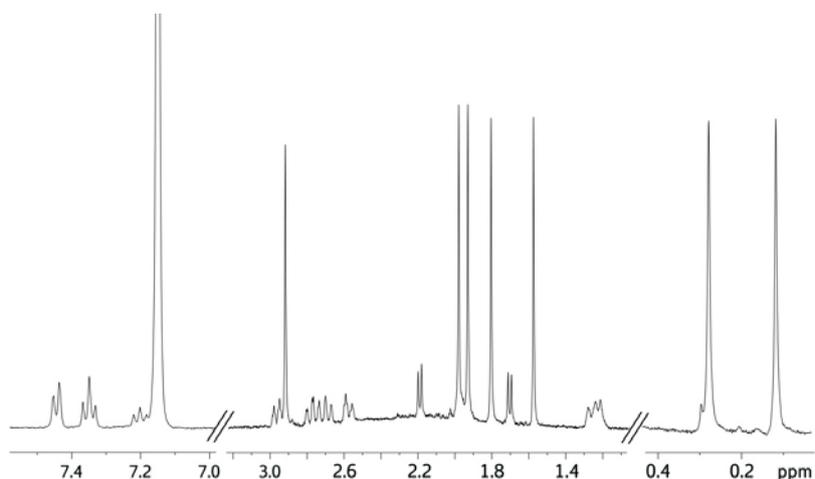
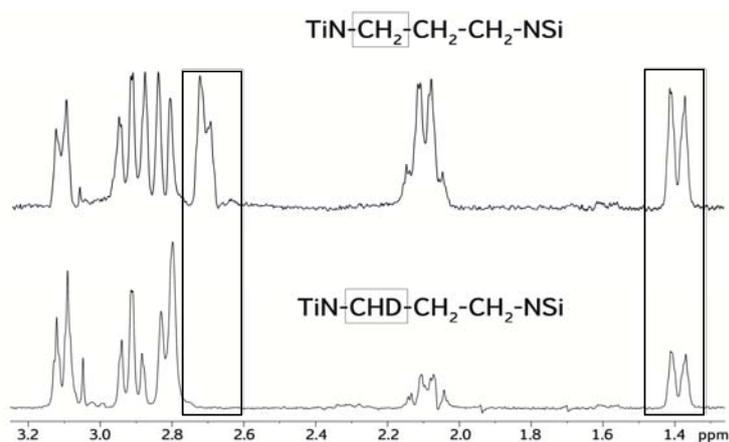


Figura 3. 8. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **22b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Los datos espectroscópicos de los complejos deuterados no se recogen en la **Tabla 3. 5**, ya que son esencialmente los mismos que para el complejo sin deuterar **22b**. En el caso concreto del compuesto **22b-*d*<sub>8</sub>**, al comparar sus datos de RMN con los del complejo **22b**, las diferencias más notables son la ausencia de la señal atribuible a uno de los protones diastereotópicos de la cadena, "TiN-CH<sub>2</sub>", la de los dos dobletes correspondientes a los protones del grupo metileno puente, "Ti-CH<sub>2</sub>-N", y la de los tres multipletes asignados a los protones del ligando fenilo. El resto del espectro es idéntico al del complejo **22b**. Al comparar los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , de nuevo, la información más determinante proviene de las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metileno "TiN-CHD-" y "Ti-CD<sub>2</sub>-N" y a los del ligando fenilo,  $\text{C}_6\text{D}_5$ , que aparecen acoplados a deuterio.

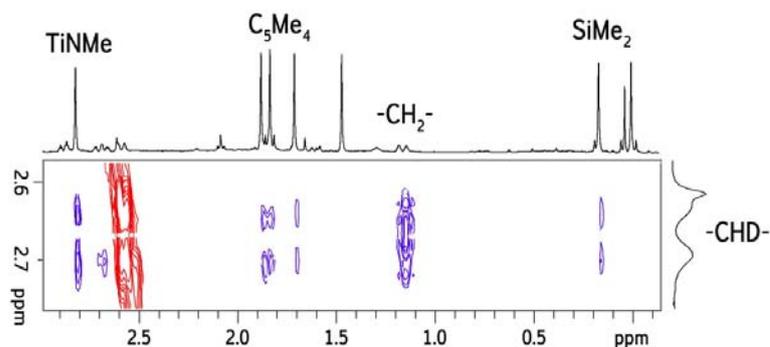
En la **Figura 3. 9** se representa los experimentos TOCSY-1D de la zona correspondiente a la cadena carbonada para los complejos **22b** y **22b-*d*<sub>8</sub>**. La excitación selectiva de uno de los protones de la cadena carbonada en el compuesto **22b** nos permite observar las resonancias de los seis protones pertenecientes al sistema de espín, "TiN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NSi". En el caso del complejo **22b-*d*<sub>8</sub>**, la irradiación selectiva sobre el mismo protón resuelve únicamente cinco de las señales,

confirmando el intercambio de uno de esos protones por un átomo de deuterio, "TiN-CHD-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NSi".



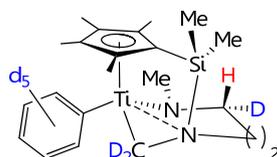
**Figura 3. 9:** Extracto de los espectros TOCSY de los complejos **22b** y **22b-d<sub>8</sub>**.

La realización de un experimento NOESY-2D, permitió establecer la orientación espacial del protón correspondiente al fragmento "TiN-CHD". En la **Figura 3. 10** se observa cómo la excitación de la señal correspondiente a dicho protón (señal de color rojo) afecta a dos de las resonancias de los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y a una de las señales de los grupos metilo unidos a silicio, así como a la señal correspondiente al grupo metilo unido al nitrógeno amido y a dos de los protones de la cadena carbonada (señales de color azul).



**Figura 3. 10:** Extracto del espectro NOESY-2D para el complejo **22b-d<sub>8</sub>**.

Este resultado indica que el protón del fragmento "TiN-CHD-", se encuentra orientado hacia el anillo ciclopentadienilo, de acuerdo con la estructura propuesta (**Figura 3. 11**). Por tanto, es posible concluir que el proceso de activación del enlace C-H<sub>β</sub> propuesto como la primera etapa de la secuencia de reacciones de formación del complejo **22b-d<sub>8</sub>** (**Esquema 3. 14**), tiene lugar específicamente sobre el del átomo de hidrógeno que se encuentra más accesible estéricamente.

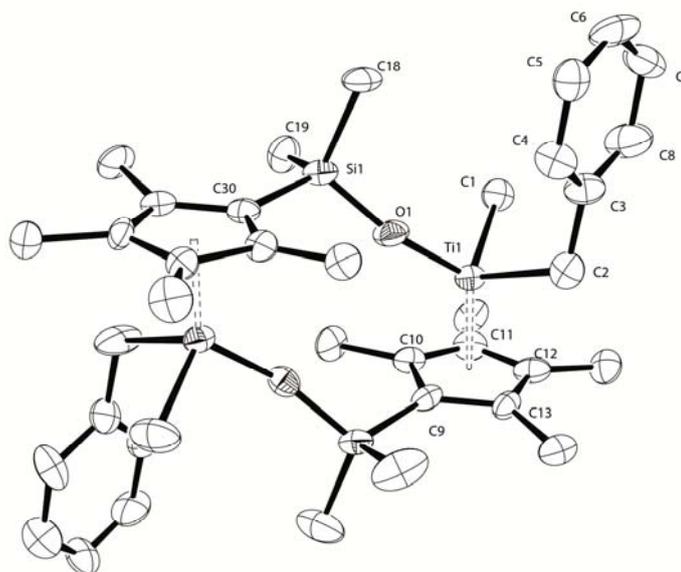


**Figura 3. 11:** Asignación realizada mediante el experimento NOESY-2D del complejo **22b-d<sub>8</sub>**.

#### 3.2.4. Estudio por difracción de rayos-X de $[Ti\{\mu-\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa O\}BzMe]_2$ (**19**).

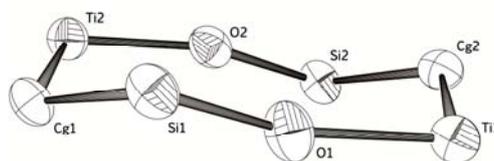
Los cristales del compuesto **19**, adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, se obtuvieron al mantener una disolución del complejo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_3-\kappa NMe\}BzMe]$  (**18b**) en hexano/tolueno (50:50) a  $-20$  °C durante quince días.

En la **Figura 3. 12** se representa la estructura molecular del complejo **19** y en la **Tabla 3. 6** se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos.



**Figura 3. 12.** Representación ORTEP de la estructura cristalina del complejo **19** con elipsoides del 30% de probabilidad.

Se trata de una molécula dinuclear formada por dos fragmentos “Ti( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>O)MeBz” unidos a través de los átomos de oxígeno, que conectan el átomo de silicio con el átomo de titanio de la otra unidad. De este modo, considerando el centroide del anillo ciclopentadienilo como una sola posición de coordinación, el núcleo de la estructura se puede describir como un ciclo de ocho miembros con una “conformación en forma de silla”, como muestra la **Figura 3. 13**.



**Figura 3. 13.** Vista del ciclo de ocho miembros del complejo **19**. Cg(1) y Cg(2) son los centroides de los anillos ciclopentadienilo.

Los dos fragmentos que constituyen la molécula están relacionados por un centro de simetría debido a la ubicación en caras opuestas,

respecto al plano promedio que comprende los enlaces Ti-Cp, de los grupos alquilo de igual naturaleza unidos a titanio.

**Tabla 3. 6:** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **19**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ti(1)-C(1)	2.156(11)	Ti(1)-C(2)	2.165(10)
Ti(1)-O(1)	1.831(7)	Ti(1)-C(9)	2.343(11)
Ti-C(10)	2.339(9)	Ti(1)-C(11)	2.414(10)
Ti-C(12)	2.512(10)	Ti(1)-C(13)	2.432(10)
Si(1)-O(1)	1.647(8)	Si(1)-C(30)	1.886(10)
Si(1)-C(18)	1.903(10)	Si(1)-C(19)	1.843(10)
C(9)-C(10)	1.467(11)	C(9)-C(13)	1.445(13)
C(10)-C(11)	1.358(14)	C(11)-C(12)	1.392(15)
C(12)-C(13)	1.454(15)	Ti(1)-Cg	2.083
C(2)-C(3)	1.503(15)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
C(1)-Ti(1)-C(2)	101.1(4)	C(1)-Ti(1)-O(1)	101.4(4)
C(2)-Ti(1)-O(1)	104.7(3)	Ti(1)-O(1)-Si(1)	157.3(5)
Cg-Ti(1)-C(1)	108.77	Cg-Ti(1)-C(2)	110.96
Cg-Ti(1)-O(1)	126.76	Ti(1)-C(2)-C(3)	113.5(7)
Ti(1)-Cg-Si(2)	89.47		

**Cg:** centroide del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$ .

La coordinación alrededor de cada átomo de titanio corresponde a la de “taburete de piano de tres patas” encontrada habitualmente para compuestos del tipo  $\text{TiCpCl}_2\text{X}$ .<sup>[71]</sup> Los átomos de silicio se encuentran en un entorno tetraédrico y los valores de distancias Si-O son similares a las encontradas en siloxanos (valor medio 1.63 Å)<sup>[72]</sup> lo que indica que el enlace Si-O presenta cierta contribución  $p\pi\text{-}d\pi$ .

Uno de los aspectos más interesantes de la estructura es una cierta pérdida del carácter pentahapto del ligando tetrametilciclopentadienilo, como muestran los diferentes valores de las distancias Ti-C del anillo que van desde 2.339(9) Å para Ti-C(10) hasta la más larga de 2.512(10)

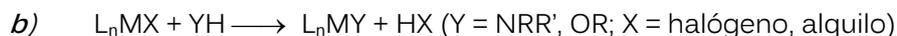
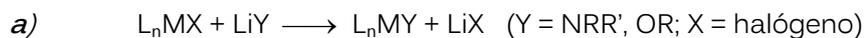
para Ti-C(12),<sup>[73-74]</sup> y C-C dentro del propio anillo, comprendidas entre 1.358(14) y 1.467(11).

Las distancias de enlace Ti(1)-O(1), Si(1)-O(1) y Cg-Ti(1) son 1.831(7), 1.647(8) y 2.083 Å, respectivamente. El ángulo de enlace Ti(1)-O(1)-Si(1) es 157.3(5). Estos parámetros estructurales son similares a los observados previamente para  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{O}\}\text{Cl}_2]_2$ .<sup>[75]</sup>

### 3.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS AMIDO Y ALCOXO.

Los derivados amido<sup>[76]</sup> y alcoxos<sup>[77]</sup> de metales de los primeros grupos de transición pueden ser preparados empleando numerosos métodos sintéticos. El procedimiento más ampliamente utilizado implica una reacción de metátesis entre un haluro metálico y un derivado amido o alcoxos de un metal alcalino (**Esquema 3. 17, a**). Particularmente, derivados de litio con amidas voluminosas como  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{LiN}^i\text{Pr}_2$  y  $\text{LiNCy}_2$  son importantes agentes de transferencia de ligando. De igual modo, el aumento de la electronegatividad de las sales alcalinas con el ligando alcoxos, favorece la reacción. Sin embargo, el empleo de sodio o potasio permite la separación del haluro alcalino de la amida o del alcóxido metálico más fácilmente.

Una segunda ruta de síntesis tiene su origen en el reconocimiento de que, en la química de los metales de transición, la fuente más directa de ligandos amido y alcoxos son las aminas y los alcoholes o fenoles (**Esquema 3. 17, b**). Aunque la reacción de éstas con haluros o alquilos metálicos se produce fácilmente, a veces es necesaria la adición de bases como amoniaco, piridina u otras aminas, capaces de fijar el HCl generado, para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la formación de los correspondientes complejos amido o alcoxos. En función del fragmento inicial unido al centro metálico, tendrá lugar la eliminación de haluro o alcano.



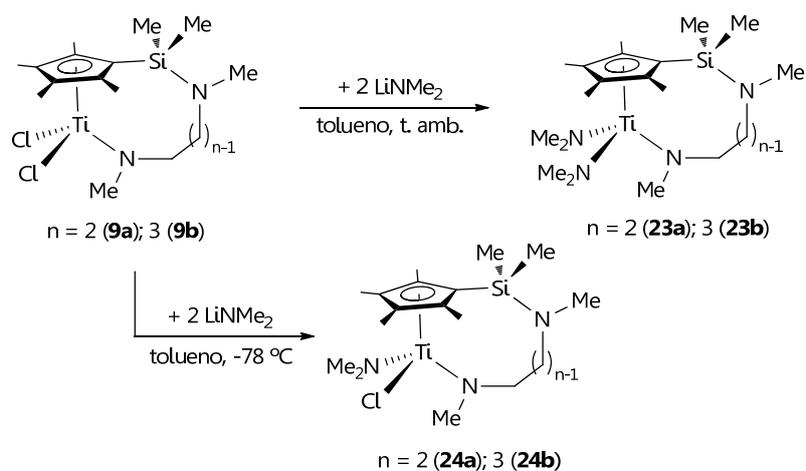

---

*Esquema 3. 17: Métodos de síntesis de derivados amido y alcoxos.*

---

3.3.1. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}(NMe_2)R]$  ( $R = NMe_2$ ,  $n = 2$ , **23a**;  $n = 3$ , **23b**;  $R = Cl$ ,  $n = 2$ , **24a**;  $n = 3$ , **24b**).

El tratamiento de los complejos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}Cl_2]$  ( $n = 2$ , **9a**;  $3$ , **9b**) a temperatura ambiente con dos equivalentes de  $LiNMe_2$  y utilizando tolueno como disolvente, conduce a la formación de los compuestos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}(NMe_2)_2]$  ( $n = 2$ , **23a**;  $3$ , **23b**) como sólidos anaranjados, con altos rendimientos. Si la adición se realiza a  $-78\text{ }^\circ C$ , lo que se forma son los correspondientes derivados monosustituídos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}(NMe_2)Cl]$  ( $n = 2$ , **24a**;  $3$ , **24b**) (Esquema 3. 18).



Esquema 3. 18: Síntesis de los complejos amido 23-24.

Cabe señalar que el compuesto monosustituído **24b** no se consigue como un producto puro debido a que siempre se forma junto con el correspondiente complejo disustituído **23b**, en proporción 2(monoamido):1(diamido), y no se puede aislar convenientemente. Por el contrario, el derivado análogo **24a** se forma específicamente, y se obtiene con un rendimiento superior al 70%.

Todos estos complejos son estables a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, pudiendo ser almacenados en la caja seca durante largos periodos de tiempo sin que se aprecie alteración alguna.

La caracterización estructural se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N, excepto para el complejo **25b**, y espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ .

Los datos espectroscópicos de los complejos **23a** y **23b** (Tabla 3. 7), donde los sustituyentes unidos a titanio son iguales, corroboran su simetría  $C_3$ . Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  presentan una única señal para los grupos metilo unidos a silicio, dos señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y una señal para cada uno de los grupos metileno de la cadena  $\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}$  ( $n = 2, 3$ ) con un sistema de espín AA'BB' o AA'BB'XX', una señal para cada uno de los grupos metilo de los fragmentos "Si-NMe" y "Ti-NMe" y una única señal para los grupos metilo de los dos grupos amido "Ti-NMe<sub>2</sub>". En cambio, los datos espectroscópicos para **24a** y **24b** (Tabla 3. 8), en los que los sustituyentes unidos a titanio son diferentes, están de acuerdo con especies que no muestran plano de simetría. Esto se pone de manifiesto por la existencia de dos singletes para los grupos metilo unidos a silicio, cuatro singletes para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo y un multiplete para cada uno de los protones diastereotópicos de la cadena carbonada. Además, aparece un singlete para cada uno de los grupos metilo de los fragmentos "Si-NMe" y "Ti-NMe" y para los dos grupos metilo equivalentes "Ti-NMe<sub>2</sub>".

Los valores encontrados en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  para todos ellos, están conforme con los esperados para especies de este tipo.

Tabla 3. 7: Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N (δ en ppm) para los complejos **23a** y **23b** en CDCl<sub>3</sub>.

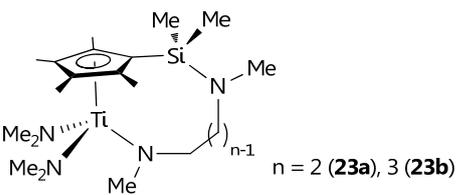
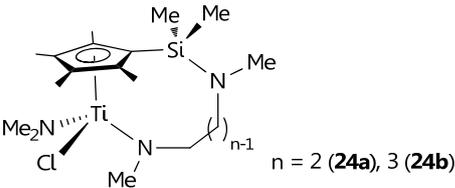
		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (23a)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (23a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.27 (s, 6H)	1.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.96, 2.14 (s, 2 x 6H)	12.2, 14.0
SiNMe	2.53 (s, 3H)	38.9
SiNCH <sub>2</sub>	2.83 (m, 2H)	52.0
TiNMe <sub>2</sub>	2.98 (s, 12H)	48.4
TiNMe	3.10 (s, 3H)	45.0
TiNCH <sub>2</sub>	3.47 (m, 2H)	60.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		115.3, 122.9, 125.7
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (23b)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (23b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.26 (s, 6H)	2.1
CH <sub>2</sub>	1.29 (m, 2H)	25.7
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.94, 2.12 (s, 2 x 6H)	12.3, 14.2
SiNMe	2.51 (s, 3H)	34.8
SiNCH <sub>2</sub>	2.89 (m, 2H)	47.0
TiNMe <sub>2</sub>	2.94 (s, 12H)	47.8
TiNMe	3.20 (s, 3H)	47.1
TiNCH <sub>2</sub>	3.47 (m, 2H)	61.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		112.2, 123.1, 127.5
<b>RMN-<sup>29</sup>Si</b>	<b>RMN-<sup>15</sup>N (SiN / TiNMe<sub>2</sub> / TiNCH<sub>2</sub>)</b>	
-6.3 ( <b>23a</b> ) -4.2 ( <b>23b</b> )	10.5 / 219.6 / 228.2 ( <b>23a</b> ) 8.1 / 211.9 / 242.7 ( <b>23b</b> )	

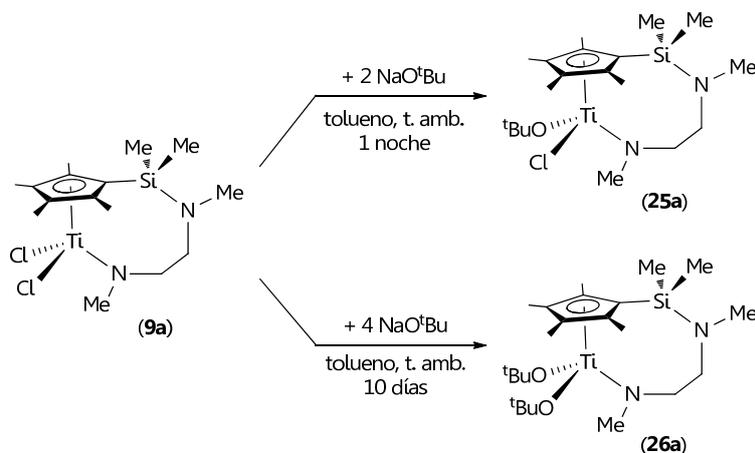
Tabla 3. 8: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **24a** y **24b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  y  $\text{CDCl}_3$ , respectivamente.

		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (24a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (24a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.35, 0.36 (s, 2 x 3H)	1.4, 1.5
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.81, 1.98, 2.05, 2.18 (s, 4 x 3H)	11.3, 12.4, 14.0, 14.9
SiNMe	2.48 (s, 3H)	38.4
SiNCH <sub>2</sub>	2.65, 2.74 (m, 2 x 1H)	51.4
TiNMe <sub>2</sub>	3.04 (s, 6H)	47.7
TiNMe	3.40 (s, 3H)	44.9
TiNCH <sub>2</sub>	3.49, 3.77 (m, 2 x 1H)	63.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		119.1, 126.4, 126.5, 128.9, 130.6
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (24b)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	0.19, 0.36 (s, 2 x 3H)	
CH <sub>2</sub>	1.40 (m, 2H)	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.92, 1.97, 2.12, 2.17 (s, 4 x 3H)	
SiNMe	2.52 (s, 3H)	
SiNCH <sub>2</sub>	2.65, 2.89 (m, 2 x 1H)	
TiNMe <sub>2</sub>	3.02 (s, 6H)	
TiNMe	3.45 (s, 3H)	
TiNCH <sub>2</sub>	3.52, 4.02 (m, 2 x 1H)	
	<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>	<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (SiN / TiNMe<sub>2</sub> / TiNCH<sub>2</sub>)</b>
	-6.2 ( <b>24a</b> )    -3.6 ( <b>24b</b> )	11.8 / 247.0 / 273.8 ( <b>24a</b> )

3.3.2. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{tBuO}\}\text{R}]$  ( $\text{R} = \text{Cl}$ , **25a**;  $\text{tBuO}$ , **26a**).

Cuando una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}[(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}]\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) en tolueno, se trata con dos equivalentes de  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  y se mantiene a temperatura ambiente durante una noche, se obtiene el derivado monosustituido  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{O}^t\text{Bu}\}\text{Cl}]$  (**25a**). Tan solo, cuando se fuerzan las condiciones de reacción,

empleando un exceso de  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  y prolongando el tiempo de reacción, se obtiene el correspondiente derivado dialcoxo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$  (**26a**) (Esquema 3. 19).

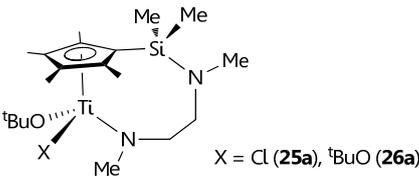


**Esquema 3. 19:** Reacción de formación de los complejos **25a** y **26a**.

Los derivados **25a** y **26a** son muy solubles en tolueno y parcialmente en hexano. Presentan una elevada inestabilidad frente la humedad ambiental, razón por la cual, todos los intentos realizados tratando de aislarlos como productos puros, resultaron infructuosos. Debido a esto, su caracterización estructural sólo pudo ser realizada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear. En la **Tabla 3. 9** se recogen los datos obtenidos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  de los complejos mono y disustituido.

De igual modo que para los derivados amido presentados en el apartado anterior, la presencia de sustituyentes unidos al centro metálico de diferente naturaleza, en el derivado monoalcoxo **25a**, o de igual naturaleza, en el compuesto dialcoxo **26a**, origina que el comportamiento espectroscópico que presentan estos complejos en disolución, se corresponda con el de especies de simetría  $C_1$  y  $C_s$ , respectivamente.

Tabla 3. 9: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **25a** y **26a** en  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{C}_6\text{D}_6$ , respectivamente.

		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (25a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (25a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.33, 0.37 (s, 2 x 3H)	1.3, 1.6
<sup>t</sup> BuO	1.36 (s, 9H)	32.9, 52.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.99, 2.01, 2.16, 2.20 (s, 4 x 3H)	11.0, 12.2, 14.0, 14.8
SiNMe	2.62 (s, 3H)	37.3
SiNCH <sub>2</sub>	2.91, 2.94 (m, 2 x 1H)	51.3
TiNMe	3.35 (s, 3H)	46.9
TiNCH <sub>2</sub>	3.22, 3.39 (m, 2 x 1H)	62.7
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		116.8, 124.3, 126.0, 128.5, 128.7
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (26a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (26a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.46 (s, 6H)	1.5
<sup>t</sup> BuO	1.34 (s, 18H)	33.1, 51.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.98, 2.24 (s, 2 x 6H)	11.6, 14.8
SiNMe	2.64 (s, 3H)	37.8
SiNCH <sub>2</sub>	2.96 (m, 2H)	50.9
TiNMe	3.18 (s, 3H)	46.9
TiNCH <sub>2</sub>	3.36 (m, 2H)	60.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		115.9, 124.7, 128.2
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>	<b>-5.2 (25a)</b>	<b>-5.3 (26a)</b>

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **25a** y **26a** no se discutirán, ya que son análogos a los comentados anteriormente para los complejos **24a** y **23a**, respectivamente. La única diferencia es la correspondiente a la presencia de los grupos <sup>t</sup>BuO unidos al átomo de titanio, que originan una nueva señal, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , a  $\delta \approx 1.35$ , y dos en el espectro de  $^{13}\text{C}$ , a  $\delta \approx 33.0$  y  $52.0$ .

### 3.4. ESTUDIOS DE POLIMERIZACIÓN.

Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es el empleo de los complejos organometálicos descritos en la misma, como precursores de posibles especies activas en procesos de polimerización de olefinas funcionalizadas como metilmetacrilato (MMA) o de ésteres cíclicos como  $\epsilon$ -caprolactona.

Los resultados de las pruebas de polimerización se discutirán a continuación en dos apartados correspondientes a los distintos monómeros utilizados. En cada caso, se comenzará presentando los antecedentes bibliográficos más interesantes y seguidamente se hará una discusión de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares realizadas con nuestros complejos.

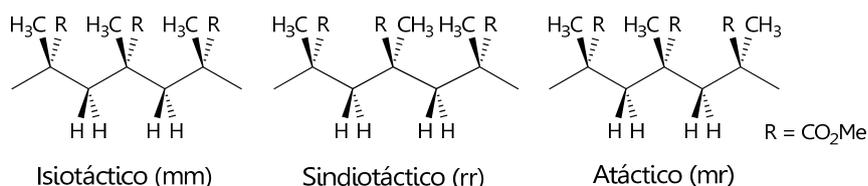
#### *3.4.1. Polimerización de metilmetacrilato.*

En la introducción general de este capítulo se han descrito algunas nociones generales sobre la polimerización de metilmetacrilato, en cuanto a los posibles mecanismos a través de los cuales puede transcurrir el proceso de polimerización.

El uso de catalizadores organometálicos de los primeros grupos de transición, que producen el crecimiento de la cadena polimérica por coordinación del monómero al centro metálico, ha recibido una gran atención en relación al control de la estereoquímica y la polidispersidad del polímero obtenido. Este tipo de proceso ha sido extensamente estudiado utilizando como catalizadores complejos lantanoceno<sup>[8,78-79]</sup> y derivados de metales del grupo 4 de tipo metaloceno,<sup>[9-11,80-82]</sup> *ansa*-metaloceno,<sup>[12-13,83]</sup> geometría forzada (CGC)<sup>[84-85]</sup> y monociclopentadienilo.<sup>[15,86]</sup>

Las propiedades de los polímeros dependen fundamentalmente de la composición química, del peso molecular y de la distribución espacial de los sustituyentes (estereoregularidad). En el caso de la polimerización de alquilo metacrilatos, debido a la formación de centros estereogénicos, cada carbono asimétrico de la cadena polimérica

puede adoptar dos posibles configuraciones, dando lugar, en función de la secuencia de distribución de los centros estereogénicos, a diferentes materiales con propiedades físicas y mecánicas muy diversas (**Esquema 3. 20**). Así, cadenas de polímero formadas por la sucesión regular de átomos de carbono con la misma configuración constituyen un polímero *isotáctico*, mientras que si existe alternancia en la configuración de los átomos de carbono asimétricos, el polímero es *sindiotáctico*. Cuando no existe orden configuracional el polímero se denomina *atáctico*.



**Esquema 3. 20:** Tacticidad del PMMA.

El tipo de tacticidad ejerce una gran influencia sobre las propiedades físicas del material. Así por ejemplo, los polímeros isotácticos y sindiotácticos son habitualmente cristalinos, mientras que los atácticos son por lo general amorfos.

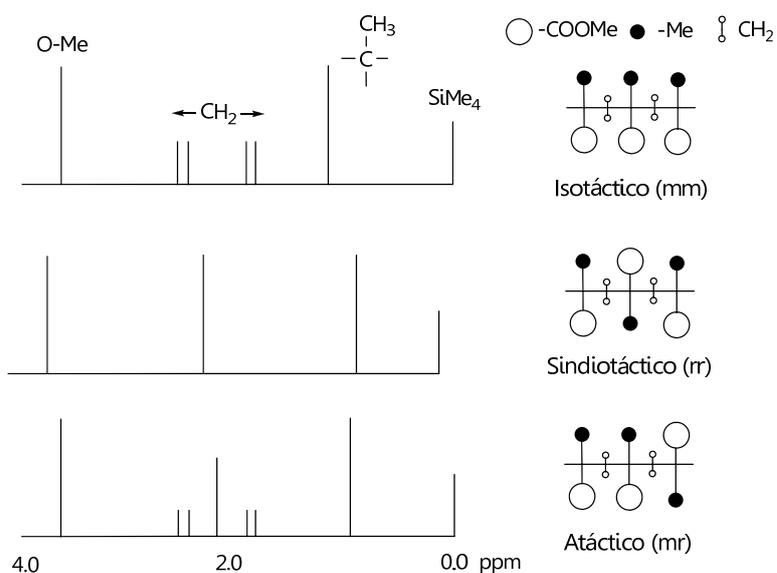
La tacticidad de los polímeros obtenidos puede determinarse por espectroscopia de RMN.<sup>[87-88]</sup> La variación del desplazamiento químico de los sustituyentes presentes en la cadena polimérica, en función del entorno estructural que presentan dichos grupos en cada uno de los diferentes tipos de polímeros, puede ser empleada para determinar la tacticidad de la cadena.

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, la unidad monomérica del PMMA presenta tres señales correspondientes a los protones del grupo metoxo, OCH<sub>3</sub>, del grupo metileno, CH<sub>2</sub> y del grupo metilo, CH<sub>3</sub>, siendo estas dos últimas las que más información aportan acerca de la configuración de las cadenas poliméricas.

En un polímero sindiotáctico, los protones del grupo metileno son equivalentes, por lo que en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H se observará una

única señal. Sin embargo, cuando el polímero es isotáctico, esos protones son diastereotópicos y aparecen como dos dobletes en el espectro, en ambos casos en el intervalo comprendido entre 1.6 y 2.4 ppm. Finalmente, cuando el polímero es atáctico, lo que se observa es una combinación de los dos casos anteriores. El grupo metilo siempre aparece como un singlete aunque a diferente desplazamiento químico en función del entorno de dicho grupo en la cadena ( $\delta_{\text{sindiotáctico}} \approx 1.1$ ,  $\delta_{\text{atáctico}} \approx 1.2$  y  $\delta_{\text{isotáctico}} \approx 1.4$ ) (Figura 3. 14).

Mediante la relación de integrales de la señal correspondiente a los protones del grupo metilo, podremos determinar la proporción de PMMA sindiotáctico, atáctico e isotáctico, en el polímero obtenido.



**Figura 3. 14:** Simulación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para PMMA.

Las condiciones de polimerización de metilmetacrilato recogidas en la bibliografía son diversas. El disolvente más empleado es el tolueno y la temperatura más habitual del proceso oscila entre 10-40 °C, aunque también se utilizan temperaturas más bajas y más altas para estudiar la variación de la tacticidad del polímero en función de la temperatura. Los cocatalizadores más frecuentes son los ácidos de Lewis  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

En la presenta Memoria, los complejos utilizados en los estudios de polimerización de metilmetacrilato son los derivados alquilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15a**) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**16a**).

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, usando como disolvente tolueno y como cocatalizador  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  o  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . El procedimiento habitual de polimerización consiste en la adición del monómero sobre la especie catiónica activa, formada *in situ* por reacción del precursor y el cocatalizador durante 5 minutos.

Los resultados de los ensayos de polimerización de MMA con los sistemas **15a**/ $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) se recogen en la **Tabla 3. 10**.

**Tabla 3. 10:** Polimerización de MMA con los sistemas **15a**/ $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al).

Ensayo	[Ti]/E	tiempo (h)	Rto <sup>a</sup> (%)	PDI <sup>b</sup> ( $M_w/M_n$ )	$M_n$ <sup>b</sup> ( $10^4$ )	[rr] <sup>c</sup> (%)	[mr] <sup>c</sup> (%)	[mm] <sup>c</sup> (%)
1	1/B	0.5	<2	-	-	-	-	-
2	1/B	1	9	-	-	57	29	14
3	1/B	1.5	15	-	-	59	32	9
4	1/B	4.5	25	-	-	56	33	11
5	1/B	6	31	-	-	49	28	23
6	1/B	15	37	1.90	2.68	43	32	24
7	2/B	1.5	<5	-	-	22	13	65
8	2/B	24	<5	-	-	33	12	55
9	1/Al	1	>99	1.29	2.90	69	27	4
10	2/Al	2	19	-	-	26	16	58

Condiciones de polimerización:  $[\text{MMA}]/[\text{Ti}] = 93$ ,  $[\text{Ti}] = 0.1$  mmol,  $V_{\text{MMA}} = 1$  mL,  $V_{\text{tolueno}} = 2$  mL, 25 °C. <sup>a</sup>Rto (%) =  $[\text{G}_{\text{PMMA}}/\text{G}_{\text{MMA}}] \times 100$ . <sup>b</sup>Determinado por GPC en THF, frente a medidas de poliestireno estándar. <sup>c</sup>Determinado por RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ ; rr = sindiotáctico, mr = atáctico, mm = isotáctico.

Del análisis de los resultados obtenidos con los sistemas **15a**/ $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) se pueden deducir las siguientes tendencias:

**i) Rendimiento.** En primer lugar se observa que, independientemente de la relación molar precatalizador/cocatalizador los sistemas en los que el cocatalizador es  $Al(C_6F_5)_3$  son sensiblemente más activos que aquellos en los que éste es  $B(C_6F_5)_3$ . Por ejemplo, para el sistema **15a**/ $Al(C_6F_5)_3$  (1:1) (ensayo 9) se alcanzan conversiones superiores al 99% en una hora, dando un TOF (moles de monómero consumido por moles de precatalizador por hora) de  $93\text{ h}^{-1}$ , lo que permite hablar de un sistema de alta actividad.<sup>[6]</sup> Sin embargo, para el sistema **15a**/ $B(C_6F_5)_3$  (1:1) (entradas 1-6) las conversiones son sensiblemente menores del 50%, con TOF de  $\approx 5\text{ h}^{-1}$ , por lo que hay que considerar que se trata de un sistema de baja actividad.<sup>[6]</sup>

Un comportamiento análogo se aprecia cuando se reduce a la mitad la proporción molar de cocatalizador, aunque en estos casos, se observa que el incremento de la relación molar  $[Ti]/E$  (entradas 7 y 8,  $E = B$ ; entrada 10,  $E = Al$ ) provoca un brusco descenso del rendimiento final respecto al observado cuando la proporción empleada es 1:1.

El origen de este comportamiento no está claro aunque, parece lógico atribuirlo al distinto mecanismo que sigue el proceso en función de la naturaleza del cocatalizador y de la estequiometría empleada.

**ii) Estereoregularidad.** En este sentido, resulta especialmente interesante la dependencia de la estereoquímica del PMMA obtenido con la relación molar precatalizador/cocatalizador. Independientemente de la naturaleza del cocatalizador empleado, cuando la relación es 1:1 (ensayos 1-6 y 9) el polímero generado es predominantemente sindiotáctico ( $\approx 60\%$ ), mientras que cuando la relación molar precatalizador/cocatalizador es 2:1 (ensayos 7, 8 y 10) se aprecia que el PMMA generado es predominantemente isotáctico ( $\approx 60\%$ ).

**iii) Polidispersidad.** En cuanto a la distribución de pesos moleculares tan sólo se han determinado, por GPC, los valores para el PMMA obtenido en los ensayos 6 y 9. Para el resto de polímeros no se pudieron medir, ya que una vez disueltos en THF, la elevada viscosidad que presentaban las muestras impidió introducir el polímero en la columna de poliestireno entrecruzado. A diferencia de la distribución bimodal que exhibe el polímero obtenido al emplear el ácido de Lewis  $B(C_6F_5)_3$  como cocatalizador (ensayo 6), el polímero obtenido al utilizar  $Al(C_6F_5)_3$  (ensayo 9), presenta una polidispersidad estrecha (distribución unimodal), lo que indica la existencia de un único tipo de especie catalíticamente activa.<sup>[78,89]</sup>

También se realizaron pruebas de polimerización de MMA empleando el sistema **16a**/ $Al(C_6F_5)_3$ , cuyos resultados se recogen en la **Tabla 3. 11**.

*Tabla 3. 11: Polimerización de MMA con el complejo 16a empleando  $Al(C_6F_5)_3$  como cocatalizador.*

Ensayo	[Ti]/Al	tiempo (h)	Rto <sup>a</sup> (%)	PDI <sup>b</sup> ( $M_w/M_n$ )	$M_n$ <sup>b</sup> ( $10^4$ )	[rr] <sup>c</sup> (%)	[mr] <sup>c</sup> (%)	[mm] <sup>c</sup> (%)
<b>1</b>	1	0.1	96	1.35	2.71	68	30	2
<b>2</b>	1	0.5	>99	1.20	5.53	68	30	2
<b>3</b>	2	2	>99	1.36	13.05	71	27	2

Condiciones de polimerización:  $[MMA]/[Ti] = 93$ ,  $[Ti] = 0.1$  mmol,  $V_{MMA} = 1$  mL,  $V_{tolueno} = 2$  mL, 25 °C. <sup>a</sup>Rto (%) =  $[g_{PMMA}/g_{MMA}] \times 100$ . <sup>b</sup>Determinado por GPC en THF frente a medidas de poliestireno estándar. <sup>c</sup>Determinado por RMN de  $^1H$  en  $CDCl_3$ ; rr = sindiotáctico, mr = atáctico, mm = isotáctico.

Lo primero que llama la atención es que el sistema **16a**/ $Al(C_6F_5)_3$  exhibe una actividad muy alta. Se alcanzan conversiones muy elevadas en tiempos de reacción sensiblemente cortos lo que se traduce en valores de TOF muy grandes, de  $\approx 900$  h<sup>-1</sup> al 96% de conversión (ensayo 1).

En este caso, la variación de la relación molar precatalizador/cocatalizador no influye tanto en el proceso como en los ejemplos anteriores. No induce ningún cambio en la tacticidad del polímero, que continúa siendo mayoritariamente sindiotáctico (ensayo 3), y aunque el proceso de polimerización es algo más lento cuando la relación molar es 2(Ti):1(Al), se alcanzan rendimientos prácticamente iguales, superiores al 99%.

De nuevo, el PMMA resultante exhibe una distribución de pesos moleculares unimodal con estrechos valores de polidispersidades (1.20-1.36), lo que está de acuerdo con la existencia de un único tipo de especie catalíticamente activa.

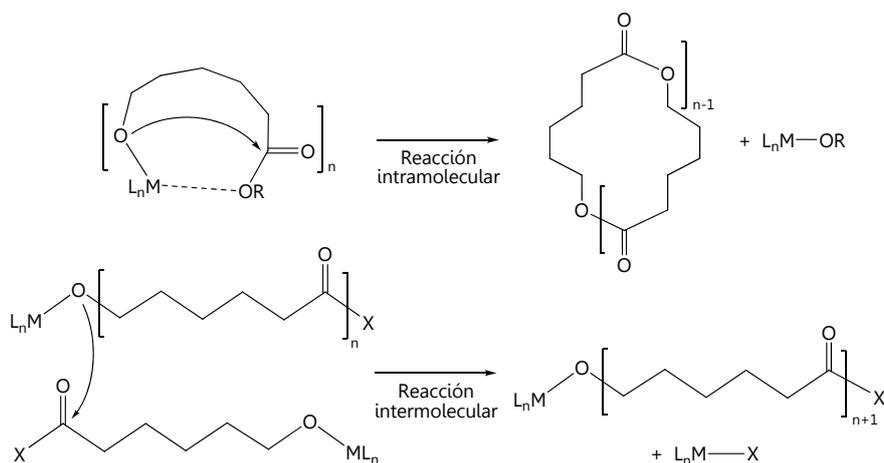
### *3.4.2. Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona.*

Como se anticipó en la introducción de este capítulo, los grupos unidos directamente al metal en el complejo organometálico, son los responsables del ataque nucleofílico con el que se inicia el proceso de polimerización de ésteres cíclicos y en consecuencia, responsables de la apertura del anillo. La consecuencia de esto es que, a diferencia de lo que sucede en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas o monómeros polares, en la polimerización de ésteres cíclicos no es necesaria la presencia de un cocatalizador para generar la especie activa responsable del proceso.

Los estudios de polimerización realizados con complejos de metales de transición con ligandos alcoxo son muy numerosos y confirman que se trata de uno de los grupos iniciadores más efectivos.<sup>[90-92]</sup> En concreto, el empleo de complejos de cinc, hierro<sup>[93-94]</sup> y de metales de los grupos 1-4,<sup>[95-100]</sup> 13<sup>[101-102]</sup> y 14<sup>[103]</sup> ha sido ampliamente estudiado, resultando ser todos ellos iniciadores efectivos con los que se obtienen polímeros de alto peso molecular con buenos rendimientos.

Durante la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona, la cadena del polímero puede verse involucrada en reacciones laterales de transesterificación. Estas reacciones consisten en el ataque nucleofílico del grupo alcoxo

que une la cadena polimérica al centro metálico, sobre el átomo de carbono carbonílico terminal del polímero. Los procesos de transesterificación pueden ser intra- o intermoleculares, siendo este último tipo el más común. En el primero de los casos, los polímeros que se obtienen son cíclicos, mientras, las reacciones intermoleculares conducen hacia la formación de polímeros lineales con una distribución de pesos moleculares muy ancha debido a que se forman cadenas de diferentes longitudes (**Esquema 3. 21**).<sup>[22]</sup>



**Esquema 3. 21:** Procesos de transesterificación intra- e intermolecular.

Nuestro estudio se ha centrado fundamentalmente en el análisis del comportamiento catalítico de los derivados diamido  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{NMe}_2\}_2]$  ( $n = 2$ , **23a**;  $3$ , **23b**), debido a la facilidad que presentan estos grupos para actuar como iniciadores en los procesos de polimerización de ésteres cíclicos por ruptura de anillo (ROP).

Todos los experimentos fueron realizados inicialmente a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , empleando una relación molar 100:1 de monómero ( $\epsilon$ -caprolactona) frente al catalizador y 7 mL de tolueno. El seguimiento del proceso se realizó tomando alícuotas de 0.2 mL cada hora. Los resultados se muestran en la **Tabla 3. 12**.

**Tabla 3. 12:** Resultados iniciales de la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona empleando los complejos **23a** y **23b** como catalizadores.

Catalizador <sup>a</sup>	Tiempo (hora)	Conversión (%) <sup>b</sup>
<b>23a</b>	1	50
	2	75
	3	85
<b>23b</b>	1	55
	2	80
	3	89

Condiciones de polimerización:  $[\epsilon\text{-caprolactona}]/[\text{Ti}] = 100$ ,  
 $[\text{Ti}] = 0.072 \text{ mmol}$ ,  $V_{\text{tolueno}} = 7 \text{ mL}$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . <sup>a</sup>Determinado por RMN.

Los resultados iniciales demuestran que los complejos **23a** y **23b** son activos, alcanzándose conversiones de aproximadamente el 90% después de tres horas.

Para realizar un estudio cinético de los procesos y lograr así, un mayor conocimiento de los mismos, se reproducen los experimentos anteriores, tomando alícuotas con mayor frecuencia (cada 15 minutos). Los resultados se muestran en la **Tabla 3. 13**.

**Tabla 3. 13:** Polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona con los complejos **23a** y **23b**.

Tiempo (min.)	Conv (%) <sup>a</sup> 23a	Conv (%) <sup>a</sup> 23b
5	3	8
15	11	21
30	26	35
45	42	48
60	52	57
75	63	62
90	69	69
105	73	75
120	77	81
135	80	85
150	82	88
165	85	90
180	86	90
<b>Rendimiento<sup>b</sup></b>	<b>74%</b>	<b>81%</b>

Condiciones de polimerización:  $[\epsilon\text{-caprolactona}]/[\text{Ti}] = 100$ ,  $[\text{Ti}] = 0.072$  mmol,  $V_{\text{tolueno}} = 7$  mL,  $90$  °C.

<sup>a</sup>Determinado por RMN. <sup>b</sup>Rto (%) =  $[g_{\text{PCL}}/g_{\text{CL}}] \times 100$ .

La representación de la conversión frente al tiempo (**Figura 3. 15**) nos permitirá determinar el orden de la cinética del proceso y deducir si existe o no un periodo de inducción. Posteriormente, la representación del cociente  $\ln[\epsilon\text{-CL}]_0/[\epsilon\text{-CL}]_t$  frente al tiempo (**Figura 3. 16**) proporciona el valor de la constante de velocidad del proceso de polimerización, que para una reacción de *pseudo*-primer orden se obtiene a partir de la **Ecuación 3. 1**, donde  $K_{obs}$  es la constante de velocidad en minutos<sup>-1</sup> y el monómero, en este caso, es la  $\epsilon$ -caprolactona.

$$\ln \frac{[\text{monómero}]_0}{[\text{monómero}]_t} = K_{obs} t$$

---

**Ecuación 3. 1.** Cálculo de velocidad para una reacción de *pseudo*-primer orden.

---

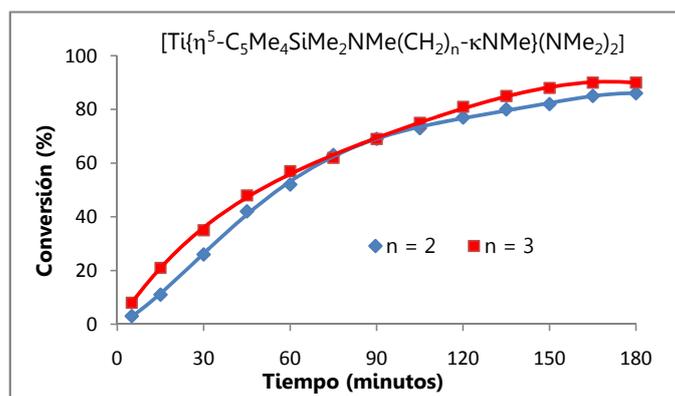


Figura 3. 15. Representación de la conversión frente al tiempo para la polimerización de ε-caprolactona con **23a** ( $n = 2$ ) y **23b** ( $n = 3$ ).

La Figura 3. 15 permite confirmar que ambos sistemas son activos en la polimerización de ε-caprolactona, no observándose ningún periodo de inducción. Esta observación nos permite concluir que el proceso comienza inmediatamente cuando se añade el precursor sobre la disolución de monómero, como demuestra la formación de polímero transcurridos solamente 5 minutos. Asimismo se observa, que la velocidad de propagación del proceso es comparable para los dos catalizadores, lo cual resulta razonable suponiendo que el grupo iniciador es el mismo en ambos casos.

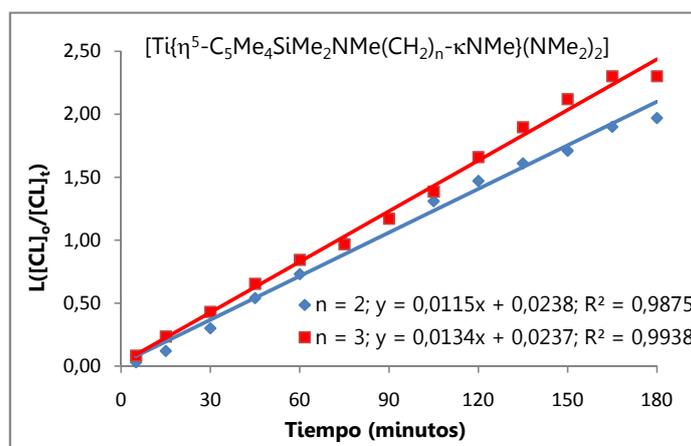
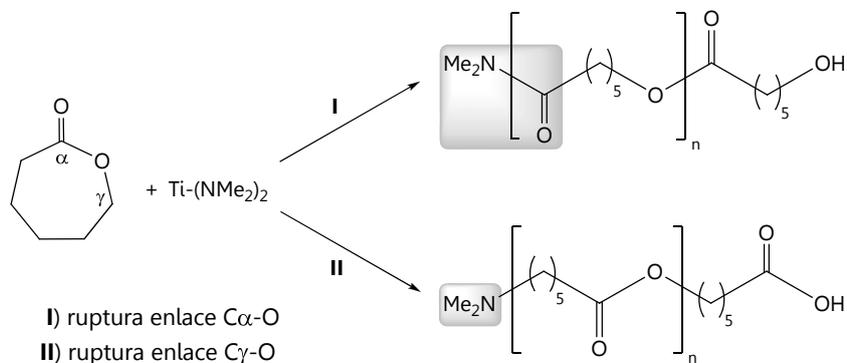


Figura 3. 16. Representación de la cinética de pseudo-primer orden para los complejos **23a** ( $n = 2$ ) y **23b** ( $n = 3$ ).

En la **Figura 3. 16** se representa la cinética del proceso de polimerización, observándose que en ambos casos, se trata de una cinética de *pseudo*-primer orden. El valor de la constante de velocidad, que se corresponde con el valor de la pendiente de la recta obtenida, es de  $0.013 \text{ min}^{-1}$  para el complejo **23b**, valor ligeramente superior al encontrado para el complejo análogo de cadena más corta **23a** ( $K_{obs} = 0.011 \text{ min}^{-1}$ ). Estos datos demuestran que la actividad que presentan ambos catalizadores es del mismo orden.

El estudio mediante espectroscopia de RMN del polímero obtenido (PCL) permite identificar el grupo iniciador de la polimerización. Esta información resulta realmente valiosa cuando existen grupos de diferente naturaleza, coordinados al centro metálico, que pueden actuar como iniciadores y además, permite confirmar que el proceso de polimerización tiene lugar a través de la ruptura del enlace oxígeno-acilo.<sup>[104]</sup> Como se observa en el **Esquema 3. 22**, la ruptura del enlace  $C_{\alpha}$ -O por grupos iniciadores de tipo amido daría lugar a una cadena polimérica en la que uno de los extremos sería un grupo alcohol y el otro, un grupo amida (camino **I**). En el caso en el que el proceso comenzase con la ruptura del enlace  $C_{\gamma}$ -O, estos grupos terminales serían un ácido carboxílico y una amina (camino **II**). El diferente desplazamiento químico, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , de los protones correspondientes a cada uno de estos grupos, permitirá identificar sin lugar a dudas, el enlace C-O del monómero que sufre la ruptura inicial.



**Esquema 3. 22:** Determinación del grupo iniciador en la polimerización de  $\epsilon$ -CL mediante RMN.

El análisis de grupos terminales realizado mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros obtenidos en nuestros estudios, permite identificar una señal a  $\delta$  3.47 que se corresponde con los protones de los grupos metilo de un fragmento amida. La formación de este grupo demuestra que la polimerización sucede con la ruptura del enlace  $\text{C}\alpha\text{-O}$  (camino I) y la inserción del monómero en el enlace "Ti-NMe<sub>2</sub>" del iniciador.

### 3.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [2] D. R. Dodds, R. A. Gross, *Science* **2007**, *318*, 1250-1251.
- [3] C. K. Williams, M. A. Hillmyer, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 1 – 10.
- [4] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120-1132.
- [5] Y. Hu, L. O. Gustafson, H. Zhu, E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*, 2008-2017.
- [6] E. Y. X. Chen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5157-5214.
- [7] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1494.
- [8] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910.
- [9] Y. Li, D. G. Ward, S. S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875-1883.
- [10] S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460-5462.
- [11] G. Stojcevic, H. Kim, N. J. Taylor, T. B. Marder, S. Collins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5523-5526.
- [12] P. A. Cameron, V. C. Gibson, A. J. Graham, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4329-4335.
- [13] A. Rodríguez-Delgado, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2587-2594.
- [14] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7943-7944.
- [15] E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 3395-3403.

- [16] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841-1846.
- [17] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466-1486.
- [18] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078-1085.
- [19] A. Gandini, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491-9504.
- [20] G. W. Coates, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7987-7989.
- [21] Y. Zheng, K. Yao, J. Lee, D. Chandler, J. Wang, C. Wang, F. Chu, C. Tang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5922-5924.
- [22] M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484-3504.
- [23] C. K. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1573-1580.
- [24] E. S. Place, J. H. George, C. K. Williams, M. M. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1139-1151.
- [25] K. Stridsberg, M. Ryner, A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 41-65.
- [26] T. Endo, *Handbook of Ring-Opening Polymerization* **2009**, ed. P. Dubois, O. Coulembier and J.-M. Raquez, Wiley-VCH, Weinheim, 53-63.
- [27] M. S. Kim, K. S. Seo, G. Khang, H. B. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 643-648.
- [28] M. Heym, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *244*, 67-92.
- [29] P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 67-84.
- [30] J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, F. P. Cossío, J. S. Román, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8252-8258.
- [31] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813-5840.
- [32] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176.
- [33] Y. Takashima, Y. Nakayama, T. Hirao, H. Yasuda, A. Harada, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 612-619.
- [34] A. D. Schwarz, K. R. Herbert, C. Paniagua, P. Mountford, *Organometallics* **2010**, *29*, 4171-4188.

- [35] F. Majoumo-Mbe, E. Smolensky, P. Lönnecke, D. Shpasser, M. S. Eisen, E. Hey-Hawkins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 91-98.
- [36] J. Lee, Y. Kim, Y. Do, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7701-7703.
- [37] F. Amor, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146.
- [38] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93-100.
- [39] P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245-4247.
- [40] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245-248.
- [41] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577-5585.
- [42] J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T. P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55-67.
- [43] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, V. Piquet-Fauré, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127-137.
- [44] J. T. Park, S. C. Yoon, B.-J. Bae, W. S. Seo, I.-H. Suh, T. K. Han, J. R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269-1276.
- [45] M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2291-2298.
- [46] F. Amor, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765-4767.
- [47] H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788-10789.
- [48] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725-12741.
- [49] S.-Y. S. Wang, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2733-2749.
- [50] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* **2005**, 4th ed.; Wiley: Hoboken.
- [51] C. Elschenbroich, *Organometallics* **2006**, 3rd ed.; Wiley: Weinheim.

- [52] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2544-2546.
- [53] S.-Y. S. Wang, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11990-11991.
- [54] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849.
- [55] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [56] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945.
- [57] A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436.
- [58] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177-185.
- [59] S. R. Golisz, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 5026-5032.
- [60] P. J. W. Deckers, B. Hessen, *Organometallics* **2002**, *21*, 5564-5575.
- [61] S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2010**, *29*, 6711-6722.
- [62] J. F. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3404-3418.
- [63] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2717-2719.
- [64] G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 2809-2812.
- [65] C. Boulho, P. Oulié, L. Vendier, M. Etienne, V. Pimienta, A. Locati, F. Bessac, F. Maseras, D. A. Pantazis, J. E. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14239-14250.
- [66] P. Oulié, C. Boulho, L. Vendier, Y. Coppel, M. Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15962-15963.
- [67] J. G. Andino, U. J. Kilgore, M. Pink, A. Ozarowski, J. Krzystek, J. Telser, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *Chem. Sci.* **2010**, 351-356.
- [68] S. Zhang, M. Tamm, K. Nomura, *Organometallics* **2011**, ASAP.

- [69] J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8502-8505.
- [70] B. C. Bailey, H. Fan, E. W. Baum, J. C. Huffman, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16016-16017.
- [71] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18-20.
- [72] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 3rd* **1962**, Ed. Clarendon Press, Oxford.
- [73] A. B. Vázquez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155-164.
- [74] S. Ciruelos, A. Sebastián, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 103-115.
- [75] J. T. Park, S. C. Yoon, B.-J. Bae, W. S. Seo, I.-H. Suh, T. K. Han, J. R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269-1276.
- [76] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides: Synthesis, Structures and Physical and Chemical Properties* **1980**, Wiley: New York.
- [77] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alcoxo and Aryloxo Derivatives of Metals* **2001**, Academic Press, U.K.
- [78] C. Cui, A. Shafir, C. L. Reeder, J. Arnold, *Organometallics* **2003**, *22*, 3357-3359.
- [79] M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276-3277.
- [80] K. Kostakis, S. Mourmouris, K. Kotakis, N. Nikogeorgos, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*, 3305-3314.
- [81] W. B. Farnham, W. Hertler, *U.S. Pat.* **4,728,706** **1988**.
- [82] B. Lian, L. Toupet, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4301-4307.
- [83] W. R. Mariott, A. Rodríguez-Delgado, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1318-1327.
- [84] A. Rodríguez-Delgado, W. R. Mariott, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3092-3100.

- [85] H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508-1510.
- [86] T. R. Jensen, S. C. Yoon, A. K. Dash, L. Luo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14482-14494.
- [87] C. K. Ober, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 645-647.
- [88] I. R. Peat, W. F. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1359-1362.
- [89] B. Lian, C. M. Thomas, C. Navarro, J.-F. Carpentier, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2293-2294.
- [90] A. Amgoune, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, , *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2013-2030.
- [91] R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11-63.
- [92] J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602-626.
- [93] B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4384-4393.
- [94] B. J. O'Keefe, S. M. Monnier, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *123*, 339-340.
- [95] V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans.* **2009**, 9820-9827.
- [96] C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 1282-1285.
- [97] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229-3238.
- [98] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 4832-4846.
- [99] H. E. Dyer, S. Huijser, A. D. Schwarz, C. Wang, R. Duchateau, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2008**, 32-35.
- [100] Y. Wei, Z. Yu, S. Wang, S. Zhou, G. Yang, L. Zhang, G. Chen, H. Qian, J. Fan, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2263-2270.
- [101] M. H. Chisholm, C.-C. Lin, J. C. Gallucci, B.-T. Ko, *Dalton Trans.* **2003**, 406-412.

- [102] M. Bouyahyi, E. Grunova, N. Marquet, E. Kirillov, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2008**, *27*, 5815-5825.
- [103] A. J. Chmura, C. J. Chuck, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, S. D. Bull, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2280-2283.
- [104] H.-T. Sheng, H. Zhou, H.-D. Guo, H.-M. Sun, Y.-M. Yao, J.-F. Wang, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1118-1124.

# Capítulo 4

## Reactividad con ácidos de Lewis

---

- 4.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.
  - 4.2. Reactividad de los complejos dialquilo con ácidos de Lewis.
  - 4.3. Reactividad de los complejos monoalquilo con ácidos de Lewis.
  - 4.4. Reactividad de los complejos catiónicos.
  - 4.5. Interpretación de los resultados de polimerización.
  - 4.6. Bibliografía.
-



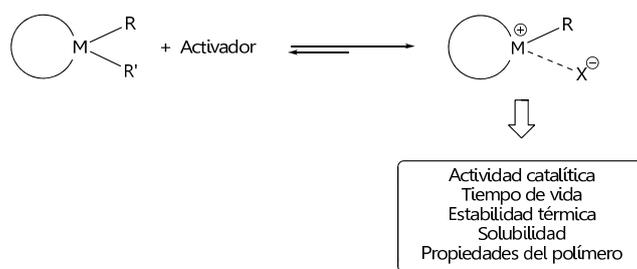
#### 4.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

Uno de los éxitos más importantes de la química organometálica en los últimos 20 años, ha sido el desarrollo de catalizadores homogéneos de *sitio único*, entre los que conviene destacar aquellos basados en complejos de metales del grupo 4, ampliamente empleados en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas y monómeros polares.<sup>[1-5]</sup>

Los sistemas catalíticos están constituidos por un complejo metálico de fórmula general  $ML_2X_2$  (M = metal del grupo 4; L = ligando auxiliar; X = haluro, alquilo, amido o alcoxo) denominado *precatalizador*,<sup>[3]</sup> y un ácido fuerte de Lewis, generalmente basado en elementos del grupo 13, tal como metilaluminoxano (MAO) o tris-pentafluorofenilborano,<sup>[6-8]</sup> denominado *cocatalizador/activador*.

Numerosos estudios han permitido establecer que la especie realmente activa del proceso, el *catalizador*, es la especie catiónica generada cuando el cocatalizador abstrae un grupo X de la esfera de coordinación del centro metálico del precatalizador.<sup>[9-11]</sup> El conocimiento de la naturaleza de dicha especie es de sumo interés por la valiosa información que proporciona sobre el proceso catalítico, permitiendo a su vez, un mayor control sobre los factores que influyen en la microestructura del polímero resultante.

Hoy en día está ampliamente aceptado que, aunque el proceso de catálisis se desarrolla en la esfera de coordinación del centro metálico del componente catiónico,  $[ML_2X]^+$ , la parte aniónica,  $[XY]^-$ , juega un papel muy relevante (**Esquema 4. 1**).<sup>[10-14]</sup> La estabilidad, solubilidad, tiempo de vida y actividad catalítica de la especie activa, así como, las propiedades del polímero resultante (peso molecular, ramificación y estereoregularidad de la cadena de polímero) son propiedades que se ven afectadas de forma determinante por la naturaleza de dicho par iónico,  $[ML_2X]^+[XY]^-$ .



**Esquema 4. 1:** Formación del par iónico.

#### 4.1.1. Mecanismos de desactivación de la especie activa.

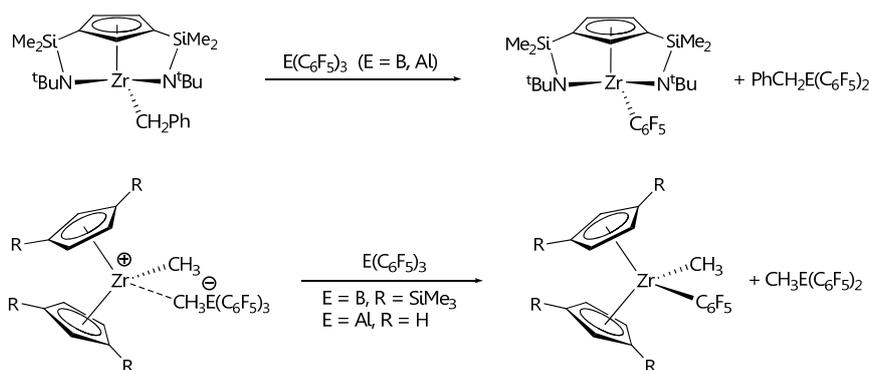
La actividad de los derivados catiónicos en los procesos de polimerización dependerá, en gran medida, de su estabilidad térmica. Por ello, el estudio de los posibles procesos de descomposición en los que pueden verse involucrados estas especies es de vital importancia. Los procesos más relevantes que pueden causar la desactivación de este tipo de sistemas pueden clasificarse en dos grandes grupos.<sup>[15-16]</sup>

- *Procesos de descomposición en los que se encuentran involucrados tanto el catión como el anión:*
  - Reacción de transferencia de un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$ .
  - Reacción de transferencia de un átomo flúor.
- *Procesos de descomposición en los que se encuentra implicado únicamente el catión:*
  - Activación intramolecular de enlaces C-H.
  - Activación intermolecular de enlaces C-X.

A continuación se comentará cada uno de ellos brevemente:

- ✓ *Transferencia de un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  del elemento del grupo 13 al metal.*

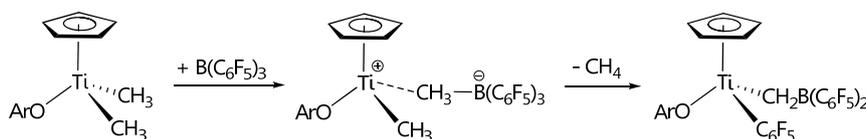
Este modo de desactivación consiste en la transferencia de un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  desde el anión borato o aluminato al centro metálico, generándose así, dos especies neutras independientes (**Esquema 4. 2**). Este proceso puede ser entendido como la transformación del producto cinético de la reacción, producto que se forma más rápidamente, en el producto termodinámicamente más estable.



**Esquema 4. 2:** Ejemplos de desactivaciones por transferencia de  $\text{C}_6\text{F}_5$ .

La transferencia de un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  desde el anión borato al centro metálico deficiente en electrones es una de las vías de desactivación más comunes.<sup>[15,17-23]</sup> Sin embargo, son mucho menos numerosos los ejemplos encontrados en la bibliografía donde la transferencia tiene lugar desde un anión aluminato.<sup>[24-25]</sup>

Entre los procesos de desactivación de la especie activa por transferencia de  $\text{C}_6\text{F}_5$  al centro metálico, se puede incluir un proceso análogo que implica la previa activación de un enlace C-H del grupo alquilo de la unidad borato con eliminación de uno de los ligandos alquilo de la esfera de coordinación del metal. El resultado final es una especie neutra que, además del ligando pentafluorofenilo transferido, posee un ligando (bispentafluorofenil)borilmetilo unido al metal (**Esquema 4. 3**).<sup>[17,21-22,26-30]</sup>

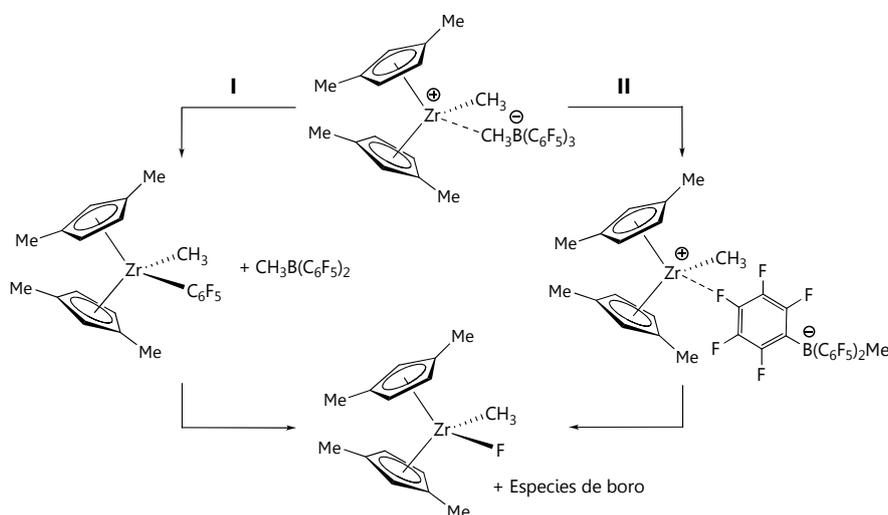


**Esquema 4. 3:** Desactivación por transferencia de  $\text{C}_6\text{F}_5$  y eliminación de alcano.

✓ *Transferencia de un átomo de flúor al metal.*

En ausencia de especies dadoras en el medio, la especie catiónica generada por reacción entre el precatalizador y el cocatalizador, puede estabilizarse por interacción con los átomos de flúor presentes en los anillos perfluorados del anión. Factores como el tiempo o la temperatura favorecen la transferencia total de dicho átomo, formándose de ese modo, un derivado fluorado neutro.<sup>[15,25,31-32]</sup>

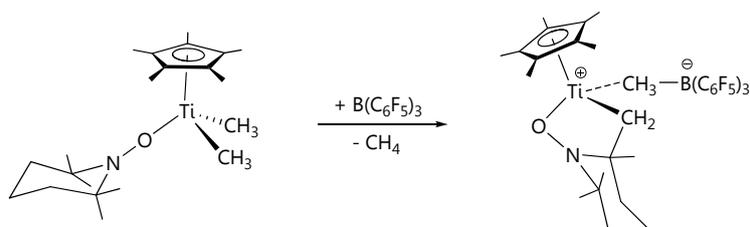
En la bibliografía se describen dos posibles mecanismos para explicar la transferencia de flúor al metal (**Esquema 4. 4**). El primero (**I**), implica la transferencia previa de un grupo  $C_6F_5$  al centro metálico y posterior transferencia del átomo de flúor en posición *orto* y el segundo (**II**), supone la eliminación directa de uno de los átomos de flúor del anión borato. Procesos análogos en los que participe un anión alquilaluminato no han sido descritos.



**Esquema 4. 4:** Transferencia de un átomo de flúor entre el anión y el catión.

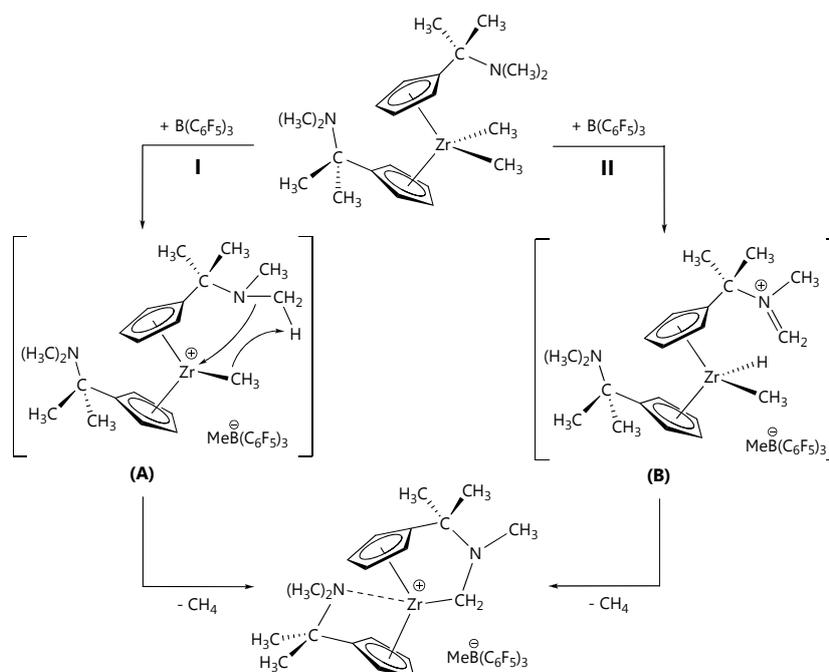
✓ *Activación intramolecular de un enlace C-H.*

Este proceso tiene lugar cuando alguno de los enlaces C-H, de cualquiera de los ligandos presentes en la esfera de coordinación del centro metálico, se encuentra lo suficientemente accesible como para que se produzca su activación. La acidez de Lewis y la congestión estérica del centro metálico son factores importantes que determinan que el proceso tenga lugar.<sup>[15,33-40]</sup> Un ejemplo de este proceso se representa en el **Esquema 4. 5**.



**Esquema 4. 5:** *Activación intramolecular de un enlace C-H.*

Aunque el mecanismo del proceso no se conoce con absoluta certeza, algunos autores proponen dos posibles caminos de reacción, como recoge el **Esquema 4. 6**.<sup>[33-34]</sup> Uno de ellos (**I**), supone la eliminación directa del átomo de hidrógeno por parte de un grupo alquilo presente en la esfera de coordinación del metal (**A**), con eliminación del correspondiente alcano y formación de un nuevo enlace M-C y el otro (**II**), implica un proceso inicial de eliminación de protón, generándose un intermedio hidruro (**B**) que posteriormente evoluciona con eliminación de alcano y formación del enlace M-C.

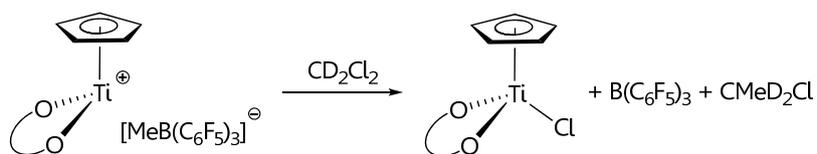


**Esquema 4. 6:** Propuestas de mecanismo para la activación intramolecular de un enlace C-H.

Aunque las activaciones de enlaces C-H son procesos de desactivación comunes en el caso de especies catiónicas en las que el contranión es un alquilborato, no existen hasta el momento ejemplos descritos en los que el anión que acompaña al fragmento catiónico sea un anión alquilaluminato.

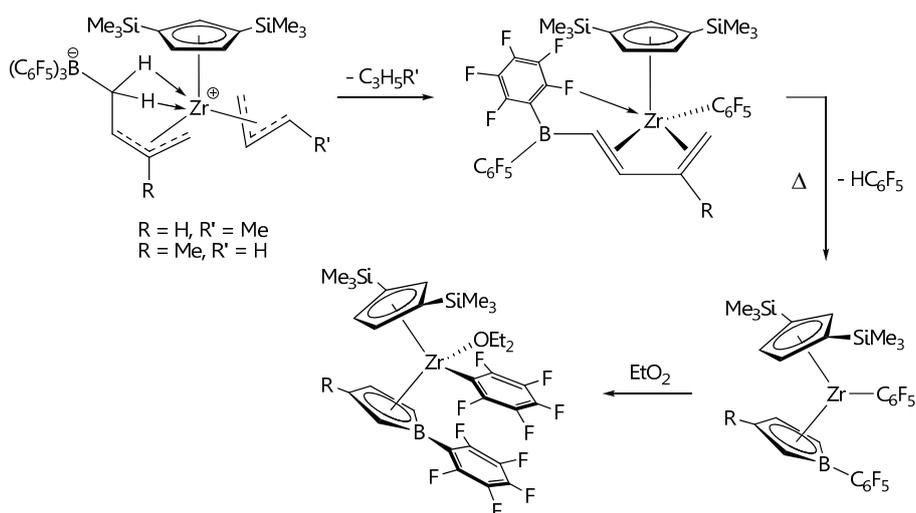
✓ *Activación intermolecular de un enlace C-X.*

Cuando el complejo catiónico reacciona con alguna especie presente en el medio, generalmente el disolvente, puede provocar la activación de uno de los enlaces C-X de dicha especie. El proceso termina con la transferencia total del átomo X al metal (**Esquema 4. 7**).<sup>[40-47]</sup>



**Esquema 4. 7:** Activación intermolecular de un enlace C-Cl.

Tal y como se ha comentado al comienzo de este capítulo, la importancia de las especies catiónicas, generadas por reacción de un derivado alquilo con un ácido de Lewis, reside en sus aplicaciones en los procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas. No obstante, este tipo de reacciones ha adquirido importancia propia debido al gran interés que despiertan por sí mismas. A veces, la especie catiónica es suficientemente estable, de modo que no presenta actividad en el proceso de polimerización, pero exhibe un enorme interés por sus características estructurales o por su reactividad posterior que lleva a la síntesis de nuevos tipos de derivados organometálicos con estructuras novedosas. Un ejemplo se recoge en el **Esquema 4. 8**.<sup>[48-52]</sup>

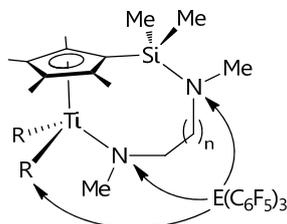


**Esquema 4. 8:** Síntesis de nuevos derivados a partir de una especie catiónica.

## 4.1.2. Objetivos.

Después de haber sintetizado y caracterizado los complejos ciclopentadienil-amido descritos en el capítulo anterior y de haber realizado las pruebas de polimerización de metilmetacrilato, el siguiente objetivo planteado fue determinar la naturaleza de la especie activa, derivada de la reacción entre un complejo de tipo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{RR}']$  y un cocatalizador (ácido de Lewis), para poder establecer su modo de actuación en el proceso de polimerización. Por ello el presente capítulo se dedica al estudio de especies catiónicas generadas por reacción de algunos de los complejos alquilo descritos anteriormente con diferentes ácidos de Lewis fuertes, basados en elementos del grupo 13,  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ )<sup>a</sup>. Posteriormente, considerando de forma conjunta los datos obtenidos en estos ensayos y los resultados de las pruebas de polimerización, se establecerán las hipótesis acerca de su modo de actuación y de los factores que afectan a la supuesta especie activa derivada del complejo alquilo ciclopentadienil-amido de titanio.

En estos complejos ciclopentadienil-amido, además de los grupos alquilo unidos al centro metálico, existen otros centros básicos susceptibles de ser atacados por ácidos de Lewis (**Figura 4. 1**), como son los átomos de nitrógeno de tipo amido (Ti-N) y amino (Si-N) presentes en la molécula.



**Figura 4. 1:** Representación de los posibles centros de ataque del ácido de Lewis.

<sup>a</sup>A lo largo de la discusión de resultados, el ácido de Lewis  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $0,5 \text{ C}_7\text{H}_8$ ) se representará como  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

No obstante, debido a que el par de electrones libre de cada uno de los átomos de nitrógeno se encuentra comprometido con el metal o con el átomo de silicio a través de interacciones  $\pi$ , es razonable pensar que se encuentren poco accesibles para el ataque del ácido de Lewis  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ), y, por lo tanto, poco probable que se observe reacción sobre alguno de estos átomos de nitrógeno. En conclusión, se puede prever que en la reacción de los derivados de tipo alquilo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}RR']$  con ácidos de Lewis, el ataque se producirá selectivamente sobre alguno de los enlaces M-R, mientras, los átomos de nitrógeno amido y amino permanecerán inalterados.

#### 4.2. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DIALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS.

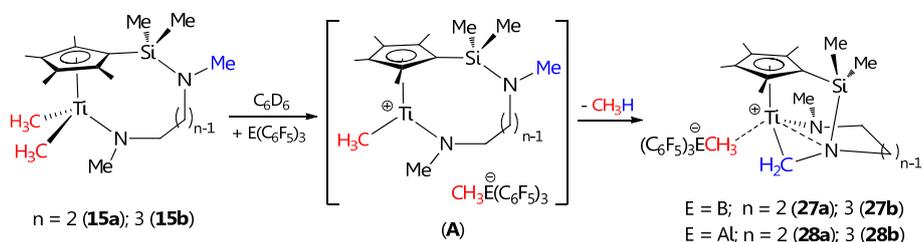
En este apartado, se describen las reacciones de los derivados dimetilo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}Me_2]$  ( $n = 2, \mathbf{15a}; 3, \mathbf{15b}$ ) con tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil)alano,  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ). El objetivo de estas reacciones es obtener y caracterizar los complejos catiónicos, considerados como las especies activas cuando estos sistemas se utilizan como catalizadores en los procesos de polimerización de metilmetacrilato discutidos en el capítulo anterior.

También se estudiará la reactividad de  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) frente a los derivados bencilmetilo  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_n-\kappa NMe\}BzMe]$  ( $n = 2, \mathbf{18a}; 3, \mathbf{18b}$ ) que presentan dos grupos alquilo diferentes en la esfera de coordinación del átomo metálico. Los resultados obtenidos nos permitirán analizar la selectividad de estas reacciones en función de la naturaleza del grupo alquilo.

El estudio se ha realizado mediante el seguimiento de las reacciones por espectroscopia de resonancia magnética nuclear a temperatura ambiente, empleando tubos valvulados de RMN con cierre de teflón. No obstante, varias de las especies identificadas espectroscópicamente se han podido aislar posteriormente a nivel preparativo.

4.2.1. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $E = \text{B}$ ,  $n = 2$ , **27a**;  $n = 3$ , **27b**;  $E = \text{Al}$ ,  $n = 2$ , **28a**;  $n = 3$ , **28b**) y  $[\text{Ti}^+\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{NCH}\{\text{Al}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\{(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\}]$  ( $n = 1$ , **29a**;  $2$ , **29b**).

La reacción de los complejos dimetilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  ( $n = 2$ , **15a**;  $3$ , **15b**) con un equivalente de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $E = \text{B}$ ,  $\text{Al}$ ) a temperatura ambiente, y empleando  $\text{C}_6\text{D}_6$  como disolvente, transcurre de forma instantánea, como refleja el cambio inmediato de color de la disolución que se produce, conduciendo específicamente a un único compuesto final. Los productos obtenidos son solubles en benceno deuterado y se identifican, en base al estudio estructural que se comenta a continuación, como los correspondientes derivados zwitteriónicos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $E = \text{B}$ ,  $n = 2$ , **27a**;  $3$ , **27b**;  $E = \text{Al}$ ,  $n = 2$ , **28a**;  $3$ , **28b**) (Esquema 4. 9).

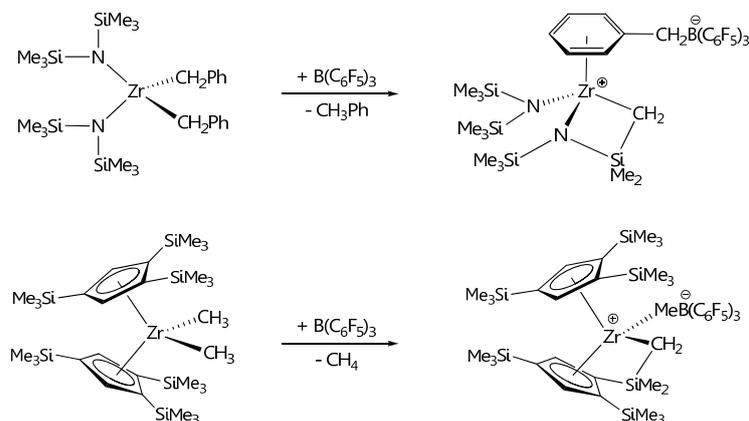


Esquema 4. 9: Reacción de los complejos **15a** y **15b** con  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

La formación de estos complejos se explica, admitiendo la formación inicial de los correspondientes complejos catiónicos originados por la eliminación de uno de los grupos metilo unidos a titanio (intermedio **A**, Esquema 4. 9). Estos complejos catiónicos no resultan estables y evolucionan inmediatamente con la activación de un enlace C-H del grupo metilo unido al nitrógeno amino, con desprendimiento de metano, tal y como se confirma por RMN.

Tratando de observar por RMN la especie catiónica que se debería originar inicialmente (intermedio **A**), se llevaron a cabo estas mismas reacciones a baja temperatura,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Desafortunadamente, todos los intentos fueron infructuosos y en todos ellos se observa únicamente la formación de los complejos finales **27** y **28**, lo que parece apuntar a que, una vez formada la primera especie catiónica, el proceso de activación del enlace C-H está especialmente favorecido para este tipo de sistemas.

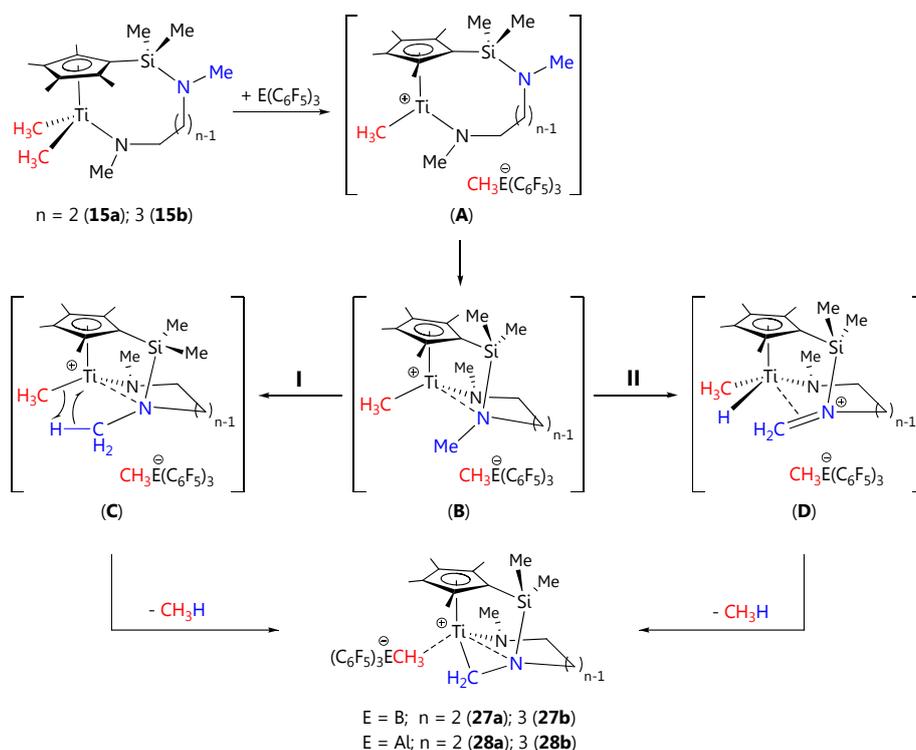
La formación de los complejos catiónicos **27-28** implica la activación selectiva de un enlace C-H del grupo metilo unido al átomo de nitrógeno amino, "SiNMe". En ningún caso se ven implicados en los procesos de activación que hemos estudiado, los grupos metilo unidos directamente a silicio, como sucede en sistemas deficientes electrónicamente análogos (**Esquema 4. 10**),<sup>[35,53]</sup> o el grupo metilo unido al nitrógeno amido, "TiNMe", aún cuando este último se encuentra, inicialmente, más próximo al átomo de titanio.



**Esquema 4. 10:** Ejemplos de activaciones de enlaces C-H en grupos SiMe.

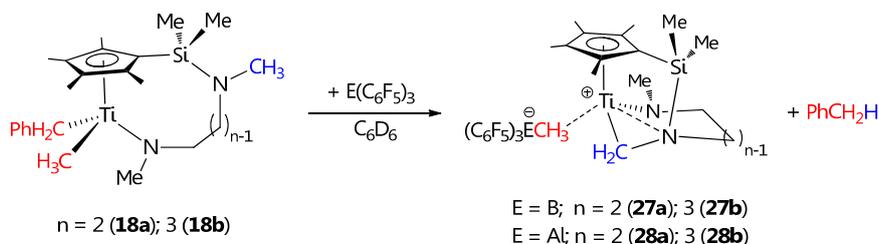
Aunque no se ha llevado a cabo un estudio mecanístico en profundidad, resulta razonable proponer que en el transcurso de la reacción (**Esquema 4. 11**) la coordinación del átomo de nitrógeno amino juega un papel primordial a la hora de favorecer la activación del enlace C-H del grupo "SiNCH<sub>3</sub>", inicialmente situado muy alejado del

átomo de titanio. La secuencia de reacción se debe iniciar con la transferencia de uno de los grupos metilo unidos a titanio al átomo de boro o aluminio, dando lugar a un intermedio catiónico (**A**). A continuación, el carácter electrofílico del centro metálico en (**A**) forzaría la coordinación intramolecular del nitrógeno amino a titanio (**B**), lo que sin duda induce cierto carácter de amonio a dicho átomo de nitrógeno, que se traduce en un incremento de la acidez de los protones "SiNCH<sub>3</sub>". Además, dicha coordinación aproxima estos protones al grupo básico "TiCH<sub>3</sub>". Ambos factores contribuyen a favorecer la activación intramolecular de un protón del fragmento "SiNCH<sub>3</sub>". En cuanto a la propia activación a partir de (**B**), de acuerdo a los datos bibliográficos existentes respecto a este tipo de procesos, ésta podría tener lugar a través de dos caminos diferentes.<sup>[33-35,37,39]</sup> El primero (**I**), consiste en un proceso directo de abstracción-β por parte del grupo metilo unido a titanio (**C**) con eliminación de metano y formación del enlace "Ti-CH<sub>2</sub>-N"; mientras que el segundo (**II**), consta de dos pasos, inicialmente se produce una eliminación-β, con la formación de un intermedio hidruro (**D**), y posteriormente la eliminación de una molécula de metano y la adición del grupo imonio, "H<sub>2</sub>C=N<sup>+</sup>". En cualquiera de los casos el producto final resulta ser el compuesto **27** o **28**, en el que el anión se encuentra interaccionando con el complejo catiónico.



**Esquema 4. 11:** Posibles caminos de formación de los complejos **27** y **28**.

La reacción de los derivados bencilmetilo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-κNMe}BzMe] ( $n = 2$ , **18a**;  $3$ , **18b**) con un equivalente de E(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (E = B, Al), en las mismas condiciones que las descritas anteriormente en el caso de los derivados dialquilo **15a** y **15b**, conduce específicamente a la formación de los productos de activación [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-κNMe}]<sup>+</sup>[MeE(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (E = B,  $n = 2$ , **27a**;  $3$ , **27b**; E = Al,  $n = 2$ , **38a**;  $3$ , **28b**) y liberación de tolueno (**Esquema 4. 12**). Este resultado implica que el grupo sustraído inicialmente por el ácido de Lewis es el metilo y no el bencilo, siendo este último el que posteriormente abstrae el protón del grupo “SiNMe” eliminándose como tolueno. Este resultado está de acuerdo con lo observado en procesos análogos descritos en la bibliografía, que indican que el ataque del ácido de Lewis sobre el grupo metilo se encuentra cinética y termodinámicamente favorecido frente a la sustracción del grupo bencilo.<sup>[43,54-56]</sup>



**Esquema 4. 12:** Reacción de los complejos **18a** y **18b** con  $E(C_6F_5)_3$ .

Todos los complejos obtenidos se han caracterizado por espectroscopia de RMN y, en los casos en los que ha resultado posible, mediante análisis elemental (compuestos **27a** y **28a**). Los datos espectroscópicos de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$  se recogen en la **Tabla 4. 1** y **Tabla 4. 2**, mientras que en la **Tabla 4. 3** se muestran los de RMN de  $^{19}F$ .

La formación del anión  $[MeE(C_6F_5)_3]^-$  ( $E = B$  o  $Al$ ), y por lo tanto la transferencia de un grupo metilo de titanio al elemento del grupo 13, queda claramente puesta de manifiesto por la presencia de una señal ancha que aparece en el espectro de RMN de  $^1H$  y que se asigna a los protones del grupo metilo del anión borato a  $\delta -0.02$  (**27a**) y  $0.05$  (**27b**) o aluminato a  $\delta -0.55$  (**28a**) y  $-0.63$  (**28b**). Otro dato indicativo de la formación de estos aniones, es el desplazamiento a campo alto de la resonancia debida a los átomos de flúor en las posiciones *para* de los anillos, respecto a la observada en el correspondiente ácido de Lewis  $E(C_6F_5)_3$ .<sup>[57-58]</sup>

El comportamiento espectroscópico de estos complejos confirma su simetría  $C_1$ , lo que está de acuerdo con la estructura propuesta. Como consecuencia de la quiralidad de estas moléculas, el espectro de RMN de  $^1H$  muestra cuatro señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo, una señal para cada uno de los grupos metilo unidos a silicio y un multiplete para cada uno de los protones metilénicos de la cadena  $N(CH_2)_nN$  ( $n = 2, 3$ ).

Tabla 4. 1: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **27a** y **28a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

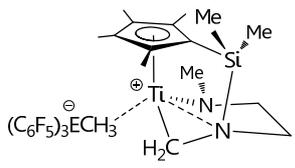
			
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (27a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (27a)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	-0.24, -0.08 (s, 2 x 3H)	-1.4, -1.0	
MeB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0.02 (s.a., 3H)	16.8	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.25, 1.59, 1.62, 1.71 (s, 4 x 3H)	11.1, 11.2, 12.0, 13.7	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.78, 2.38 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2 x 1H)	81.8	
TiNMe	2.32 (s, 3H)	41.1	
SiNCH <sub>2</sub>	2.55, 3.14 (m, 2 x 1H)	57.3	
TiNCH <sub>2</sub>	2.68, 2.70 (m, 2 x 1H)	64.7	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		98.9, 121.0, 125.5, 128.9, 131.0	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		118.5, 137.4, 140.9, 149.0	
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (28a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (28a)</b>	
MeAl(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0.55 (s.a., 3H)	1.3	
SiMe <sub>2</sub>	-0.22, -0.04 (s, 2 x 3H)	-1.4, -1.1	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.28, 1.59, 1.69, 1.70 (s, 4 x 3H)	10.9, 11.2, 12.0, 13.7	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.80, 2.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 x 1H)	81.3 ( $^2J_{\text{CH}} = 154.4$ Hz)	
TiNMe	2.37 (s, 3H)	40.9	
SiNCH <sub>2</sub>	2.55, 3.17 (m, 2 x 1H)	57.2	
TiNCH <sub>2</sub>	2.69, 2.72 (m, 2 x 1H)	64.8	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		99.1, 121.1, 125.6, 128.8, 129.8	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		118.0, 137.0, 141.1, 150.2	
	<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>	<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (SiN / TiN)</b>	
	3.0 ( <b>27a</b> )      2.9 ( <b>28a</b> )	51.9 / 256.5 ( <b>27a</b> )      51.1 / 249.1 ( <b>28a</b> )	

Tabla 4. 2: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **27b** y **28b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (27b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (27b)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	-0.16, -0.06 (s, 2 x 3H)	-1.9, -0.6	
MeB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.05 (s.a., 3H)	16.8	
CH <sub>2</sub>	1.25, 1.88 (m, 2 x 1H)	25.9	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.31, 1.50, 1.69, 1.72 (s, 4 x 3H)	11.5, 12.0, 12.7, 13.9	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.60, 1.85 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 x 1H)	71.9	
TiNCH <sub>2</sub>	2.32, 2.39 (m, 2 x 1H)	58.8	
SiNCH <sub>2</sub>	2.37, 2.68 (m, 2 x 1H)	49.3	
TiNMe	2.44 (s, 3H)	41.1	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		101.3, 121.5, 126.8, 128.7, 133.6	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		114.6, 136.0, 138.8, 148.7	
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (28b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (28b)</b>	
MeAl(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0.63 (s.a., 3H)	0.5	
SiMe <sub>2</sub>	-0.17, -0.03 (s, 2 x 3H)	-1.8, -0.5	
CH <sub>2</sub>	1.21, 1.86 (m, 2 x 1H)	26.3	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.34, 1.65, 1.66, 1.68 (s, 4 x 3H)	11.3, 12.0, 12.8, 13.9	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.56, 1.91 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 x 1H)	71.0 ( $^2J_{\text{CH}} = 158.5$ Hz)	
TiNCH <sub>2</sub>	2.37, 2.38 (m, 2 x 1H)	58.6	
TiNMe	2.39 (s, 3H)	41.1	
SiNCH <sub>2</sub>	2.46, 2.69 (m, 2 x 1H)	49.4	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		100.7, 121.3, 126.4, 128.0, 132.1	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		118.6, 137.1, 143.4, 150.2	
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>		<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (SiN / TiN)</b>	
2.8 ( <b>27b</b> )	3.0 ( <b>28b</b> )	31.4 / 277.4 ( <b>27b</b> )	26.4 / 269.1 ( <b>28b</b> )

La característica más destacable de estos espectros es la ausencia del singlete asignado al grupo metilo del fragmento "SiNMe" en los compuestos de partida y, en su lugar, la aparición de un par de dobletes centrados en  $\delta$  1.78, 2.38 (**27a**), 1.60, 1.85 (**27b**), 1.80, 2.55 (**28a**)

y 1.56, 1.91 (**28b**) correspondientes a un sistema de espín AB asignado a los protones diastereotópicos del grupo metileno generado, "Ti-CH<sub>2</sub>-NSi". Estos datos confirman la activación del enlace C-H y la transformación del grupo metilo en un grupo metileno puente entre el átomo de titanio y el nitrógeno amino. La correlación de dichos protones con el átomo de silicio, en el experimento HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si, corrobora la proximidad del grupo CH<sub>2</sub> al átomo de silicio, lo que despeja cualquier duda sobre la naturaleza del grupo metilo que sufre el proceso de activación.

En estos compuestos, los valores de las constantes de acoplamiento escalar protón-protón (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> < 7 Hz) y protón-carbono (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> > 150 Hz) en el sistema "TiCH<sub>2</sub>N" son menor y mayor, respectivamente, a los valores típicos esperados para un sistema en el que el carbono presenta una hibridación ideal *sp*<sup>3</sup>, lo que avala la disposición de enlace propuesta del fragmento "κ<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>N".<sup>[33-34,59-60]</sup> Asimismo, los valores de la constante de acoplamiento protón-protón, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>, son similares a los observados en el capítulo anterior para el sistema "Ti-CH<sub>2</sub>-N" en los complejos monoalquilo **20b** (5.5 Hz) y **21b** (7.5 Hz), en los que se propone una interacción análoga.

Adicionalmente, se observa cómo las resonancias de los átomos de nitrógeno amido (TiN) y amino (SiN), en el espectro de RMN de <sup>15</sup>N, se desplazan sensiblemente a valores más positivos (campo más bajo) respecto a los compuestos activados de estructura análoga discutidos en el capítulo anterior (**20b** y **21b**). Este comportamiento se explica probablemente en base a la mayor acidez del centro metálico en estos complejos debido a su carácter catiónico, lo que obliga a una mayor cesión del par de electrones por parte de los ambos átomos de nitrógeno.

La diferencia de desplazamiento químico entre los átomos de flúor en las posiciones *para* y *meta* de los grupos pentafluorofenilo ( $\Delta\delta = \delta F_p - \delta F_m$ ), es un criterio muy útil para establecer si existe o no interacción entre el anión alquilborato [RB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y el átomo metálico del complejo catiónico. Un valor de  $\Delta\delta$  superior 3, indica la existencia de

interacción entre los componentes del par iónico, mientras que un valor inferior, sugiere la ausencia de la misma.<sup>[53,61-62]</sup> Los valores de  $\Delta\delta$  encontrados para las especies catiónicas **27a** y **27b** son claramente superiores a 3 (4.6 y 4.2, respectivamente) (Tabla 4. 3), avalando la coordinación del anión metilborato a titanio.

Tabla 4. 3: Datos de RMN-<sup>19</sup>F ( $\delta$  en ppm) para los complejos **27-28** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Compuesto	27a	27b	28a	28b
<i>m</i> -(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-165.1	-165.4	-162.3	-162.4
<i>p</i> -(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-160.5	-161.2	-155.0	-155.2
<i>o</i> -(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-132.6	-132.5	-122.2	-122.3
$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta_p - \Delta\delta_m$ )	4.6	4.2	---	---

La solubilidad que presentan los compuestos **28a** y **28b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y la similitud de su comportamiento espectroscópico con el de los derivados análogos de boro, sugiere la existencia de interacción anióncatión. Para obtener información sobre la proximidad de los protones del grupo metilo unido a aluminio a los protones del fragmento catiónico y poder así confirmar dicha interacción, al no disponer de un criterio análogo al empleado anteriormente en el caso de boro (valor  $\Delta\delta = \delta F_p - \delta F_m$ ), se recurrió a realizar experimentos NOESY-2D (Figura 4. 2).

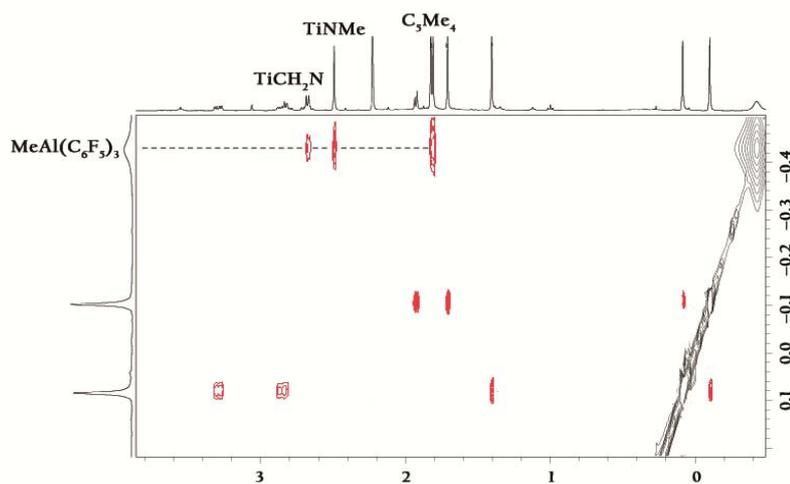
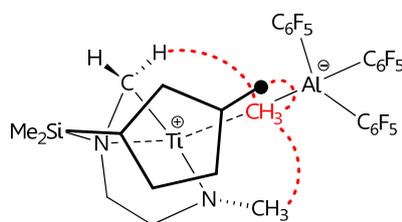


Figura 4. 2: Extracto del espectro bidimensional NOESY del compuesto **28a**.

En la **Figura 4. 2** se observa la existencia de efecto NOE entre los protones del grupo metilo unido a aluminio con los protones de uno de los grupos metilo del anillo, con los protones del grupo metilo "TiNMe" y con uno de los protones del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N". Este comportamiento confirma la proximidad de ambos componentes del par iónico, de acuerdo a la representación de la **Figura 4. 3** y permite proponer la existencia de interacción anión-catión.<sup>[43,63]</sup>



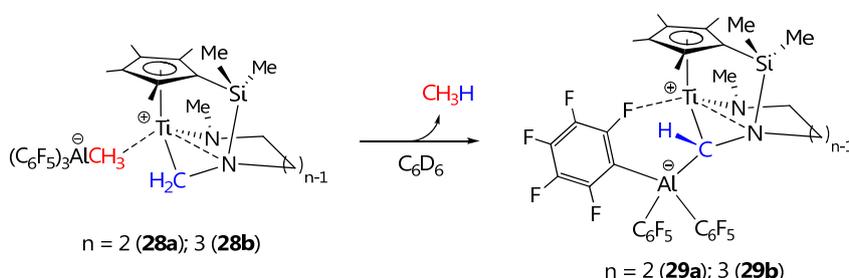
**Figura 4. 3:** Representación espacial simplificada del complejo **28a**.

La aplicación de métodos de difusión (PGSE) de RMN como herramienta en la determinación de la naturaleza de las interacciones en este tipo de pares iónicos, ha despertado un gran interés en los últimos años.<sup>[56,63-66]</sup> En el espectro bidimensional (PGSE) se observan diferentes frentes de difusión en función de la velocidad con la que cada especie individual se desplaza, lo que resulta ser inversamente proporcional a su tamaño.

El experimento PGSE se realizó a temperatura ambiente y empleando una disolución del complejo **28a**,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ . El resultado muestra un único frente de difusión lo que revela, dado el diferente tamaño que presentarían de manera independiente el anión y el catión, que los dos componentes forman un par iónico y se desplazan conjuntamente, corroborando la interacción que existe entre ambos.

La estabilidad de estos pares iónicos en disolución depende en gran medida de la naturaleza del contranión. Así, mientras que los complejos que poseen el anión borato (complejos **27a** y **27b**) se descomponen con el tiempo dando lugar a una mezcla de compuestos

no identificados, los compuestos con el anión metilaluminato (complejos **28a** y **28b**) evolucionan liberando un segundo equivalente de metano y conduciendo específicamente a la formación de los derivados  $[Ti^+\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2NCH\{Al^-(C_6F_5)_3\}[(CH_2)_{n-\kappa}NMe]\}]$  ( $n = 2$ , **29a**;  $3$ , **29b**), en los que el grupo "CH" adopta la disposición puente entre los átomos de titanio, de aluminio y el nitrógeno amino (**Esquema 4.13**).



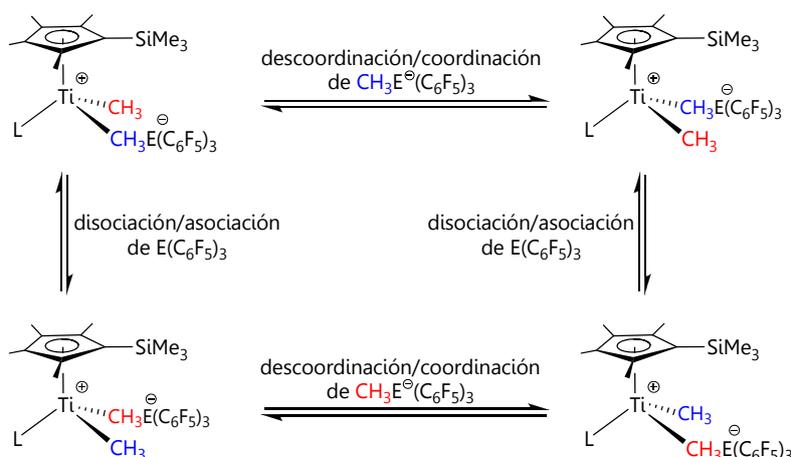
**Esquema 4.13:** Formación de los complejos catiónicos **29a** y **29b**.

Este proceso hay que verlo como el resultado de la activación de un segundo enlace C-H, en esta ocasión del grupo metileno puente formado con anterioridad, que transcurre con la eliminación del grupo metilo unido a aluminio, al tiempo que el aluminio se enlaza al grupo "CH" formado. A nuestro entender, ésta es la primera ocasión en la que se describe un proceso de activación semejante en este tipo de derivados.

La longitud de la cadena hidrocarbonada que conecta los dos átomos de nitrógeno, determina la facilidad con la que transcurre esta reacción. Mientras que la transformación del complejo de cadena más larga ( $n = 3$ ) se completa en sólo una noche a temperatura ambiente, cuando la longitud de la cadena es menor ( $n = 2$ ) la conversión es mucho más lenta e incompleta. Ni siquiera al calentar la muestra a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante una semana se alcanza la conversión completa.

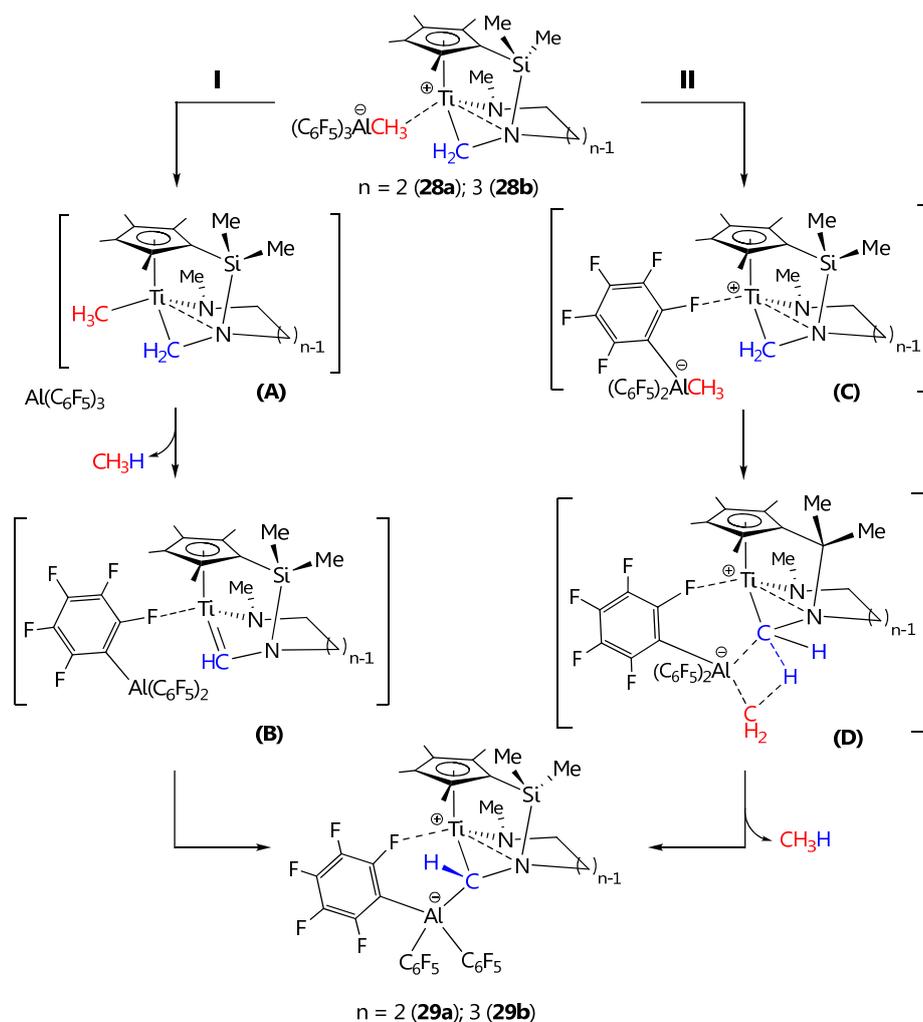
En la bibliografía, se encuentran numerosos estudios que demuestran que pares iónicos generados por reacción de derivados dimetilo de metales del grupo 4 con  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ), están implicados en procesos dinámicos de descoordinación/coordinación

del anión al centro metálico y de disociación/asociación de  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B$  o  $Al$ ) a uno de los grupos alquilo enlazados al metal (**Esquema 4.14**).<sup>[12,15,28,32,67-70]</sup>



**Esquema 4.14:** Procesos dinámicos de los pares iónicos en disolución.

En base a este comportamiento, se pueden proponer dos posibles caminos de reacción para justificar la formación de las especies **29a** y **29b** (**Esquema 4.15**). El primero (**I**), implica la disociación inicial de  $Al(C_6F_5)_3$ , originándose el correspondiente complejo neutro (**A**). La posterior activación de un enlace C-H del fragmento "TiCH<sub>2</sub>N" con liberación intramolecular de una molécula de metano, conduce a un intermedio metilideno (**B**) que posteriormente experimenta el ataque electrofílico del  $Al(C_6F_5)_3$  libre.<sup>[71]</sup> El camino de reacción (**II**) supone la eliminación directa del anión metilaluminato. En este caso, la descoordinación del anión (**C**), asistida o no por la coordinación de una molécula de disolvente al centro metálico, promueve la activación de uno de los enlaces C-H del grupo metileno, a través de un estado de transición de cuatro centros (**D**), que evolucionará con pérdida de una molécula de metano y generación del enlace Al-C.<sup>[28]</sup>



**Esquema 4. 15:** Posibles caminos de reacción para explicar la formación de los complejos **29a** y **29b**.

Tal y como se describe en el apartado 3.2.3. del capítulo 3, se ha comprobado que los derivados dialquilo de cadena larga,  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_3-\kappa NMe\}RR']$  ( $R = R' = Me$ , **15b**;  $R = Bz$ ,  $R' = Me$ , **18b**), sufren la activación intramolecular de un enlace C-H cuando se mantienen a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo. Además, el intermedio alquilideno propuesto tras la disociación de la molécula de  $Al(C_6F_5)_3$  y posterior eliminación de una molécula de metano (**B**), es de la misma naturaleza que las especies intermedias **B**

y **C** propuestas en el proceso de formación de los complejos parcialmente deuterados **22b-d<sub>7</sub>** y **22b-d<sub>8</sub>** (Esquema 3. 14). Teniendo esto en cuenta, sería razonable pensar que la formación de los complejos catiónicos **29a** y **29b**, transcurre a través de las especies alquilo neutras (**A**), generadas tras la disociación de la molécula de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , de acuerdo con el camino de reacción (**I**). Del mismo modo, el hecho de que este tipo de activaciones no se observen para los derivados dialquilo análogos de cadena más corta ( $n = 2$ ) significa que, una mayor longitud de cadena ( $n = 3$ ) favorece la disposición adecuada de los sustituyentes para que la activación del enlace C-H tenga lugar, justificando del mismo modo, que el proceso de evolución para el complejo **28b** esté más favorecido que para el complejo de cadena más corta **28a**.

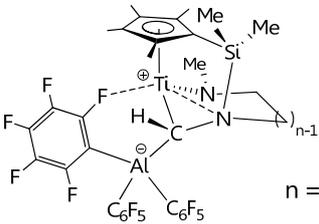
Asimismo, el camino de reacción (**I**), el cual implica la ruptura inicial del enlace Al-C, justifica la mayor estabilidad de los derivados análogos **27a** y **27b** con el anión borato, frente a procesos de evolución similar, considerando la mayor fortaleza del enlace B-C.

La estructura de los complejos **29a** y **29b** se establece en base al estudio estructural realizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  (Tabla 4. 4) y  $^{19}\text{F}$  (Tabla 4. 5). La característica más relevante de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos compuestos, es la desaparición simultánea de la señal ancha de los protones del grupo metilo unido a aluminio y de los dos dobletes correspondientes a los protones diastereotópicos del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N" observados en los complejos previos a la evolución de **28a** y **28b**, y en su lugar, la aparición de un singlete que integra a un único protón y que se encuentra desplazado a campo menor respecto al punto medio de los dobletes del grupo "Ti-CH<sub>2</sub>-N" en los compuestos **28a** y **28b** ( $\Delta\delta = 1.06$ , **29a**;  $1.27$ , **29b**). Dicha resonancia se asigna al protón del grupo metileno aniónico "Ti- $\mu(\kappa^2\text{NCH})\text{-Al}$ ".

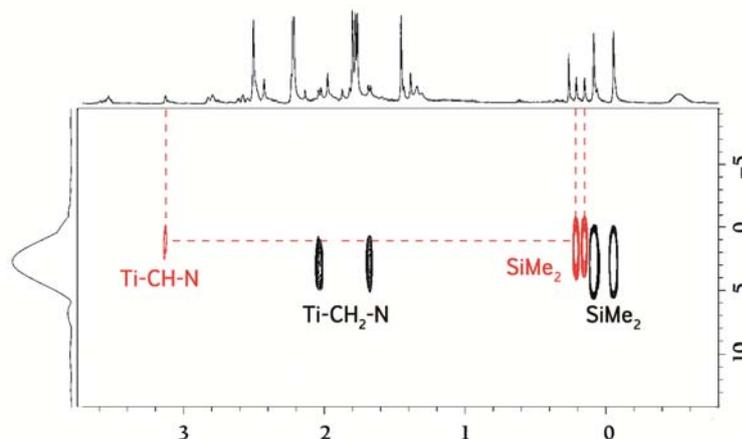
El resto del espectro es similar al descrito con anterioridad para la especie precursora correspondiente, **28a** o **28b**. En ambos casos su comportamiento espectroscópico se corresponde con el de compuestos que presentan una simetría  $C_1$ . Así, tanto los grupos metilo

del ligando ciclopentadienilo como los unidos a silicio, además de los protones metilénicos de la cadena carbonada que conecta los dos átomos de nitrógeno, no son equivalentes.

**Tabla 4. 4:** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **29a** y **29b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

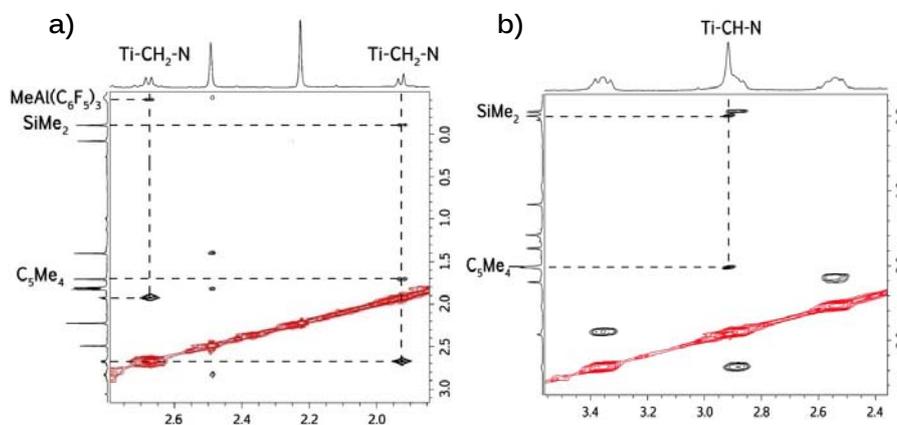
		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (29a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (29a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	-0.05, -0.04 (s, 2 x 3H)	-1.4, -0.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.24, 1.72, 1.84, 2.13 (s, 4 x 3H)	10.0, 10.7, 12.3, 14.6
TiNMe	2.25 (s, 3H)	40.4
TiNCH <sub>2</sub>	2.68, 3.17 (m, 2 x 1H)	63.4
Ti-CH-N	3.24 (s, 1H)	no se observa
SiNCH <sub>2</sub>	3.36, 3.93 (m, 2 x 1H)	55.3
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		99.8, 123.2, 125.5, 128.7, 129.9
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		112.9, 136.7, 140.2, 149.9
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (29b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (29b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.03, 0.09 (s, 2 x 3H)	-1.9, -0.1
CH <sub>2</sub>	1.02, 1.77 (m, 2 x 1H)	30.7
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.27, 1.68, 1.86, 2.12 (s, 4 x 3H)	10.3, 11.6, 13.3, 14.6
TiNCH <sub>2</sub>	2.24, 2.63 (m, 2 x 1H)	59.1
TiNMe	2.28 (s, 3H)	38.6
SiNCH <sub>2</sub>	2.96, 3.45 (m, 2 x 1H)	52.4
Ti-CH-N	3.01 (s, 1H)	no se observa
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		102.0, 123.7, 129.8, 132.2, 137.6
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		118.7, 136.9, 140.7, 150.3
	<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>	<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (SiN / TiN)</b>
	1.7 (29a)      1.7 (29b)	66.1 / 256.4 (29b)

En la **Figura 4. 4** se muestra el espectro bidimensional HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  (correlación  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  a larga distancia) de un mezcla de los complejos **28b** y **29b**. En éste se aprecia, para el compuesto **29b**, la señal de correlación entre el átomo de silicio y el protón del grupo "CH" (señales de color rojo), confirmando la proximidad de ambos átomos, lo que está de acuerdo con la estructura propuesta.



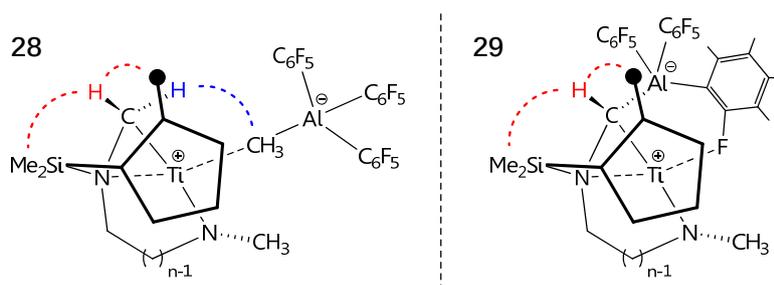
**Figura 4. 4:** Espectro bidimensional HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **28b** y **29b**.

Los espectros NOESY bidimensionales (**Figura 4. 5**) muestran los picos de correlación en el espacio de los protones de los fragmentos "Ti-CH<sub>2</sub>-N" y "Ti-CH-N" en los compuestos **28a** y **29b**, respectivamente.



**Figura 4. 5:** Extracto de los espectros NOESY-2D de los compuestos **28a** (a) y **29b** (b).

En el complejo **28a**, además de la relación mutua entre los protones metilénicos, se observa que uno de ellos interacciona con los protones del grupo metilo del anión metilaluminato, mientras que el otro, está relacionado con un metilo unido a silicio y con otro del anillo ciclopentadienilo. Estas últimas interacciones son las mismas que las que se observan para el protón asignado al fragmento "Ti-CH-N" en el compuesto **29b**. Por lo tanto, resulta razonable proponer que el protón del fragmento "Ti-CH-N" está orientado hacia el ligando ciclopentadienilo mientras que el fragmento  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  se aleja del anillo, disminuyendo la repulsión estérica entre grupos tan voluminosos (Esquema 4. 16).



Esquema 4. 16: Representación espacial simplificada de los complejos **28** y **29**.

Los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se ajustan adecuadamente a las estructuras propuestas. Hay que señalar, sin embargo, que en ellos no se observa la resonancia correspondiente al átomo de carbono del fragmento "Ti- $\mu(\kappa^2\text{NCH})\text{-Al}$ ". Tampoco en el experimento bidimensional HSQC  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  se aprecia señal de carbono alguna relacionada con el protón del grupo "CH". No obstante, este comportamiento no es inusual en sistemas de este tipo, donde el momento cuadrupolar del átomo de aluminio en ocasiones provoca un gran ensanchamiento de las resonancias de los carbonos unidos a éste, dificultando su identificación.<sup>[71]</sup>

En el espectro de RMN de  $^{15}\text{N}$  del complejo **29b**, las resonancias del átomo de nitrógeno unido a silicio y a titanio se desplazan, respectivamente, a campo menor ( $\Delta\delta = 40$ ) y mayor ( $\Delta\delta = 14$ ) respecto a las encontradas para dichos átomos de nitrógeno en la especie

precursora **28b**. Especialmente significativa es la diferencia en el desplazamiento de nitrógeno amino, lo que se atribuye a la coordinación del átomo de carbono del fragmento "Ti- $\mu(\kappa^2\text{NCH})$ -Al" a dos centros tan ácidos como titanio y aluminio.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  muestran un único juego de señales, con desplazamientos análogos a los observados para los derivados **28**, lo que permite descartar que el proceso de conversión de **28** en **29** suponga la transferencia de un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$ , del catión al anión, o la activación de un enlace C-F (Tabla 4. 5).<sup>[22-23,25,27]</sup>

Tabla 4. 5: Datos de RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **29a** y **29b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Compuesto	<i>m</i> -( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) <sub>3</sub>	<i>o</i> -( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) <sub>3</sub>
<b>29a</b>	-161.0	-154.5	-124.5
<b>29b</b>	-161.2	-154.6	-126.3

Por otro lado, destaca la anchura de la señal correspondiente a los átomos de flúor en *orto*-, lo que sugiere que en disolución, la molécula se encuentra involucrada en algún tipo de proceso dinámico. Para interpretar dicho comportamiento se postula que uno de los átomos de flúor en posición *orto* se encuentra interaccionando con el átomo de titanio. Pero esta interacción no es estática, sino que, a temperatura ambiente, los seis átomos de flúor-*orto* se están intercambiando rápidamente en la escala de tiempo de RMN.<sup>[72]</sup>

4.2.2. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(L)]^+ [\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $E = \text{B}$ ,  $L = \text{OEt}_2$ , **30a**;  $L = \text{THF}$ , **31a**;  $E = \text{Al}$ ,  $L = \text{THF}$ , **32a**).

Con el propósito de observar la especie catiónica que se forma inicialmente (**A**, Esquema 4. 11) en el proceso de formación de los complejos catiónicos **28** y **29**, se pensó llevar a cabo las mismas reacciones en presencia de distintas especies dadoras, capaces de aliviar la deficiencia electrónica del centro metálico en esta especie intermedia,<sup>[73-74]</sup> evitando así la coordinación del nitrógeno amino, paso

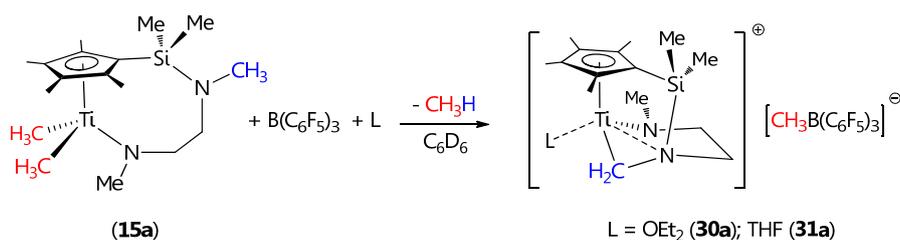
previo para que se produzca el posterior proceso de activación intramolecular del enlace C-H.

En este sentido, son numerosos los ejemplos descritos en la bibliografía en los que un derivado neutro de tipo  $\text{MCp}_2\text{Me}_2$  es capaz de coordinarse a un complejo catiónico de estequiometría  $[\text{MCp}_2\text{Me}]^+ [\text{A}]^-$ , estabilizándolo a través de la formación de una especie dinuclear catiónica con un grupo metilo puente,  $[(\text{MCp}_2\text{Me})_2(\mu\text{-Me})]^+ [\text{A}]^-$ .<sup>[75-77]</sup>

Con la finalidad de sintetizar especies dinucleares análogas, se trató una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15a**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , con 0.5 equivalentes de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) a temperatura ambiente. Inmediatamente, se observa el oscurecimiento de la mezcla de reacción y la precipitación de un sólido aceitoso de color oscuro. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de dicho aceite, en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , una vez decantada la disolución sobrenadante de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , muestra un conjunto de señales muy complejo entre las que se detectan las correspondientes a los complejos **27a** y **28a**, respectivamente. Sin embargo, la especie dinuclear esperada no se identificó con certeza, aunque algunos datos espectroscópicos estarían de acuerdo con su formación.

A la vista de estos resultados, se planteó realizar el mismo proceso en presencia de otras bases de Lewis mejor dadoras. Para ello, se llevó a cabo la reacción del complejo dimetilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15a**) con un equivalente del aducto  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{OEt}_2$  o con un equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y THF, en  $\text{C}_6\text{D}_6$  y a temperatura ambiente, de modo que la molécula de éter etílico, coordinada inicialmente a boro, o la molécula de THF, actuarán como bases coordinándose a titanio.<sup>[78]</sup> Cuando se añade el disolvente sobre la mezcla de ambos compuestos se observa la inmediata formación de aceites oscuros cuyo análisis espectroscópico indica que se trata de los derivados catiónicos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{(L)}]^+ [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $\text{L} = \text{OEt}_2$ , **30a**;  $\text{L} = \text{THF}$ , **31a**). Se trata de los compuestos, al igual que el derivado análogo **27a**, resultado de la eliminación de un grupo metilo y consiguiente activación de un enlace C-H, en los que la molécula de THF o de  $\text{OEt}_2$  desplaza al anión borato de la esfera de coordinación del átomo de

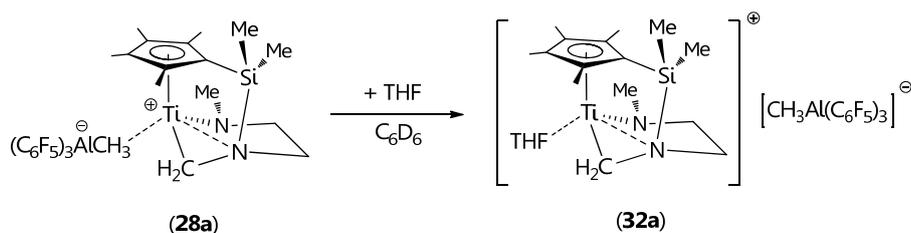
titanio. Este resultado demuestra lo favorable que es el proceso de activación del enlace C-H en este tipo de sistemas (**Esquema 4. 17**).



**Esquema 4. 17:** Formación de los complejos catiónicos **30a** y **31a**.

En el caso de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  no se puede proceder del mismo modo, ya que, debido a la menor afinidad que presenta el aluminio por un anión alquilo frente a  $\text{OEt}_2$  o THF,<sup>[78]</sup> la reacción conduciría a la formación de los aductos  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{OEt}_2$  o  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{THF}$  y no hacia la sustracción del grupo alquilo unido a titanio.

Sin embargo, de un modo similar, se trató de estabilizar el derivado **28** frente al segundo proceso de activación C-H por coordinación de una molécula de THF. Así, la adición a temperatura ambiente de THF sobre una disolución concentrada de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**28a**), en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , conduce a la formación un producto aceitoso insoluble. Tras decantar la disolución sobrenadante y secar el aceite que se ha formado, éste se redissuelve en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  y se analiza por RMN. Su comportamiento espectroscópico demuestra que se trata de un complejo catiónico  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{THF})]^+ [\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**32a**) (**Esquema 4. 18**) similar a los derivados **30a** y **31a**, en el que ahora es una molécula de THF la que se encuentra coordinada a titanio.



**Esquema 4. 18:** Formación del complejo catiónico **32a**.

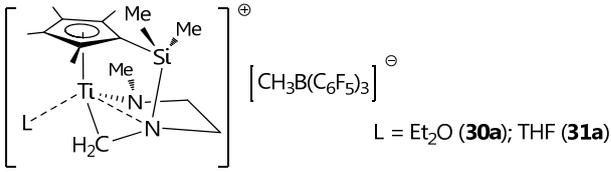
Los complejos **30a-32a** descomponen lentamente en disolución, tal y como se confirma por espectroscopia de RMN. En todos los casos, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  muestran un conjunto de señales muy complicado entre las que únicamente se puede identificar la formación de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ . En el caso del complejo **32a**, la presencia en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , de las señales características del anión  $[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , confirma que un segundo proceso de activación de enlace C-H, igual al que ocurría para los derivados **28**, no ha tenido lugar.

La caracterización estructural de **30a**, **31a** y **32a** se ha realizado mediante estudio de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  (Tabla 4. 6) y  $^{19}\text{F}$  (Tabla 4. 7) y en el caso del complejo **30a**, también mediante análisis elemental. En la Tabla 4. 6 no se recogen los datos espectroscópicos del compuesto **32a**, ya que los desplazamientos de la parte catiónica son los mismos que para el complejo análogo con el anión metilborato **31a**.

El comportamiento espectroscópico de estos compuestos, es muy similar al discutido con anterioridad para los compuestos catiónicos **27** y **28**, por lo que no se discutirá en detalle y sólo se comentarán los datos más significativos.

Es importante destacar el marcado desplazamiento a campo bajo ( $\Delta\delta > 1.30$ , E = B;  $> 1.00$ , E = Al), en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , del singlete ancho correspondiente al grupo metilo del anión borato o aluminato formado,  $[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , respecto al encontrado para éste en los complejos similares **27** y **28**, y que confirma, la no coordinación del mismo. Además, en ambos casos se observa el juego de resonancias característico de la base de Lewis coordinada al centro metálico.

Tabla 4. 6: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **30a** y **31a** en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ .

			
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (30a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (30a)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	0.25, 0.42 (s, 2 x 3H)	-1.3, -1.0	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	0.92 (t, 6H)	14.0	
MeB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.28 (s.a., 3H)	14.6	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.61, 1.87, 1.88, 1.94 (s, 4 x 3H)	11.3, 11.4, 11.5, 13.9	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	2.10, 2.28 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 x 1H)	83.0	
TiNMe	2.55 (s, 3H)	41.3	
SiNCH <sub>2</sub>	3.02, 3.86 (m, 2 x 1H)	57.7	
TiNCH <sub>2</sub>	3.04, 3.20 (m, 2 x 1H)	64.8	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	3.32 (m, 4H)	67.2	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		99.2, 123.4, 125.2, 128.0, 129.8	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		136.7, 137.7, 148.8	
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (31a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (31a)</b>	
SiMe <sub>2</sub>	0.30, 0.47 (s, 2 x 3H)	-1.2 -0.9	
MeB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.30 (s.a., 3H)	11.4	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.65, 1.87, 1.96, 1.97 (s, 4 x 3H)	11.3, 11.4, 12.2, 14.0	
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	1.66 (m, 4H)	25.1	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	2.15, 2.33 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 x 1H)	82.6 ( $^2J_{\text{CH}} = 153.7$ Hz)	
TiNMe	2.60 (s, 3H)	40.4	
SiNCH <sub>2</sub>	3.07, 3.87 (m, 2 x 1H)	57.7	
TiNCH <sub>2</sub>	3.09, 3.19 (m, 2 x 1H)	64.6	
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	3.49 (m, 4H)	74.8	
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		99.6, 122.4, 125.4, 127.9, 129.2	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		136.7, 137.7, 148.8	
	<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>	<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (SiN / TiN)</b>	
	3.4 ( <b>30a</b> )      3.1 ( <b>31a</b> )	56.4 / 245.1 ( <b>30a</b> )      56.6 / 244.1 ( <b>31a</b> )	

La ausencia de interacción entre el catión y el anión se confirma al analizar los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$ . Los desplazamientos (Tabla 4. 7) coinciden con los encontrados en la bibliografía para los aniones  $[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  libres.<sup>[79-80]</sup> Además, el valor de  $\Delta\delta$  ( $\delta\text{F}_p - \delta\text{F}_m$ ) inferior a 3 para el anión metilborato de los complejos **30a** y **31a**, corrobora dicha propuesta.

Tabla 4. 7: Datos de RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **30a**, **31a** y **32a** en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ .

Compuesto	<i>m</i> -( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) <sub>3</sub>	<i>o</i> -( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) <sub>3</sub>	$\Delta\delta$ ( $\delta\text{F}_p - \delta\text{F}_m$ )
<b>30a / 31a</b>	-166.4	-163.8	-131.7	2.6
<b>32a</b>	-163.4	-158.4	-120.7	---

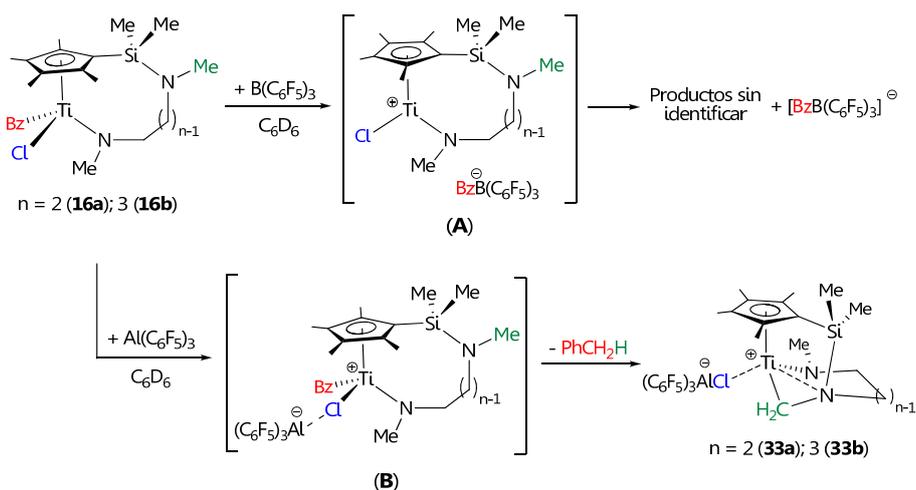
#### 4.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS MONOALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS.

Con el propósito ya mencionado, de evitar el proceso de activación del enlace C-H en el compuesto catiónico inicial originado tras la sustracción del grupo alquilo por parte del ácido de Lewis, se planteó estudiar las reacciones similares de los derivados bencilcloro  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  ( $n = 2$ , **16a**;  $3$ , **16b**) frente a ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ), considerando que una vez eliminado el grupo bencilo, el átomo de cloro unido a titanio sería peor grupo saliente, desfavoreciendo así el proceso de activación del enlace C-H y facilitando el poder llegar a aislar la especie intermedia.

Por otro lado, en el capítulo 3 se describen los resultados de polimerización de MMA cuando se utiliza el complejo **16a** como precatalizador y  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  como cocatalizador. De esta forma, el análisis de la reactividad de dicho complejo **16a** frente a ácidos de Lewis podrá aportar además, algún conocimiento para entender mejor los resultados de polimerización observados.

4.3.1. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_{n-1}NMe\}]^+ [ClAl(C_6F_5)_3]^-$  ( $n = 2, 33a; 3, 33b$ ).

Al adicionar un equivalente de  $B(C_6F_5)_3$  sobre la disolución de  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_{n-1}NMe\}BzCl]$  ( $n = 2, 16a; 3, 16b$ ), en  $C_6D_6$ , se observa que la reacción tiene lugar inmediatamente, como indica el cambio instantáneo que se produce en el color de la disolución. El estudio espectroscópico revela la formación de una mezcla de productos entre los que no es posible identificar ningún compuesto de titanio. No obstante, el análisis de las señales del espectro de RMN de  $^{19}F$  confirma la formación del anión bencilborato ( $\delta -130.1, -163.6$  y  $-166.5$ ) (Esquema 4. 19).<sup>[23]</sup> Por el contrario, cuando dicha reacción se realiza, en las mismas condiciones, empleando como ácido de Lewis  $Al(C_6F_5)_3$  el resultado final es sensiblemente diferente. En esta ocasión, la reacción transcurre con formación selectiva de los derivados cloroaluminato zwitteriónicos de fórmula general  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_{n-1}NMe\}]^+ [ClAl(C_6F_5)_3]^-$  ( $n = 2, 33a; 3, 33b$ ) (Esquema 4. 19), análogos a los compuestos **28a** y **28b** descritos anteriormente.



Esquema 4. 19: Reacción de los derivados **16a** y **16b** con  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ).

Este distinto comportamiento se atribuye a la diferente afinidad que muestran  $B(C_6F_5)_3$  y  $Al(C_6F_5)_3$  por grupos alquilo y por bases de Lewis cuyos átomos dadores son oxígeno, nitrógeno o halógeno.<sup>[78]</sup> Esta diferencia en el comportamiento de  $B(C_6F_5)_3$  y  $Al(C_6F_5)_3$  ha sido observado con anterioridad por diversos autores.<sup>[12,39,78,81]</sup> El  $B(C_6F_5)_3$  muestra gran afinidad por grupos alquilo, de modo que el proceso más favorable es la eliminación electrofílica del grupo bencilo, lo que conduce a un intermedio catiónico con un ligando cloro unido a titanio (**A**, Esquema 4. 19). En cambio, a pesar de ser un ácido de Lewis más fuerte,<sup>[82-83]</sup> el  $Al(C_6F_5)_3$  muestra menor afinidad por el bencilo que el borano, siendo el proceso más favorable la adición electrofílica a cloro, lo que conduce hacia la formación de los derivados cloroaluminato en los que el grupo bencilo permanece coordinado al átomo de titanio (**B**, Esquema 4. 19).<sup>[84]</sup> Igualmente son importantes las razones estéricas para justificar este comportamiento. El aluminio, debido a su mayor tamaño, presenta mayor impedimento estérico para acceder al átomo de carbono del grupo bencilo que al átomo de cloro, aspecto este menos relevante al considerar el borano.

Ambos intermedios catiónicos son inestables y evolucionan, probablemente a través de la activación de un enlace C-H del grupo "SiNCH<sub>3</sub>", tal y como se ha discutido anteriormente para los derivados dimetilo análogos **15a** y **15b**. Sin embargo, mientras que la evolución del intermedio obtenido en la reacción con  $Al(C_6F_5)_3$  transcurre liberando una molécula de tolueno,<sup>[36,53,61]</sup> en el caso del par iónico resultante del ataque de  $B(C_6F_5)_3$ , dicha transformación consistiría en el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, lo cual justificaría la formación de una mezcla final de diversos productos de titanio que no se han podido identificar.

Los compuestos **33a** y **33b** muestran las mismas características espectroscópicas que los complejos catiónicos **27** y **28** descritos en el apartado 4.2.1. Los datos de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N se recogen en la Tabla 4. 8, mientras que en la Tabla 4. 9 se muestran los datos de RMN de <sup>19</sup>F.

Tabla 4. 8: Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **33a** y **33b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

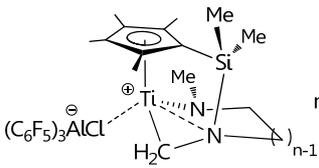
		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (33a)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (33a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	-0.25, -0.11 (s, 2 x 3H)	-1.4, -0.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.24, 1.70, 1.73, 2.00 (s, 4 x 3H)	11.2, 11.6, 11.9, 13.8
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.71, 2.40 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 x 1H)	82.9
TiNMe	2.28 (s, 3H)	40.8
SiNCH <sub>2</sub>	2.54, 3.06 (m, 2 x 1H)	56.9
TiNCH <sub>2</sub>	2.63, 2.67 (m, 2 x 1H)	65.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		99.4, 120.3, 126.1, 129.2, 131.4
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		115.2, 137.1, 141.8, 150.3
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (33b)</b>	<b>RMN-<math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math> (33b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	-0.19, -0.06 (s, 2 x 3H)	-1.8, -0.4
CH <sub>2</sub>	1.15, 1.60 (m, 2 x 1H)	26.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.32, 1.70, 1.76, 2.02 (s, 4 x 3H)	11.9, 12.0, 12.8, 13.8
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.54, 1.96 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 x 1H)	73.0
TiNCH <sub>2</sub>	2.29 (m, 2H)	58.6
TiNMe	2.37 (s, 3H)	39.9
SiNCH <sub>2</sub>	2.55 (m, 2H)	50.1
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		101.1, 119.8, 126.7, 128.5, 133.8
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		115.1, 137.2, 141.7, 150.2
<b>RMN-<math>^{29}\text{Si}</math></b>		<b>RMN-<math>^{15}\text{N}</math> (SiN / TiN)</b>
1.8 ( <b>33a</b> )      2.6 ( <b>33b</b> )		52.4 / 252.4 ( <b>33a</b> )

Tabla 4. 9: Datos de RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\delta$  en ppm) para los complejos **33a** y **33b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Compuesto	<i>m</i> -(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<i>o</i> -(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
<b>33a</b>	-161.8	-153.1	-121.6
<b>33b</b>	-162.0	-153.4	-121.8

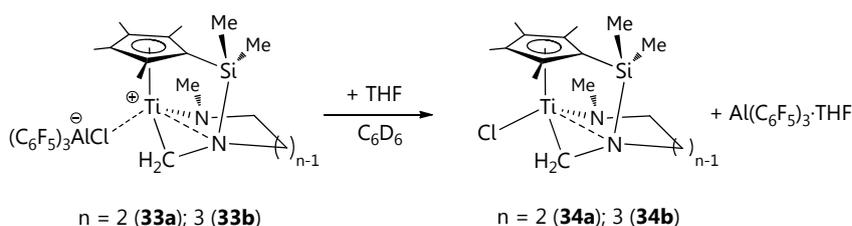
De nuevo, la característica más significativa de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos compuestos es la desaparición del singlete correspondiente al grupo metilo del fragmento "SiNMe" y las resonancias características del grupo bencilo unido a titanio. Simultáneamente, aparecen dos dobletes para los protones diastereotópicos del grupo metileno que conecta titanio y el nitrógeno amino y un juego de resonancias que indica la formación de tolueno. Por otro lado, tanto el valor de la constante de acoplamiento  $^2J_{\text{HH}}$ , para el grupo metileno "TiCH<sub>2</sub>N", como los desplazamientos de nitrógeno, en el espectro de RNM de  $^{15}\text{N}$ , indican la disposición  $\kappa^2$  del fragmento "CH<sub>2</sub>N".

Los compuestos **33a** y **33b** son estables frente al segundo proceso de activación C-H observado en los complejos catiónicos análogos con el anión metilaluminato **28a** y **28b**. Así, cuando se mantienen en disolución, a temperatura ambiente, durante largos periodos de tiempo no se aprecia, por RMN de  $^1\text{H}$ , ningún indicio de descomposición.

*4.3.2. Formación y caracterización estructural de los complejos  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}]$  ( $n = 2$ , **34a**; **3**, **34b**).*

Con el propósito de comprobar cómo afecta la naturaleza del anión  $[\text{XAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$ ) al comportamiento químico de este tipo de compuestos, se llevó a cabo la reacción de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $n = 2$ , **33a**; **3**, **33b**) con THF. Cuando se adiciona, a temperatura ambiente, un equivalente de THF sobre la disolución del derivado catiónico **33** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**Esquema 4.20**), la reacción transcurre sin la formación de aceite insoluble alguno cómo ocurría para el derivado análogo **28a**. En cambio, se observa la formación de una disolución marrón rojiza, color característico de los derivados monociclopentadienilo de titanio neutros. El estudio por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción indica la formación de los complejos neutros  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}]$  ( $n = 2$ , **34a**; **3**, **34b**) con regeneración del enlace Ti-Cl y del aducto  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{THF}$ .<sup>[85]</sup> Un comportamiento similar ha sido descrito por otros autores<sup>[12]</sup> y se ha atribuido a la gran afinidad que presenta el aluminio

por oxígeno, que hace que el proceso global sea termodinámicamente favorable.<sup>[78,83]</sup>



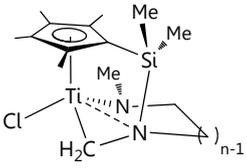
*Esquema 4. 20: Formación de los compuestos neutros 34a y 34b.*

Los resultados descritos ponen de manifiesto el distinto comportamiento de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{RAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , **28a**;  $\text{Cl}$ , **33a**) frente a THF, en función a la naturaleza del grupo R. Cuando se trata de un grupo metilo, el THF desplaza al anión metilaluminato de la esfera de coordinación del metal, permaneciendo dicho anión inalterado. Sin embargo, en el caso del anión cloroaluminato, éste se disocia formando el aducto  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{THF}$ , mientras que el átomo de cloro permanece coordinado a titanio. Este diferente comportamiento se puede atribuir al distinto grado de fortaleza de la interacción de los ligandos metilo y cloro en **28a** y **33a**, respectivamente, con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . De este modo, en el derivado **28a** la sustracción del anión  $\text{CH}_3^-$  es completa pudiéndose describir mejor la situación de enlace como un sistema  $[\text{Ti}]\cdots[\text{CH}_3\text{-Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , mientras que, en el complejo **33a**, la situación se podría definir mejor como un aducto del tipo  $[\text{Ti}]\text{-Cl}\cdots\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  que como un verdadero par iónico. Así, en presencia de una base como el THF, en el primer caso, es el anión  $[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  el que se desplaza de la esfera de coordinación del metal y en cambio, en el segundo ejemplo, es el complejo  $[\text{Ti}]\text{-Cl}$  el fragmento desplazado del entorno del átomo de aluminio.

Los datos espectroscópicos de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}]$  ( $n = 2$ , **34a**;  $n = 3$ , **34b**) se recogen en la **Tabla 4. 10**. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  muestran dos señales para los protones de los grupos metilo unidos a silicio, cuatro señales para los protones de los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo, un multiplete

para cada uno de los protones no equivalentes de la cadena que conecta a los dos átomos de nitrógeno, dos dobletes para los protones diastereotópicos del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N" y una señal para los protones del grupo metilo unido al nitrógeno amido.

**Tabla 4. 10:** Datos de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N (δ en ppm), para los complejos **34a** y **34b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

		
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (34a)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (34a)</b>
SiMe <sub>2</sub>	-0.02, 0.16 (s, 2 x 3H)	-0.8, -0.4
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.61, 1.91, 2.10, 2.28 (s, 4 x 3H)	11.9, 12.2, 12.4, 14.3
Ti-CH <sub>2</sub> -N	2.15, 2.70 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2 x 1H)	80.8 ( <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> = 152.2 Hz)
SiNCH <sub>2</sub>	2.58, 3.36 (m, 2 x 1H)	56.5
TiNCH <sub>2</sub>	2.93, 3.21 (m, 2 x 1H)	66.9
TiNMe	2.95 (s, 3H)	43.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		96.2, 118.1, 123.5, 128.0, 128.8
<b>Asignación</b>	<b>RMN-<sup>1</sup>H (34b)</b>	<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (34b)</b>
SiMe <sub>2</sub>	0.03, 0.22 (s, 2 x 3H)	-1.7, 0.3
CH <sub>2</sub>	1.35, 2.02 (m, 2 x 1H)	28.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.69, 1.95, 2.03, 2.29 (s, 4 x 3H)	12.3, 12.4, 13.2, 14.5
Ti-CH <sub>2</sub> -N	1.91, 2.11 (d, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2 x 1H)	71.5
SiNCH <sub>2</sub>	2.84 (m, 2H)	49.1
TiNCH <sub>2</sub>	2.52, 2.78 (m, 2 x 1H)	58.2
TiNMe	2.87 (s, 3H)	45.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		97.8, 118.5, 125.1, 128.3, 130.8
	<b>RMN-<sup>29</sup>Si</b>	<b>RMN-<sup>15</sup>N (SiN / TiN)</b>
	0.3 ( <b>34a</b> )      0.5 ( <b>34b</b> )	47.3 / 225.7 ( <b>34a</b> )      21.1/245.1 ( <b>34b</b> )

En estos compuestos, el valor de la constante de acoplamiento geminal entre los protones metilénicos del sistema "Ti-CH<sub>2</sub>-N" (6.4 Hz) parece avalar la disposición κ<sup>2</sup> propuesta del fragmento "κ<sup>2</sup>NCH<sub>2</sub>", tal y como se observa en situaciones de enlace similares.

#### 4.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS CATIONICOS.

Una vez determinada la naturaleza y la estabilidad de las especies catiónicas, nos propusimos establecer su reactividad en presencia de sustratos insaturados como monómeros polares y olefinas, en concreto metilmetacrilato y estireno. Conviene recordar que este tipo de especies catiónicas son las que se consideran como las especies activas en los procesos de polimerización, de modo que su reactividad frente a estos sustratos insaturados puede servir de modelo para conocer mejor el comportamiento de dichas especies en las reacciones de polimerización.

El estudio se ha realizado a temperatura ambiente, empleando tubos de RMN valvulados con cierre de teflón para el seguimiento de las reacciones por espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

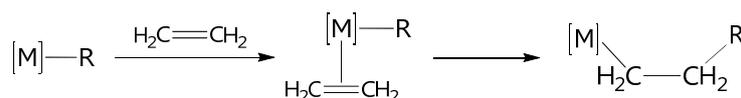
##### 4.4.1. Reacciones con metilmetacrilato.

Para interpretar rigurosamente los resultados obtenidos en los ensayos de polimerización de metilmetacrilato, presentados en el capítulo anterior, se propuso analizar el comportamiento de las supuestas especies activas en presencia de monómero.

La adición de un equivalente de metilmetacrilato sobre una disolución del complejo catiónico  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**33a**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , origina una disolución de color muy oscuro en la que rápidamente comienza a aparecer un precipitado aceitoso. Tras decantar la disolución sobrenadante y secar el aceite, éste se redissuelve en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ . El espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , de la disolución resultante, muestra un conjunto complejo de señales que no se han podido asignar y por tanto, no permiten extraer ninguna información útil sobre el proceso que tiene lugar.

4.4.2. Reacciones con estireno. Formación y caracterización estructural de los complejos catiónicos  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2N(CH_2CH_2CHC_6H_5)[(CH_2)_2-\kappa NMe]\}]^+ [XAl(C_6F_5)_3]^-$  ( $X = Me$ , **35a**;  $X = Cl$ , **36a**) y  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2N-\kappa CH_2[(CH_2)_2-\kappa NHMe]\}]^+ [ClAl(C_6F_5)_3]^-$  (**37a**).

La inserción migratoria de un alqueno en un enlace M-C constituye una de las etapas claves en un buen número de transformaciones estequiométricas y catalíticas, como la polimerización de olefinas.<sup>[86-88]</sup> El mecanismo aceptado para la inserción de una olefina consiste en la coordinación de la olefina al centro metálico seguida de la inserción 1,2 de la misma en el enlace metal-carbono (M-R) (**Esquema 4. 21**).

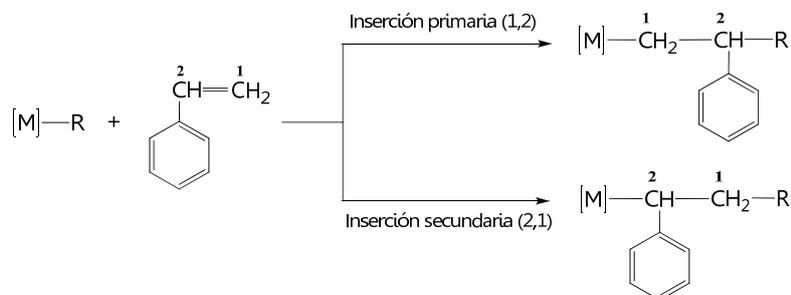


**Esquema 4. 21:** Mecanismo de inserción de etileno.

Es importante señalar que, de un modo general, la inserción en enlaces M-C se produce más fácilmente que en enlaces M-N, que resultan ser menos reactivos como consecuencia de la contribución  $p\pi-d\pi$  al enlace metal-nitrógeno. Por ello, son pocos los ejemplos descritos en la bibliografía en los que se observa una inserción preferente de sustratos insaturados en un enlace M-N frente a otro M-C<sup>[89-90]</sup> y nunca en el caso de inserción de olefinas.<sup>[91]</sup>

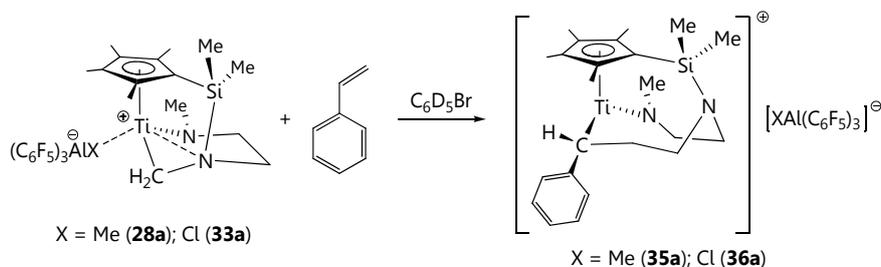
Los complejos descritos en esta Memoria podrían ser objeto de estudio como sistemas precatalíticos en procesos de polimerización de olefinas. Aunque hasta el momento no se han abordado dichos estudios, queda abierta tal posibilidad para un futuro próximo. Sin embargo, sí que resulta interesante profundizar en el estudio del comportamiento que exhiben las especies catiónicas descritas en este capítulo frente a estireno, lo que podría considerarse como modelo del posible proceso de polimerización de  $\alpha$ -olefinas. La elección de estireno está motivada por el hecho de tratarse de un monómero líquido lo que facilita su manipulación a la hora de realizar las experiencias.

Al tratarse de una olefina no simétrica, caben dos posibles modos de inserción en función del átomo de carbono de la olefina ( $C_1$  o  $C_2$ ) que finalmente permanezca coordinado al centro metálico. De modo que, se considera una inserción primaria (inserción 1,2) cuando es el átomo de carbono  $C_1$  el que queda enlazado al centro metálico, mientras que si esta coordinación tiene lugar a través del átomo  $C_2$ , se denomina inserción secundaria (inserción 2,1) (**Esquema 4. 22**).



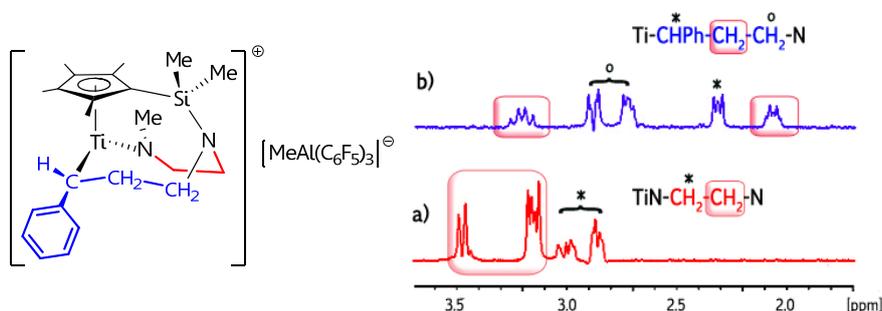
**Esquema 4. 22:** Posibles modos de inserción de estireno en un enlace M-C.

La adición, a temperatura ambiente, de un equivalente de estireno sobre una disolución de los compuestos iónicos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{XAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $X = \text{Me}$ , **28a**;  $\text{Cl}$ , **33a**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , conduce a la formación inmediata de un aceite insoluble. Tras decantar la disolución y disolver el aceite resultante en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , se observa, mediante espectroscopia de RMN, la formación de los correspondientes productos de inserción secundaria  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{XAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $X = \text{Me}$ , **35a**;  $\text{Cl}$ , **36a**) (**Esquema 4. 23**). La adición de un exceso de estireno sobre cualquiera de las disoluciones de los derivados anteriores no induce ningún proceso de inserción adicional, al menos en las condiciones experimentales en las que se ha trabajado



**Esquema 4. 23:** Reacciones de inserción de estireno.

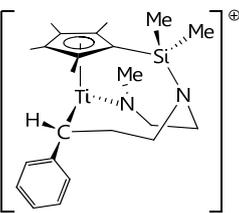
La estructura de estas especies se propone en base al estudio estructural realizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  (Tabla 4. 11 y Tabla 4. 12). El comportamiento espectroscópico, en ambos casos, se corresponde con el de especies que presentan una simetría  $C_1$ , como se desprende de la no equivalencia de los dos grupos metilo unidos a silicio y de los cuatro del ligando ciclopentadienilo y de la presencia de cuatro multipletes para los protones de los grupos metileno de la cadena que conecta los dos átomos de nitrógeno (a, Figura 4. 6). Las características más relevantes de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos compuestos son, la desaparición de los dos dobletes correspondientes a los protones diastereotópicos del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N" y la simultánea aparición de un nuevo sistema de espín formado por cinco multipletes correspondiente a los protones de la cadena carbonada formada tras la inserción de estireno (b, Figura 4. 6).



**Figura 4. 6:** Espectros TOCSY-1D del complejo 35a.

Las resonancias correspondientes a los protones del grupo metileno que migra en el proceso de inserción, se encuentran desplazadas a campo más bajo respecto a las observadas en los compuestos precursores, con el grupo metileno puente. Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , la señal que corresponde al carbono de dicho grupo, se desplaza a campo más alto. Los desplazamientos de los átomos de carbono correspondientes al fragmento olefínico insertado,  $\text{CH}-\text{CH}_2$  a  $\delta \approx 101.4$  y  $28.1$ , respectivamente, confirman la inserción 2,1 de la molécula de estireno.

**Tabla 4. 11:** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para el fragmento catiónico  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}}\}]^+$  en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ .

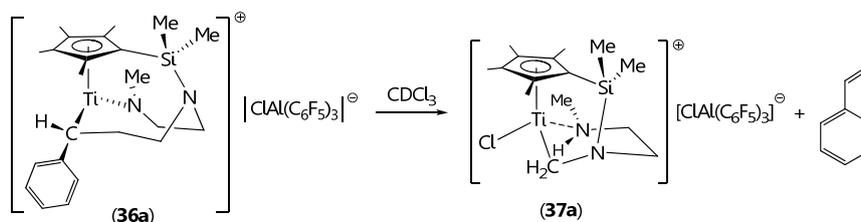
		
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
$\text{SiMe}_2$	0.44, 0.48 (s, 2 x 3H)	-1.0, -0.5
$\text{TiNMe}$	1.29 (s, 3H)	40.2
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.56, 1.77, 1.96, 2.27 (s, 4 x 3H)	11.7, 12.9, 13.1, 15.1
$\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	1.99, 3.19 (m, 2 x 1H)	28.1
$\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	2.23 (m, 1H)	101.3
$\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	2.69, 2.84 (m, 2 x 1H)	62.9
$\text{TiNCH}_2$	2.82, 2.99 (m, 2 x 1H)	58.9
$\text{SiNCH}_2$	3.11, 3.44 (m, 2 x 1H)	51.5
$\text{C}_6\text{H}_5$	5.45, 6.88, 7.06, 7.27, 7.42 (m, 5 x 1H)	107.1, 126.0, 126.6, 127.2, 135.6
$\text{C}_5\text{Me}_4$		105.5, 126.9, 128.6, 130.1, 133.9
RMN- $^{29}\text{Si}$		RMN- $^{15}\text{N}$ (SiN / TiN)
10.7		35.8 / 283.9

La falta de solubilidad que presentan estos complejos en  $C_6D_6$  y el desplazamiento de las resonancias de flúor (Tabla 4. 12), en el espectro de RMN de  $^{19}F$ , a valores similares a los descritos en la bibliografía para el anión  $[MeAl(C_6F_5)_3]^-$  independiente<sup>[79-80]</sup> y para el compuesto  $[Ph_3C][ClAl(C_6F_5)_3]$ ,<sup>[92]</sup> avalan la ausencia de interacción entre el anión y el catión.

Tabla 4. 12: Datos espectroscópicos ( $\delta$  en ppm) para los aniones  $[MeAl(C_6F_5)_3]^-$  (35a) y  $[ClAl(C_6F_5)_3]^-$  (36a) en  $C_6D_5Br$ .

$[MeAl(C_6F_5)_3]^-$ (35a)			$[ClAl(C_6F_5)_3]^-$ (36a)	
RMN- $^1H$	RMN- $^{13}C\{^1H\}$	RMN- $^{19}F$	RMN- $^{13}C\{^1H\}$	RMN- $^{19}F$
0.37 (MeAl)	136.4, 139.7, 150.0 ( $C_6F_5$ )	-163.2, -158.2, -120.6 ( <i>m</i> -, <i>p</i> -, <i>o</i> - $C_6F_5$ )	136.6, 140.7, 149.8 ( $C_6F_5$ )	-162.8, -155.9, -121.4, ( <i>m</i> -, <i>p</i> -, <i>o</i> - $C_6F_5$ )

Los complejos **35a** y **36a** son estables en  $C_6D_5Br$ , a temperatura ambiente, durante largos periodos de tiempo. Sin embargo, cuando una disolución del complejo **36a** en  $CDCl_3$  se mantiene a temperatura ambiente durante dos días, se observa, por espectroscopia de RMN, la progresiva desinserción de estireno, como pone de manifiesto la aparición de olefina libre, al mismo tiempo que surge un nuevo juego de resonancias correspondiente a la nueva especie organometálica que se va formando. En base al estudio espectroscópico, el nuevo complejo obtenido se formula como la especie catiónica  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_2-\kappa NHMe\}Cl]^+[ClAl(C_6F_5)_3]^-$  (**37a**). Se trata de un complejo que presenta un esqueleto estructural parecido al del complejo **30a**, pero en el que el nitrógeno amido se ha protonado, transformándose en una función amino que permanece coordinada a titanio (Esquema 4. 24).



**Esquema 4. 24:** Evolución del complejo **36a** en  $\text{CDCl}_3$ .

La identificación del grupo amino y la estructura que se propone para esta especie quedan inequívocamente corroboradas por resonancia magnética nuclear. Sin embargo, no se dispone de datos suficientes para poder proponer el camino de reacción por el que transcurre la formación de **36a**.

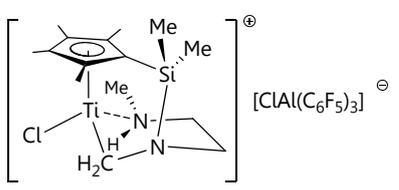
En la **Tabla 4. 13** se recogen los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  del complejo **37a**. Se trata de una especie quiral como refleja su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en el que se observan cuatro señales para los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo, una señal para cada uno de los grupos metilo unidos a silicio y un multiplete para cada uno de los protones metilénicos de la cadena.

Entre los datos espectroscópicos más relevantes, para poder establecer la estructura del complejo **37a**, se pueden señalar la reaparición de los dos dobletes correspondientes a los protones diastereotópicos del grupo "Ti-CH<sub>2</sub>-N", lo que corrobora la eliminación de la molécula de estireno. Por otra parte, la resonancia correspondiente al grupo metilo unido a nitrógeno aparece como un doblete centrado en  $\delta$  2.69 ( $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz) por acoplamiento con la señal ancha que aparece a  $\delta$  2.55 e integra por un protón, de lo que se deduce la formación del grupo amino "NHMe".

La coordinación a titanio del grupo amino generado se propone en base al desplazamiento a campo bajo de la resonancia correspondiente al protón del fragmento "NHMe", respecto al valor observado en aminas libres (en torno a  $\delta$  1), y a la aparición de los protones del grupo metilo como un doblete por acoplamiento con el protón "NHMe", comportamiento característico que se observa cuando

la inversión del átomo de nitrógeno está restringida al encontrarse coordinando a titanio.

**Tabla 4. 13:** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  ( $\delta$  en ppm) para el complejo **37a** en  $\text{CDCl}_3$ .

		
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
SiMe <sub>2</sub>	0.71, 0.81 (s, 2 x 3H)	-0.4, 0.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.85, 2.17, 2.17, 2.32 (s, 4 x 3H)	13.4, 13.8, 14.2, 16.7
NHMe	2.55 (m.a., 1H)	
Ti-CH <sub>2</sub> -N	2.59, 2.99 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 x 1H)	82.8
NHMe	2.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 2H)	41.4
SiNCH <sub>2</sub>	3.22, 3.65 (m, 2 x 1H)	50.8
TiNCH <sub>2</sub>	3.25, 3.38 (m, 2 x 1H)	50.9
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>		104.0, 125.8, 128.3, 130.1, 133.5
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>		136.8, 141.0, 150.2
RMN- $^{29}\text{Si}$	RMN- $^{19}\text{F}$ ( <i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> / <i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> / <i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	
9.4	-163.1 / -155.8 / -122.5	

En la **Figura 4. 7** se representa el espectro TOCSY-1D del complejo **37a** realizado en disolución de  $\text{CDCl}_3$ . Al irradiar sobre uno de los protones del fragmento "TiNCH<sub>2</sub>", se observa, que además de los multipletes correspondientes a los protones metilénicos de la cadena, se ve afectado el doblete y la señal ancha asignados al fragmento amínico "NHMe", resultado que corrobora la disposición propuesta.

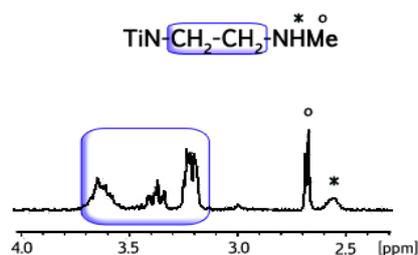


Figura 4. 7: Espectro TOCSY-1D del complejo 37a.

Los desplazamientos de las resonancias observadas en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  para compuesto 37a, coinciden con los que aparecen recogidos en la bibliografía para la sal  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,<sup>[92]</sup> confirmando la ausencia de interacción entre el anión  $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  y el catión.

#### 4.5. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS DE POLIMERIZACIÓN.

Los resultados discutidos a lo largo de este capítulo resultan de gran relevancia a la hora de interpretar las pautas generales de los estudios de polimerización de MMA a las que se han aludido en el capítulo anterior.

En primer lugar, hay que tener en cuenta que los ensayos de polimerización de MMA se realizaron mezclando *in situ* el precatalizador y el cocatalizador y adicionando, transcurridos cinco minutos, el metilmetacrilato. Así, teniendo en cuenta que, tal y como se ha presentado a lo largo de este capítulo, la reacción de los complejos alquilo usados como precatalizadores 15a y 16a con  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) da lugar, instantáneamente a la formación de los complejos catiónicos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (E = B, 27b; E = Al, 3, 28b) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (33b), parece razonable proponer que la especie activa en el proceso de polimerización ha de ser uno de los componentes de estos pares iónicos. Por otro lado, una vez activado el enlace C-H del fragmento "SiNMe<sub>3</sub>" y eliminado el segundo grupo alquilo de la esfera de coordinación del metal, el único ligando que puede actuar como grupo iniciador es el grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N", salvo que en presencia de

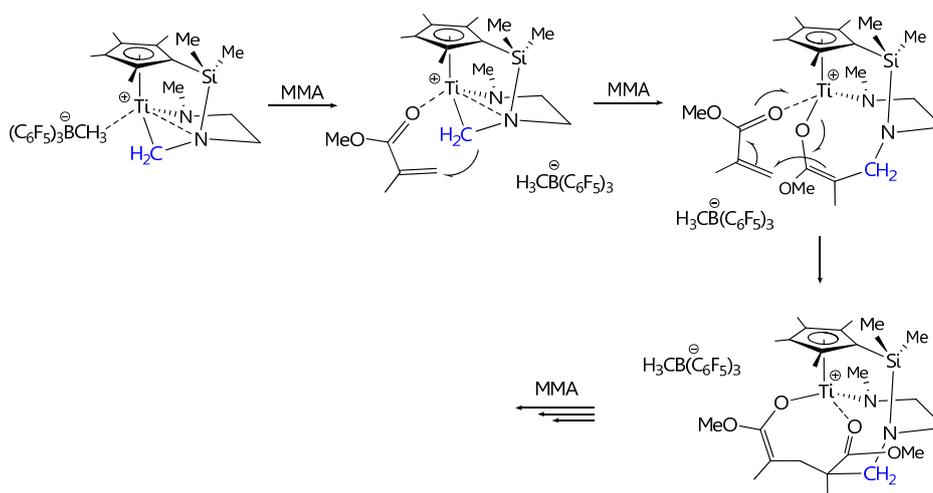
MMA, éste se coordine al cocatalizador formando el aducto  $\text{MMA}\cdot\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , mientras que el grupo X del anión  $[\text{XE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  se transfiere de nuevo a titanio.

El estudio se realizará analizando el diferente comportamiento observado para los sistemas **15a**/ $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) y **16a**/ $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en aspectos tan importantes en polimerización como el rendimiento del proceso y la estereoquímica del polímero obtenido.

#### **Rendimiento:**

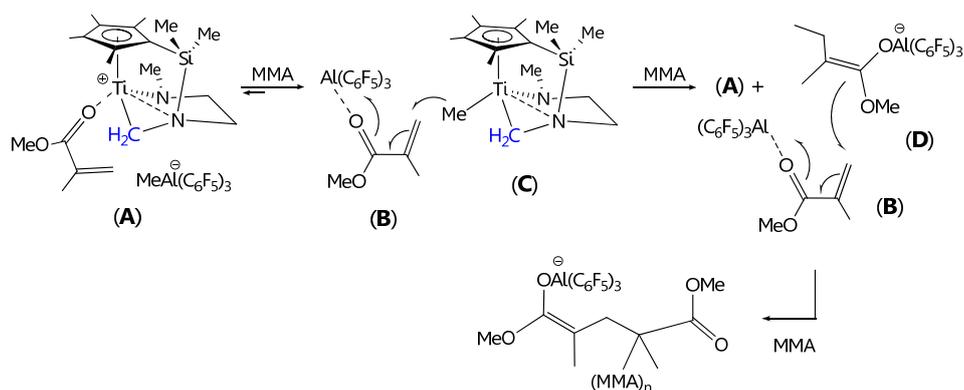
Experimentalmente se observa que, independientemente de la relación molar precatalizador/cocatalizador y de la naturaleza del precatalizador empleado, los sistemas activados por  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  son sensiblemente más activos que aquellos en los que el cocatalizador empleado es  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Este diferente comportamiento puede justificarse considerando que el proceso de polimerización sigue un mecanismo diferente en función de la naturaleza del cocatalizador empleado.

En los sistemas activados con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , de acuerdo con los datos bibliográficos disponibles, la propagación de la cadena de polímero tan sólo puede producirse sobre el átomo de titanio catiónico, de acuerdo con un mecanismo de tipo unimolecular (**Esquema 3. 1**).<sup>[93]</sup> En este caso, el grupo iniciador ha de ser el grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N" por lo que la cadena polimérica en crecimiento queda unida a titanio como se muestra en el **Esquema 4. 25**, lo que ha de dificultar la aproximación de sucesivas moléculas de MMA a la esfera de coordinación de titanio, justificando la baja actividad de estos sistemas.



**Esquema 4. 25:** Propuesta de mecanismo de polimerización de MMA para el sistema **15a**/ $B(C_6F_5)_3$ .

En cambio, cuando se emplea como cocatalizador  $Al(C_6F_5)_3$  el mecanismo del proceso se ajustaría a uno bimolecular, en el que la cadena de polímero se propaga en la esfera de coordinación del átomo de aluminio aniónico (**Esquema 3. 3**).<sup>[94-95]</sup> Considerando que la acidez de Lewis y la oxofilia de  $Al(C_6F_5)_3$  exceden a las del fragmento catiónico, el par iónico independiente (**A**), que se forma inicialmente al adicionar MMA, se encuentra en equilibrio con el aducto  $MMA \rightarrow Al(C_6F_5)_3$  (**B**) y con el complejo metilado neutro (**C**) (**Esquema 4. 26**), equilibrio que además se encuentra desplazado en el sentido de estos últimos. De modo que, en este caso el complejo de titanio participa simplemente en la etapa de activación transfiriendo el grupo metilo a (**B**) para formar el derivado enolaluminato (**D**). A continuación, éste participa en un rápido proceso de propagación vía adición de Michael intermolecular sobre el monómero activado (**B**), produciendo PMMA.



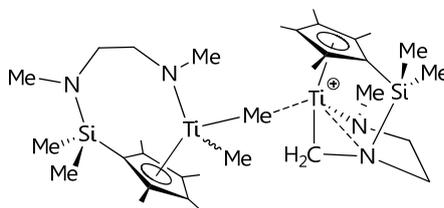
**Esquema 4. 26:** Propuesta de mecanismo de polimerización de MMA para el sistema **15a**/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Al comparar los resultados obtenidos para los sistemas **15a**/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y **16a**/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, en proporción molar 1:1, encontramos que, aunque para ambos sistemas se alcanzan rendimientos superiores al 99%, el primero de ellos requiere mayores tiempos de reacción. Esta diferencia podría justificarse considerando el distinto grado de sustracción de los ligandos metilo y cloro en cada caso, como ya se ha observado en la formación de los complejos **28a** y **33a**, respectivamente. Tal y como se ha comentado en este capítulo, mientras que para el sistema **15a**/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> la situación de enlace puede considerarse como un verdadero par iónico [Ti]····[CH<sub>3</sub>-Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], en el complejo **33a**, la situación se podría definir mejor como un aducto de tipo [Ti]-Cl····Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Por esta razón, y considerando que de acuerdo al mecanismo propuesto para sistemas activados con Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[94-95]</sup> es necesaria la coordinación del monómero a aluminio, es lógico pensar que el desplazamiento del ligando cloro del entorno de coordinación del átomo de aluminio por el monómero será más favorable, justificando la mayor rapidez con la que transcurre el proceso de polimerización.

Cuando la proporción molar del cocatalizador se reduce a 2:1 se aprecia una disminución de la actividad para estos sistemas. Por otro lado, el comportamiento es sensiblemente diferente en función del precatalizador empleado. Cuando se trata del derivado dimetilo **15a**,

independientemente del cocatalizador usado, el descenso de la actividad es muy brusco. Sin embargo, con el derivado cloro **16a**, aunque el proceso es más lento, cuando se utiliza  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  como cocatalizador se alcanzan rendimientos iguales.

El drástico descenso del rendimiento para los sistemas  $2(\mathbf{15a}):1(\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$  se puede justificar teniendo en cuenta que la presencia, en el medio de reacción, de especies neutras de titanio, puede conducir a la formación de especies dinucleares catiónicas de titanio (Figura 4. 8). Esta disposición dinuclear impide estéricamente, la coordinación de MMA al átomo de titanio, en el caso de que el cocatalizador sea  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , o la interacción del contranión  $[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  con el centro catiónico, paso imprescindible para que el grupo metilo se transfiera desde el átomo de aluminio al de titanio y así, el MMA se pueda coordinar al primero, lo que conduce a una reducción muy significativa del rendimiento.



*Figura 4. 8: Posible estructura del complejo dinuclear catiónico.*

En cambio, en el caso del sistema **16a**/ $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , cuando la proporción molar es 2:1, la presencia de especies neutras de titanio no influye ya que, tal y como se ha indicado anteriormente, la especie **33a** formada se puede definir como un aducto de tipo  $[\text{Ti}]-\text{Cl}\cdots\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , el cual en presencia de MMA conduce sin dificultad a la formación de un complejo neutro de titanio y al aducto  $\text{MMA}\rightarrow\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , comportamiento análogo al observado en presencia de THF. En este caso, la mayor lentitud del proceso se explica teniendo en cuenta que, en estos experimentos en los que la relación molar es 2:1, lo que se hace es mantener la cantidad de precatalizador y reducir a la mitad la del cocatalizador, de lo que se desprende que el número de especies

activas (especies enolaluminato (D), **Esquema 4. 26**) generadas es inferior, hecho que justifica la disminución de la velocidad del proceso. Además, esta propuesta también explica el pronunciado aumento en el valor del peso molecular promedio en número del polímero obtenido, respecto al generado por el mismo sistema en proporción 1:1, ya que, al existir menor número de centros donde producirse la propagación, las cadenas de polímero formadas deben ser mayores.

#### **Estereoquímica:**

La estereoregularidad del polímero obtenido, en los ensayos en los que la relación molar precatalizador/cocatalizador es 1:1 es independiente de la naturaleza del cocatalizador empleado. En todos los casos el PMMA generado es predominantemente sindiotáctico. Este resultado coincide con el esperado ya que, tanto cuando el cocatalizador es  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , al tratarse de un mecanismo bimetálico, como cuando es  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , a ser el complejo de titanio de simetría  $C_s$ , se debe tratar de un proceso de control de final de cadena.

Más difícil resulta entender el comportamiento cuando se reduce a la mitad la cantidad de cocatalizador. Resulta interesante la dependencia de la estereoquímica del polímero obtenido para los sistemas **15a**/ $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , con la relación molar precatalizador/cocatalizador, independientemente de la naturaleza del cocatalizador empleado. A diferencia de lo que sucede cuando la relación molar es 1:1, donde el polímero generado es predominantemente sindiotáctico, al reducir a la mitad la proporción de cocatalizador se invierte esta preferencia y el PMMA generado es predominantemente isotáctico. Sin tener una clara evidencia, proponemos que la formación de las especies dinucleares a las que se ha aludido anteriormente, debe influir notablemente en la estereoquímica del proceso de polimerización, provocando un mayor control sobre el crecimiento de la cadena y conduciendo por tanto, a la formación de PMMA mayoritariamente isotáctico.

Por el contrario, para el sistema **16a**/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> la estereoquímica del polímero obtenido cuando la proporción molar es 2:1, no difiere del generado en proporción 1:1 lo que está de acuerdo con lo planteado anteriormente, que supone la no formación de especies dinucleares catiónicas de titanio.

#### 4.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1222.
- [2] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1346.
- [3] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2002**, *103*, 283-316.
- [4] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [5] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [6] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *29*, 345-354.
- [7] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [8] F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170-188.
- [9] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375-1377.
- [10] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
- [11] S. W. Ewart, M. J. Sarsfield, E. F. Williams, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 106-113.
- [12] N. G. Stahl, M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10898-10909.
- [13] M.-C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4605-4625.
- [14] C. N. Rowley, T. K. Woo, *Organometallics* **2011**, *30*, 2071-2074.
- [15] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [16] L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857.

- [17] R. Gómez, P. Gómez-Sal, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 22-27.
- [18] P. Deckers, A. van der Linden, A. Meetsma, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 929-932.
- [19] A. Rodríguez-Delgado, E. Y.-X. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3911.
- [20] T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, *23*, 3847-3852.
- [21] V. Amo, R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, M. P. Gómez-Sal, J. F. C. Turner, *Organometallics* **2005**, *24*, 2331-2338.
- [22] K. Phomphrai, A. E. Fenwick, S. Sharma, P. E. Fanwick, J. M. Caruthers, W. N. Delgass, M. M. Abu-Omar, I. P. Rothwell, *Organometallics* **2006**, *25*, 214-220.
- [23] V. Tabernero, M. C. Maestre, G. Jiménez, T. Cuenca, C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **2006**, *25*, 1723-1727.
- [24] M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908-5912.
- [25] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7572-7574.
- [26] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 1810-1812.
- [27] M. G. Thorn, J. S. Vilardo, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **1998**, 2427-2428.
- [28] S. Zhang, W. E. Piers, X. L. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5499-5509.
- [29] A. E. Fenwick, K. Phomphrai, M. G. Thorn, J. S. Vilardo, C. A. Trefun, B. Hanna, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **2004**, *23*, 2146-2156.
- [30] R. F. Munhañ , M. A. Antunes, L. G. Alves, L. F. Veiros, M. D. Fryzuk, A. M. Martins, *Organometallics* **2010**, *29*, 3753-3764.
- [31] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- [32] Y. X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287-6305.

- [33] A. Bertuleit, C. Fritze, G. Erker, R. Frohlich, *Organometallics* **1997**, *16*, 2891-2899.
- [34] J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Frohlich, G. Erker, *Organometallics* **1999**, *18*, 3818-3826.
- [35] R. Choukroun, F. Wolff, C. Lorber, B. Donnadieu, *Organometallics* **2003**, *22*, 2245-2248.
- [36] M. K. Mahanthappa, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, *23*, 1405-1410.
- [37] K. D. Conroy, P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2007**, *26*, 4464-4470.
- [38] J. Sassmannshausen, J. Baumgartner, *Organometallics* **2008**, *27*, 1996-2003.
- [39] A. P. Dove, E. T. Kiesewetter, X. Ottenwaelder, R. M. Wayrnouth, *Organometallics* **2009**, *28*, 405-412.
- [40] E. Novarino, I. Guerrero Rios, S. van der Veer, A. Meetsma, B. Hessen, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2011**, *30*, 92-99.
- [41] P. Royo, J. Sánchez-Nieves, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 61-68.
- [42] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8870-8888.
- [43] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462-9475.
- [44] F. Wu, A. K. Dash, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15360-15361.
- [45] K. Ma, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3303-3312.
- [46] I. G. Rios, E. Novarino, S. van der Veer, B. Hessen, M. W. Bouwkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16658-16659.
- [47] M. González-Maupoe, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 147-161.
- [48] G. Jiménez, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3115-3128.
- [49] G. Jiménez, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2358-2361.
- [50] G. Jiménez, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6816-6817.

- [51] G. Erker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 307-314.
- [52] G. Jiménez, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1663-1668.
- [53] A. D. Horton, J. D. With, *Chem. Commun.* **1996**, 1375-1376.
- [54] G. Lanza, I. L. Fragalà, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12764-12777.
- [55] C. L. Beswick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10358-10370.
- [56] F. Song, S. J. Lancaster, R. D. Cannon, M. Schormann, S. M. Humphrey, C. Zuccaccia, A. Macchioni, M. Bochmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 1315-1328.
- [57] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218-225.
- [58] G. S. Hair, A. H. Cowley, R. A. Jones, B. G. McBurnett, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4922-4923.
- [59] J. Pflug, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1795-1801.
- [60] G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 2809-2812.
- [61] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672-2674.
- [62] J. M. Wright, C. R. Landis, M. A. M. P. Ros, A. D. Horton, *Organometallics* **1998**, *17*, 5031-5040.
- [63] L. Rocchigiani, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, A. Macchioni, D. Zuccaccia, C. Zuccaccia, *Organometallics* **2011**, *30*, 100-114.
- [64] C. Alonso-Moreno, S. J. Lancaster, J. A. Wright, D. L. Hughes, C. Zuccaccia, A. Correa, A. Macchioni, L. Cavallo, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 5474-5487.
- [65] L. Rocchigiani, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6589-6592.
- [66] V. Taberner, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, *Organometallics* **2010**, *29*, 3642-3646.
- [67] A. R. Siedle, R. A. Newmark, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 119-125.
- [68] P. A. Deck, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128-6129.

- [69] P. A. Deck, C. L. Beswick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772-1784.
- [70] S. Beck, S. Lieber, F. Schaper, A. Geyer, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1483-1489.
- [71] W. R. Mariott, L. O. Gustafson, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3721-3729.
- [72] L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, K. A. Lyssenko, V. V. Burlakov, W. Baumann, P. Arndt, B. N. Strunin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 557-565.
- [73] F. Schaper, A. Geyer, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2002**, *21*, 473-483.
- [74] L. Cabrera, E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1091-1098.
- [75] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 55-59.
- [76] S. Beck, M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger, R. Goretzki, N. Herfert, G. Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem* **1996**, *111*, 67-79.
- [77] Q. Wang, D. J. Gillis, R. Quyoum, D. Jeremic, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 7-14.
- [78] H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 5210-5212.
- [79] S. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832-839.
- [80] J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Organometallics* **2007**, *26*, 2880-2884.
- [81] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4897-4906.
- [82] K. Vanka, M. S. W. Chan, C. C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1841-1849.
- [83] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371-380.
- [84] Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, *22*, 1503-1511.
- [85] T. Belgardt, J. Storre, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3821-3822.
- [86] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.
- [87] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88.

- [88] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3377-3378.
- [89] F. Amor, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, M. Lanfranchi, M. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2810-2817.
- [90] A. M. Martins, J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, A. R. Dias, M. T. Duarte, J. o. F. da Silva, L. F. Veiros, S. S. Rodrigues, *Organometallics* **2003**, *22*, 4218-4228.
- [91] D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry* **1998**, Oxford University Press, 368.
- [92] M. C. Chen, J. A. S. Roberts, A. M. Seyam, L. Li, C. Zuccaccia, N. G. Stahl, T. J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 2833-2850.
- [93] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910.
- [94] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7943-7944.
- [95] E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 3395-3403.

# Capítulo 5

## Parte experimental

---

- 5.1. Condiciones generales de trabajo.
  - 5.2. Técnicas estructurales y de análisis.
  - 5.3. Reactivos y productos de partida utilizados.
  - 5.4. Descripción de las preparaciones.
  - 5.5. Descripción de las pruebas de polimerización.
  - 5.6. Bibliografía.
-



## 5.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO.

Todas las experiencias que se describen en esta Memoria han sido realizadas bajo atmósfera de argón (tipo U-N45, suministrado por la empresa Air-Liquide, con un contenido de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferior a 3 ppm) empleando técnicas de Schlenk y línea de alto vacío-argón. La manipulación y almacenamiento de los compuestos preparados, así como la síntesis de algunos de ellos (extremadamente sensibles al oxígeno y al agua) se realizó en una caja seca modelo VAC M040-2 con un contenido en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferior a 1 ppm.

Los disolventes empleados fueron previamente purificados y secados empleando un sistema de purificación de disolventes de tipo MB-SPS. En el caso de los disolventes deuterados utilizados en resonancia magnética nuclear, primero se desgasificaron, mediante reiterados ciclos de congelación-descongelación, y posteriormente fueron almacenados en ampollas con cierre de teflón tipo Young sobre tamiz molecular de 4 Å, previamente activado.

## 5.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS.

### 5.2.1. Análisis elemental de C, H y N.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno han sido realizados en la Universidad de Alcalá, empleando un microanalizador Perkin Elmer 240-C. Las muestras se prepararon pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño que fueron convenientemente selladas. Todas estas operaciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte en el interior de la caja seca.

Los datos analíticos obtenidos se muestran al final de la descripción preparativa de cada compuesto. Para alguno de los complejos no fue posible obtener resultados aceptables por tratarse de productos muy inestables y con gran facilidad para hidrolizarse, lo cual impide su purificación.

### 5.2.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  se registraron en un espectrómetro Bruker AV400 (400.13 MHz para  $^1\text{H}$ , 100.60 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 376.70 MHz para  $^{19}\text{F}$ , 79.49 MHz para  $^{29}\text{Si}$  y 40.50 MHz para  $^{15}\text{N}$ ). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se han determinado respecto a la señal de TMS, tomando como referencia interna la señal de los protones residuales (RMN- $^1\text{H}$ ) y las señales de carbono (RMN- $^{13}\text{C}$ ) del disolvente deuterado utilizado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta_{\text{H}} = 7.15$ ;  $\delta_{\text{C}} = 128.0$ ;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}} = 7.24$ ;  $\delta_{\text{C}} = 77.0$ ;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ,  $\delta_{\text{H}} = 7.12, 7.19, 7.47$ ;  $\delta_{\text{C}} = 123.1, 128.0, 130.7, 131.8$ ). Para  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$  se emplearon  $\text{CFCl}_3$  y TMS como referencia externa, respectivamente. Y en los espectros de RMN de  $^{15}\text{N}$ , los desplazamientos se asignaron respecto a una muestra 0.1M de urea en  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = 77$ ) relativo a  $\text{NH}_3$  líquido a 25 °C.

Además de los experimentos de rutina mencionados anteriormente, se han realizado otros cuyas características se comentan a continuación:

- ✓ gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ): experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz.
- ✓ gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )-edited: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono de fase relativa en función del tipo de carbono  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  o  $\text{CH}_2$ , optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz.
- ✓ gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )-acoplado: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz, en el que además se observa el acoplamiento entre ambos núcleos.
- ✓ gHMBC ( $^1\text{H}$ -X): experimento bidimensional de correlación a larga distancia protón-X, optimizados a un valor de  $^1J_{\text{XH}} = 8$  Hz. La intensidad del pico depende del valor de dicha constante de acoplamiento.

- ✓ gTOCSY 1D: experimento monodimensional que por excitación selectiva de un protón nos permite observar las resonancias de todos los protones que pertenecen a su mismo sistema de espín. El tiempo de mezcla empleado ha sido de 0.5 ms.
- ✓ gNOESY 1D: experimento monodimensional que por excitación selectiva de un protón se observan los protones que se encuentran próximos a él en el espacio. El efecto NOE es proporcional a  $1/r^6$  ( $r$  = distancia entre los núcleos) y la intensidad del pico a la distancia. El tiempo de mezcla utilizado fue de 0.5 ms.
- ✓ gNOESY 2D: experimento bidimensional de correlación protón-protón donde se observan picos diagonales (autocorrelación) frente a picos cruzados (acoplamiento bipolar entre protones próximos). El tiempo de mezcla empleado fue de 0.5-0.35 ms.
- ✓ gDOSY 2D: experimento bidimensional que por aplicación de un gradiente de campo, nos permite observar diferentes frentes de difusión dependiendo del tamaño de las moléculas. El coeficiente de difusión es inversamente proporcional al radio hidrodinámico de la molécula de acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein,  $D_t = kT/6\pi\eta r_H$  ( $k$  = constante de Boltzmann,  $T$  = temperatura,  $r_H$  = radio hidrodinámico,  $\eta$  = viscosidad).

### 5.2.3. Difracción de rayos-X.

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2a**),  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]_2$  (**8a**),  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) discutidas en el capítulo 2 y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{O}\}\text{MeBz}]_2$  (**19**) discutida en el capítulo 3 de la Memoria, ha sido realizada en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta E. González Mosquera, utilizando un equipo Enraf-Nonius CAD-4.

En las **Tabla 5. 1**, **Tabla 5. 2**, **Tabla 5. 3** se encuentran recogidos los principales datos cristalográficos para cada una de las estructuras resueltas.

Tabla 5. 1. Datos cristalográficos de los complejos 2a y 8a.

Datos	Complejo 2a	Complejo 8a
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SiTi	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>
<b>Peso molecular</b>	369.26	650.36
<b>Sistema cristalino, grupo espacial</b>	Triclínico P-1	Monoclínico P21/n
<b>a, (Å)</b>	8.552(3)	8.5880(7)
<b>b (Å), β (°)</b>	9.050(5), 87.66(4)	12.153(3), 93.376(10)
<b>c (Å)</b>	13.769(6)	15.442(3)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	914.0(8)	1608.9(5)
<b>Z</b>	2	2
<b>ρ calculada (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.342	1.342
<b>Coefficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.819	0.919
<b>Temperatura (K)</b>	200(2)	293(2)
<b>Reflexiones recogidas/únicas</b>	20442 / 4178 [R (int) = 0.1426]	13183 / 3693 [R (int) = 0.0634]
<b>Reflexiones observadas [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0826	0.0449
<b>R1 todos los datos</b>	0.1251	0.0813
<b>F (000)</b>	388	676
<b>GOF</b>	1.045	1.022

GOF = Goodness-on-fit on F<sup>2</sup>,  $R = \Sigma[|F_o| - |F_d|] / [\Sigma|F_o|]$ .

Tabla 5. 2. Datos cristalográficos de los complejos 9a y 9b.

Datos	Complejo 9a	Complejo 9b
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SiTi	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SiTi
<b>Peso molecular</b>	383.28	397.31
<b>Sistema cristalino, grupo espacial</b>	Ortorrómbico, <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	Monoclínico, P21/c
<b>a, (Å)</b>	9.644(2)	8.6281(17)
<b>b (Å), β (°)</b>	13.3646(3), 90	28.265(3), 115.094(14)
<b>c (Å)</b>	14.971(2)	9.2586(18)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	1929.6(5)	2044.8(6)
<b>Z</b>	4	4
<b>ρ calculada (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.319	1.291
<b>Coefficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.778	0.737
<b>Temperatura (K)</b>	200(2)	200(2)
<b>Reflexiones recogidas/únicas</b>	16052 / 4419 [R (int) = 0.0701]	35784 / 4694 [R (int) = 0.1164]
<b>Reflexiones observadas [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0542	0.0617
<b>R1 todos los datos</b>	0.0762	0.0806
<b>F (000)</b>	808	840
<b>GOF</b>	1.149	1.109

GOF = Goodness-on-fit on  $F^2$ ,  $R = \sum[|F_o| - |F_d|] / [\sum|F_o|]$ .

Tabla 5. 3. Datos cristalográficos del complejo 19.

Datos	Complejo 19
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> OSiTi
<b>Peso molecular</b>	348.40
<b>Sistema cristalino, grupo espacial</b>	Triclínico, P-1
<b>a, (Å)</b>	8.6687(15)
<b>b (Å), β (°)</b>	10.3997(19), 98.641(15)
<b>c (Å)</b>	11.6611(19)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	963.5(3)
<b>Z</b>	2
<b>ρ calculada (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.201
<b>Coefficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.506
<b>Temperatura (K)</b>	200(2)
<b>Reflexiones recogidas/únicas</b>	18879 / 8153 [R (int) = 0.1041]
<b>Reflexiones observadas [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0582
<b>R1 todos los datos</b>	0.0780
<b>F (000)</b>	372
<b>GOF</b>	1.146

GOF = Goodness-on-fit on F<sup>2</sup>,  $R = \sum[|F_o| - |F_c|] / [\sum|F_o|]$ .

#### 5.2.4. Cromatografía por permeación de gel (GPC).

Los análisis de GPC de los polimetilmetacrilatos preparados en este trabajo se realizaron en la Universidad de Alcalá en un cromatógrafo Varian HPLC a 25 °C, utilizando poliestireno estándar como referencia de las medidas y THF como eluyente.

## 5.3. REACTIVOS Y PRODUCTOS DE PARTIDA UTILIZADOS.

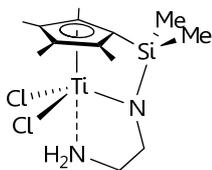
A continuación se recogen los reactivos y productos de partida empleados, señalando la casa comercial que los ha suministrado o la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación.

*Tabla 5. 4. Productos de partida.*

Producto	Referencia	Producto	Referencia
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	Aldrich	$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$	[1]
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Aldrich	<b>MgClMe 3M en THF</b>	Aldrich
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	Aldrich	<b>MgClBz 2M en THF</b>	Aldrich
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	Aldrich	<b>LiNMe<sub>2</sub></b>	Aldrich
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$	Aldrich	<b>NaO<sup>i</sup>Bu</b>	Aldrich
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$	Aldrich	<b>LiO<sup>i</sup>Pr</b>	Aldrich
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	Aldrich	<b>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>	[2]
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$	Aldrich	<b>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B · OEt<sub>2</sub></b>	[2]
<b>MeHN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe</b>	Aldrich	<b>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al · (0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)</b>	[3]
<b>MeHN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHMe</b>	Aldrich	<b>Estireno</b>	Aldrich
<b>MeHN(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NHMe</b>	Aldrich	<b>MMA</b>	Aldrich
<b>MeHN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub></b>	Aldrich	<b>ε-Caprolactona</b>	Aldrich
<b>MeHN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub></b>	Aldrich	<b>NEt<sub>3</sub></b>	Aldrich

#### 5.4. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  (**1a**).



✦ **Método a:** una disolución de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (0.09 mL, 1.36 mmol) y  $\text{NEt}_3$  (0.38 mL, 2.72 mmol) en tolueno (10 mL) se añade, a temperatura ambiente, sobre otra disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en tolueno (30 mL). La mezcla de

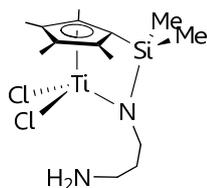
reacción se deja agitando durante 2 horas, durante las cuales se observa el cambio de color de la disolución de rojo a marrón-amarillo y la precipitación de un sólido blanco. La suspensión se filtra y la disolución se evapora a vacío, obteniéndose un sólido que se lava con *n*-hexano (30 mL) y se extrae con tolueno (2 x 20 mL). La disolución resultante se concentra hasta la mitad de volumen y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  para dar lugar al compuesto **1a** con un 72% de rendimiento (0.35 g, 0.98 mmol).

✦ **Método b:** sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en tolueno (30 mL), se añade otra disolución de tolueno (10 mL) que contiene  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (0.18 mL, 2.72 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 2 horas, se filtra y se eliminan los componentes volátiles a vacío. El residuo obtenido se lava con *n*-hexano (2 x 10 mL) y se extrae con tolueno (2 x 20 mL). La disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 20 mL y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . El derivado **1a** se obtiene como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 70% (0.34 g, 0.95 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (355.23 g/mol) C 43.95, H 6.82, N 7.89. Experimental: C 44.09, H 6.81, N 7.43.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.1, página 30.

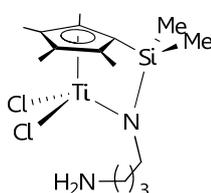
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  (**1b**).



Una disolución de tolueno (10 mL) que contiene  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (0.34 mL, 4.08 mmol) se añade sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en tolueno (30 mL), a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas y el sólido blanco formado se elimina mediante filtración. La disolución resultante se evapora a vacío y el sólido amarillo obtenido se lava con *n*-hexano (2 x 15 mL), para dar lugar a una mezcla de los compuestos **1b** y **8b** en proporción 2.5:1, respectivamente.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 2.11, página 62.

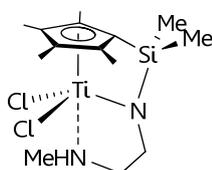
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$  (**1c**).



El método de preparación es similar al descrito anteriormente para **1b**, utilizando en este caso  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (0.41 mL, 4.08 mmol). De este modo, se obtiene una mezcla de los compuestos **1c** y **8c** en proporción 2:1, respectivamente.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 2.11, página 62.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2a**).



✦ **Método a:** la estrategia sintética empleada es similar al *método a* descrito para la obtención del compuesto **1a**, utilizando  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$  (0.12 mL, 1.36 mmol). El compuesto **2a** se obtiene como un sólido rojo (0.44 g, 1.18 mmol, 87%).

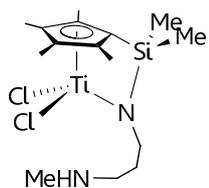
✦ **Método b:** siguiendo el *método b* descrito para la preparación de **1a**, utilizando  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$  (0.24 mL, 2.72 mmol), es posible obtener **2a** con un rendimiento del 85% (0.43 g, 1.16 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (369.26 g/mol) C 45.53, H 7.11, N 7.59. Experimental: C 45.21, H 6.96, N 7.02.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 2.1, página 30.

Difracción de rayos-X: páginas 41-43.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2b**).

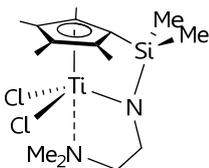


Una disolución de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  (0.28 mL, 2.72 mmol), en tolueno (10 mL), se añade sobre una disolución de color rojo oscuro de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en tolueno (30 mL). La agitación de la mezcla se mantiene durante 3 horas, tras cuales se filtra la disolución y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se lava con *n*-hexano (2 x 15 mL) y se extrae con tolueno (30 mL). La disolución se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  y el sólido que precipita se elimina mediante filtración. La disolución resultante se concentra (15 mL) y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose el compuesto **2b** como un sólido anaranjado con un 37% de rendimiento (0.19 g, 0.50 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (383.26 g/mol) C 47.00, H 7.38, N 7.30. Experimental: C 45.99, H 7.42, N 6.99.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.14, página 73.

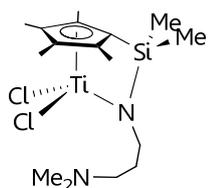
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$  (**3a**).



Para la preparación de **3a** se sigue el método descrito anteriormente para la síntesis de **1a** y **2a** (*método a*), usando en este caso  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (0.16 mL, 1.36 mmol). El derivado **3a** se obtiene como un sólido marrón-amarillo con un 83% de rendimiento (0.43 g, 1.13 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (383.29 g/mol) C 47.00, H 7.35, N 7.31. Experimental: C 47.23, H 7.36, N 6.85.

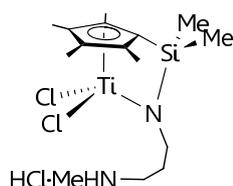
**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.1, página 30.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$  (**3b**).

Siguiendo el procedimiento descrito para la preparación de **2b**, al usar  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  (0.34 mL, 2.72 mmol) se obtiene el complejo **3b** como un sólido de color naranja (0.42 g, 1.06 mmol, 78%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (397.28 g/mol) C 48.37, H 7.61, N 7.05. Experimental: C 48.36, H 7.58, N 7.01.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.14, página 73.

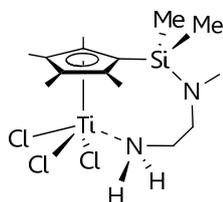
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\cdot\text{HCl}\}\text{Cl}_2]$  (**4b**).

0.07 mL de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  (0.68 mmol) se añaden sobre una disolución de color rojo oscuro de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en diclorometano (30 mL), y se agita la mezcla a temperatura ambiente, durante 5 minutos. La

disolución resultante se evapora a vacío y el residuo obtenido se lava con *n*-hexano (5 x 15 mL), obteniéndose el complejo **4b** con un rendimiento del 38% (0.22 g, 0.52 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{SiTi}$  (419.71 g/mol) C 42.92, H 6.98, N 6.67. Experimental: C 43.52, H 6.40, N 6.78.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.14, página 73.

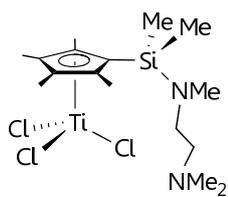
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NH}_2\}\text{Cl}_3]$  (**5a**).

Una disolución en diclorometano (10 mL) de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (0.08 mL, 1.22 mmol) se añade, a temperatura ambiente, sobre otra disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.30 g, 0.82 mmol) en diclorometano (20 mL). Después de agitar la

mezcla de reacción durante una hora, se elimina el sólido formado mediante filtración y el disolvente se elimina a vacío. El sólido de color marrón obtenido es una mezcla de los compuestos **1a** y **5a** en una proporción 3:1, respectivamente.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ :** Tabla 2.3, página 36.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6a**).

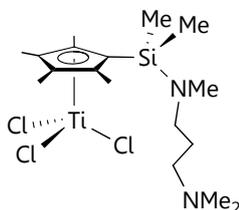


Sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.30 g, 0.82 mmol) en tolueno (15 mL), se añade una disolución de  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (0.22 mL, 1.63 mmol), en tolueno (10 mL). Tras 3 horas de reacción, se filtra la suspensión formada y la disolución obtenida se evapora a sequedad. El sólido resultante se lava con *n*-hexano frío (2 x 10 mL) y se aísla el complejo **6a** con un 60% de rendimiento (0.21 g, 0.49 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{SiTi}$  (433.74 g/mol) C 44.30, H 7.22, N 6.46. Experimental: C 44.63, H 7.08, N 6.76.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.8, página 50.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6b**).

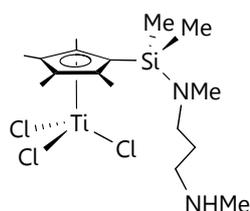


Siguiendo el mismo procedimiento descrito para **6a**, cuando se emplea  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  (0.25 mL, 1.63 mmol) se obtiene el compuesto **6b** como un sólido de color rojo (0.21 g, 0.49 mmol), con un rendimiento del 57%.

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{SiTi}$  (447.77 g/mol) C 44.60, H 7.43, N 6.26. Experimental: C 44.13, H 7.18, N 6.46.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.16, página 79.

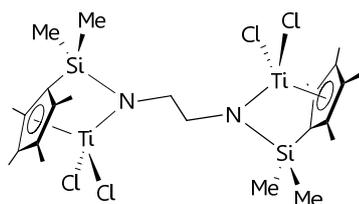
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_3]$  (**7b**).



0.01 mL de  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  (0.08 mmol) se añaden, a temperatura ambiente, sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.03 g, 0.08 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), y la disolución resultante se introduce en un tubo de RMN. El análisis espectroscópico de la muestra a los diez minutos, permite observar la formación del complejo **7b**.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ :** Tabla 2.19, página 82.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)\}_2\text{Cl}_2]_2$  (**8a**).



Una mezcla de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (0.09 mL, 1.36 mmol) y  $\text{NEt}_3$  (0.76 mL, 5.44 mmol) en tolueno (10 mL), se añade sobre otra disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (1.00 g, 2.72 mmol) en tolueno (50 mL). La mezcla de

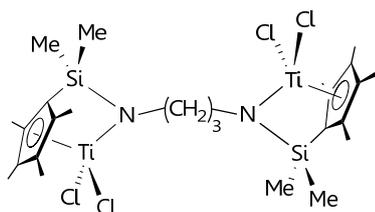
reacción se agita durante dos horas a temperatura ambiente. El sólido blanco formado se elimina por filtración y los componentes volátiles a vacío. El residuo obtenido se lava con *n*-hexano (30 mL) y se extrae con tolueno (2 x 15 mL). La disolución resultante se enfría a  $-20^\circ\text{C}$  precipitando un sólido microcristalino de color amarillo que se identifica como **8a** (0.10 g, 0.15 mmol, 11%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (650.34 g/mol) C 44.31, H 6.21, N 4.30. Experimental: C 44.53, H 6.18, N 4.76.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.5, página 40.

**Difracción de rayos-X:** páginas 44-46.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{3/2}\}_2\text{Cl}_2]_2$  (**8b**).



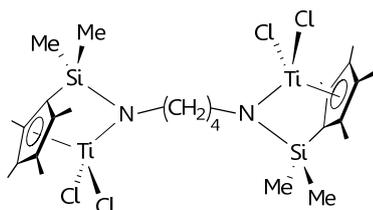
Una disolución de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (0.06 mL, 0.68 mmol) y  $\text{NEt}_3$  (0.38 mL, 2.72 mmol) en tolueno (10 mL), se añade sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en tolueno (30 mL). La

mezcla de reacción se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y el sólido de color blanco formado se elimina por filtración. Los componentes volátiles se eliminan a vacío y el residuo resultante se lava con *n*-hexano (2 x 10 mL), obteniéndose **8b** como un sólido anaranjado (0.23 g, 0.34 mmol, 50%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (664.37 g/mol) C 45.20, H 6.37, N 4.22. Experimental: C 45.09, H 6.81, N 4.43.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.12, página 63.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\}\text{Cl}_2]_2$  (**8c**).



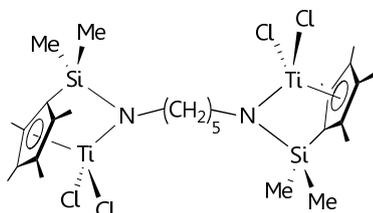
Para la preparación de **8c** se sigue el mismo procedimiento empleado en la obtención de **8b**. En este caso se emplea  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (0.07 mL, 0.68 mmol). El compuesto **8c** se obtiene como un sólido de

color marrón con un rendimiento del 56% (0.26 g, 0.38 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (678.40 g/mol) C 46.03, H 6.54, N 4.13. Experimental: C 45.21, H 6.96, N 4.02.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.12, página 63.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Cl}_2]_2$  (**8d**).

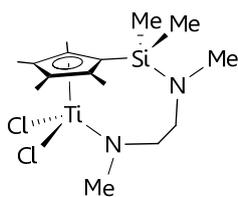


Partiendo de una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (1.00 g, 2.72 mmol) y otra disolución que contiene  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  (0.17 mL, 1.36 mmol) y  $\text{NEt}_3$  (0.76 mL, 5.44 mmol) y siguiendo el método descrito para la

preparación de **8b** y **8c**, el complejo **8d** se obtiene como un sólido de color amarillo (0.82 g, 1.18 mmol, 87%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (692.43 g/mol) C 46.83, H 6.71, N 4.05. Experimental: C 46.51, H 6.62, N 4.01.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.12, página 63.

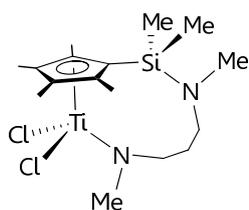
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**).

Sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (1.00 g, 2.72 mmol) en tolueno (35 mL), se añade a temperatura ambiente una disolución de tolueno (10 mL), que contiene  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$  (0.58 mL, 5.44 mmol). La reacción se mantiene durante 4 horas y a continuación, se elimina el sólido formado por filtración y el disolvente por evaporación a vacío. El sólido amarillo que se obtiene se lava con *n*-hexano frío (2 x 15 mL) y se recristaliza en tolueno a 0 °C, obteniéndose **9a** como un sólido microcristalino de color amarillo con un rendimiento del 89% (0.93 g, 2.42 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (383.25 g/mol) C 47.00, H 7.38, N 7.31. Experimental: C 46.93, H 7.18, N 6.76.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.9, página 51.

**Difracción de rayos-X:** páginas 52-56.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**).

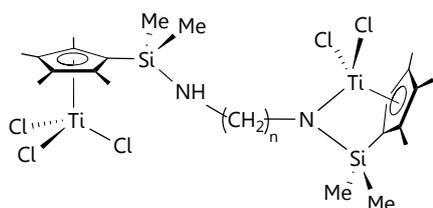
Para la síntesis de **9b** se emplea el método descrito previamente para la preparación de **9a**, usando 0.69 mL de  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  (5.44 mmol). Se obtiene así, el compuesto **9b** como un sólido rojo microcristalino con un rendimiento del 87% (0.94 g, 2.37 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiTi}$  (397.28 g/mol) C 48.37, H 7.61, N 7.05. Experimental: C 48.44, H 7.75, N 6.89.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 2.17, página 80.

**Difracción de rayos-X:** páginas 83-85.

✓  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  ( $n = 3, 10\text{b}; 4, 10\text{c}; 5, 10\text{d}$ ).

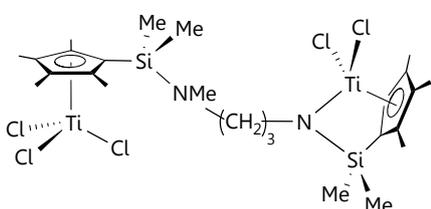


En un tubo de RMN valvulado que contiene una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.03 g, 0.08 mmol), en  $\text{CDCl}_3$  (0.5 mL), se añade 0.08 mmol de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 3, 4, 5$ ). El

análisis espectroscópico de la mezcla permite confirmar la formación del complejo **10**.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 2.13, página 66.

✓  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  (**11b**).

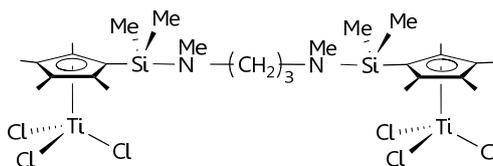


Una disolución de  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  (0.28 mL, 2.72 mmol) en tolueno (10 mL), se añade, a temperatura ambiente, sobre otra disolución de tolueno (35 mL), que contiene 1.00 g de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (2.72

mmol). Después de agitar la mezcla de reacción durante 4 horas, se elimina el sólido blanco formado mediante filtración y los componentes volátiles a vacío. El residuo obtenido se lava con *n*-hexano (3 x 10 mL) y se extrae con tolueno (2 x 15 mL). La disolución resultante se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , dando lugar al complejo **11b** como un sólido de color marrón oscuro con un rendimiento del 36% (0.20 g, 0.29 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (714.86 g/mol) C 43.68, H 6.36, N 3.92. Experimental: C 43.72, H 6.42, N 3.78.

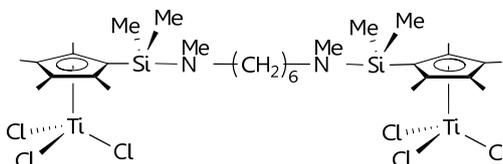
Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 2.15, página 74.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_{3/2}\}\text{Cl}_3]_2$  (**12b**).

Sobre una disolución de  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  (0.50 g, 1.36 mmol) en tolueno (15 mL) se añade, a temperatura ambiente, otra disolución de

$\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  (0.17 mL, 1.36 mmol) en tolueno (10 mL), y se agita la mezcla durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, se filtra la suspensión y la disolución resultante se evapora a sequedad. El sólido obtenido se lava con *n*-hexano (2 x 10 mL) obteniéndose una mezcla de los complejos **12b** y **9b**.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 2.18, página 81.

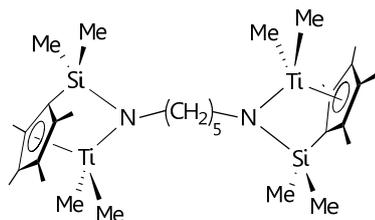
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_{6/2}\}\text{Cl}_3]_2$  (**12e**).

Siguiendo el método descrito previamente para la preparación de **12b** y empleando 0.25 mL de  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_6\text{NHMe}$  (1.36

mmol), se obtiene el compuesto **12e** como un sólido de color marrón con un rendimiento del 32% (0.18 g, 0.22 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (807.39 g/mol) C 44.63, H 6.74, N 3.47. Experimental: C 45.24, H 6.98, N 3.86.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 2.18, página 81.

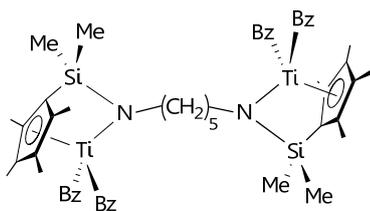
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Me}_2]_2$  (**13d**).

Una disolución de  $\text{MgClMe}$  (0.96 mL, 2.89 mmol) en THF (3M), se añade a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Cl}_2]_2$  (**8d**) (0.50 g, 0.72 mmol) en tolueno (40 mL). La mezcla de reacción se deja

agitando durante una hora y media. Posteriormente se retira el baño frío y se mantiene la agitación durante dos horas más. El sólido formado se elimina por filtración y la disolución amarilla resultante se evapora a sequedad. El sólido obtenido se extrae con *n*-hexano (4 x 5 mL) y la disolución se evapora obteniéndose **13d** como un sólido de color marrón (0.39 g, 1.12 mmol, 86%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (610.79 g/mol) C 60.96, H 9.59, N 4.59. Experimental: C 60.56, H 9.44, N 4.45.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** Tabla 3.1, página 104.

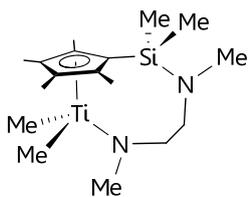
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Bz}_2]_2$  (**14d**).

Sobre una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Cl}_2]_2$  (**8d**) (0.30 g, 0.43 mmol) en tolueno (35 mL), se añade una disolución 2M en THF de  $\text{MgClBz}$  (0.87 mL, 1.73 mmol) a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ .

La mezcla de reacción se agita durante tres horas, al tiempo que se deja que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente se elimina el sólido formado por filtración, se evapora la disolución y el residuo obtenido se extrae con *n*-hexano (3 x 5 mL). La disolución resultante se evapora y se obtiene el derivado **14d** como un sólido aceitoso de color rojo con un rendimiento del 61% (0.24 g, 0.43 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (915.09 g/mol) C 72.19, H 8.15, N 3.06. Experimental: C 71.98, H 8.14, N 2.88.

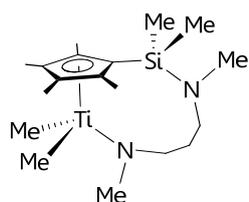
**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :** Tabla 3.1, página 104.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15a**).

0.91 mL (2.72 mmol) de  $\text{MgClMe}$  (disolución 3M en THF) se añaden a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  sobre una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (0.50 g, 1.30 mmol) en tolueno (40 mL). La reacción se mantiene durante tres horas, al tiempo que se alcanza lentamente la temperatura ambiente. Se filtra la mezcla para eliminar el sólido formado y la disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose un sólido marrón que se extrae con *n*-hexano (3 x 5 mL). Tras llevar a sequedad la disolución de *n*-hexano, se aísla el compuesto **15a** como un sólido de color marrón amarillento con un rendimiento del 86% (0.39 g, 1.12 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{SiTi}$  (342.42 g/mol) C 59.63, H 10.01, N 8.18. Experimental: C 59.49, H 9.94, N 8.18.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.2, página 108.

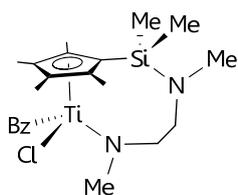
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15b**).

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis que el empleado para el complejo **15a**, se utilizan 0.50 g (1.26 mmol) de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) y 0.86 mL de  $\text{MgClMe}$  (2.52 mmol) para dar lugar a **15b** como un sólido de color amarillo (0.30 g, 0.84 mmol, 66%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SiTi}$  (356.44 g/mol) C 60.65, H 10.18, N 7.86. Experimental: C 60.26, H 9.84, N 7.75.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.3, página 110.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**16a**).

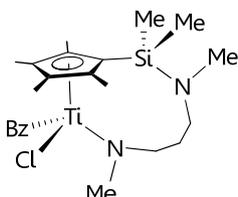


A una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (0.50 g, 1.30 mmol) en tolueno (30 mL), se añaden 0.65 mL (1.30 mmol) de una disolución 2M de  $\text{MgClBz}$  en THF. Tras agitar durante tres horas, se filtra la disolución para eliminar el sólido formado y se lleva a sequedad. El sólido obtenido se extrae con *n*-hexano (5 x 5 mL) y la disolución resultante se concentra por evaporación hasta obtener el complejo **16a** como un sólido de color rojo con un rendimiento del 79% (0.45 g, 1.03 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{SiTi}$  (438.98 g/mol) C 60.20, H 8.04, N 6.38. Experimental: C 60.03, H 8.00, N 6.37.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.2, página 108.

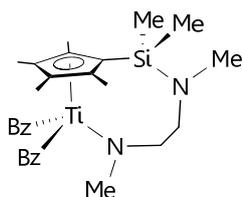
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**16b**).



Para sintetizar el compuesto **16b**, se hacen reaccionar 0.50 g (1.26 mmol) de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) con 0.63 mL (1.30 mmol) de una disolución 2M de  $\text{MgClBz}$  en THF, siguiendo el método descrito para el complejo **16a**. El compuesto **16b** se obtiene como un sólido aceitoso de color rojo y con un rendimiento del 61% (0.35 g, 0.77 mmol).

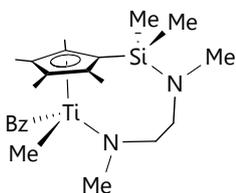
**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{SiTi}$  (452.96 g/mol) C 60.99, H 8.23, N 6.18. Experimental: C 60.59, H 8.10, N 5.78.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.3, página 110.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Bz}_2]$  (**17a**).

En una ampolla con llave Young se disuelven 0.50 g de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}[(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}]\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (1.30 mmol) en 30 mL de tolueno y se añaden 2.60 mL (5.20 mmol) de  $\text{MgClBz}$  (disolución 2M en THF). La disolución se agita durante 24 horas a 35 °C. Transcurrido este tiempo, se filtra la suspensión formada y la disolución resultante se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido aceitoso de color marrón que se identifica como una mezcla de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**17a**) y  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**16a**), en proporción 1:5 respectivamente.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 3.2, página 108.

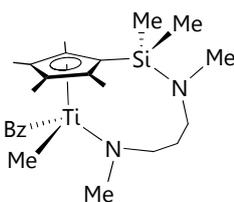
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzMe}]$  (**18a**).

A una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**16a**) (0.25 g, 0.57 mmol), en tolueno (20 mL), se le adicionan, a -78 °C, 0.19 mL (0.57 mmol) de una disolución 3M de  $\text{MgClMe}$  en THF. La reacción se mantiene durante tres horas, al tiempo que se alcanza lentamente la temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se filtra la disolución y se lleva a sequedad. El residuo obtenido se extrae con *n*-hexano (3 x 5 mL) y la disolución resultante se evapora a sequedad obteniéndose **18a** como un aceite de color marrón con un rendimiento del 51% (0.12 g, 0.29 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{SiTi}$  (418.51 g/mol) C 66.01, H 9.15, N 6.96. Experimental: C 65.53, H 8.79, N 6.73.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 3.2, página 109.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzMe}]$  (**18b**).

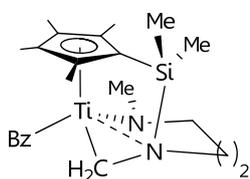


En la preparación de **18b** se sigue el mismo procedimiento descrito para la obtención de **18a**, partiendo de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}[(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}]\}\text{BzCl}]$  (**16b**) (0.25 g, 0.55 mmol) y 0.18 mL de  $\text{MgClMe}$  (0.55 mmol). El derivado **18b** se obtiene como un aceite marrón con un rendimiento del 54% (0.13 g, 0.30 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{SiTi}$  (432.54 g/mol) C 66.64, H 9.32, N 6.48. Experimental: C 66.03, H 9.10, N 6.23.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.3, página 110.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Bz}]$  (**20b**).

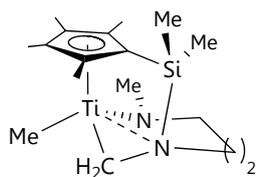


Una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzMe}]$  (**18b**) (0.25 g, 0.58 mmol) en tolueno (20 mL), se mantiene a temperatura ambiente durante once días. Transcurrido este tiempo, el disolvente se evapora a sequedad y el sólido resultante se extrae con *n*-hexano (2 x 10 mL). La disolución resultante de color rojo se evapora a sequedad y el sólido obtenido se identifica como **20b** (0.20 g, 0.47 mmol, 82%).

Debido a su elevada inestabilidad no fue posible obtener datos adecuados de análisis elemental para este compuesto.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.4, página 116.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}]$  (**21b**).

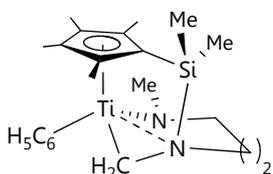


Una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15b**) (0.20 g, 0.56 mmol) en tolueno (10 mL), se mantiene en un schlenk, dentro de la caja seca. Transcurridos 25 días, se elimina el disolvente a vacío y el residuo obtenido se extrae con *n*-hexano (5 x 5 mL). La disolución resultante se evapora hasta sequedad, obteniéndose **21b** como un sólido de color marrón amarillo con un rendimiento del 78% (0.15 g, 0.44 mmol).

La elevada inestabilidad de este complejo no permite obtener datos analíticos adecuados.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 3.4, página 116.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**22b**).

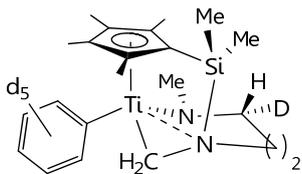


En una ampolla con cierre de teflón se pesan, dentro de la caja seca, 0.25 g de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15b**) (0.70 mmol) y se disuelven en benceno (20 mL). La disolución se calienta a 60 °C durante tres días, al final de los cuales, se evapora a vacío. El sólido resultante se extrae con *n*-hexano (3 x 5 mL) y la disolución obtenida se evapora a sequedad para aislar el complejo **22b** como un sólido de color marrón con un rendimiento del 84% (0.24 g, 0.59 mmol).

Dada su elevada inestabilidad, no fue posible obtener datos adecuados de análisis elemental.

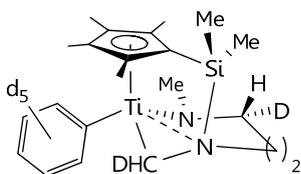
Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 3.5, página 127.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{D}_5\}]$  (**22b-d<sub>6</sub>**).



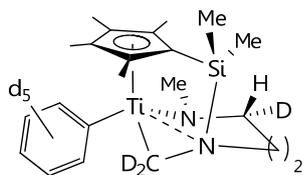
En condiciones rigurosamente anhidras (caja seca), se disuelven 0.03 g de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**22b**) (0.07 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) y se transfiere la disolución a un tubo de RMN valvulado. Después de dos días a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra la formación de la especie parcialmente deuterada **22b-d<sub>6</sub>**.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CHDN}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**22b-d<sub>7</sub>**).



De manera análoga a la preparación de **22b-d<sub>6</sub>**, se calienta a 40 °C una disolución de **15b** (0.03 g, 0.08 mmol), en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL). El análisis espectroscópico de la muestra a los tres días permite identificar la formación de la especie parcialmente deuterada **22b-d<sub>7</sub>**.

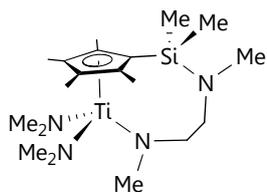
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**22b-d<sub>8</sub>**).



✦ **Método a:** De modo análogo al ensayo realizado para la formación de **22b-d<sub>6</sub>**, se calienta a 60 °C durante 3 días, una disolución de **15b** (0.03 g, 0.08 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), tiempo necesario para que se consuma completamente el producto de partida. El análisis espectroscópico de la muestra permite identificar la formación de la especie parcialmente deuterada **22b-d<sub>8</sub>**.

✦ **Método b:** Se calienta a 60 °C durante 12 horas una disolución en benceno deuterado (0.5 mL) de **22b** (0.03 g, 0.07 mmol). Transcurrido este tiempo se registra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , identificándose la formación del complejo parcialmente deuterado **22b-d<sub>8</sub>**.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{NMe}_2)_2]$  (**23a**).

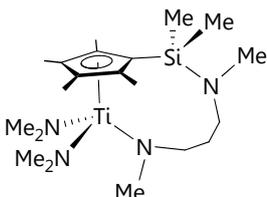


Una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (0.40 g, 1.04 mmol) en tolueno (15 mL), se adiciona a temperatura ambiente sobre una suspensión de  $\text{LiNMe}_2$  (0.11 g, 2.08 mmol) en tolueno (20 mL). La mezcla de reacción se deja agitando durante doce horas y posteriormente se filtra para eliminar el sólido formado. Los componentes volátiles se eliminan a vacío y el sólido obtenido se extrae con *n*-hexano (3 x 5 mL). La disolución resultante se concentra (5 mL) y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , dando lugar a la formación del complejo **23a** con un rendimiento del 83% (0.35 g, 0.87 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{SiTi}$  (400.50 g/mol) C 56.98, H 10.07, N 13.99. Experimental: C 56.67, H 9.89, N 13.67.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.7, página 136.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{NMe}_2)_2]$  (**23b**).

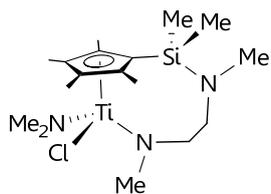


**23b** se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para **23a**, partiendo de una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) (0.60 g, 1.51 mmol) y de una suspensión de  $\text{LiNMe}_2$  (0.16 g, 4.53 3.02 mmol). El derivado **23b** se obtiene como un sólido anaranjado con un rendimiento del 64% (0.40 g, 0.97 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{SiTi}$  (414.53 g/mol) C 57.95, H 10.21, N 13.52. Experimental: C 58.06, H 10.05, N 13.29.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.7, página 136.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]$  (**24a**).

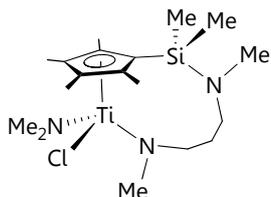


Sobre una suspensión de  $\text{LiNMe}_2$  (0.14 g, 2.61 mmol) en tolueno (20 mL), se añade, a  $-78^\circ\text{C}$ , una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (0.50 g, 1.30 mmol) en tolueno (35 mL). La mezcla de reacción se agita durante cuatro horas, al tiempo que se alcanza lentamente la temperatura ambiente. La suspensión obtenida se decanta, se filtra y el disolvente se evapora hasta sequedad. El sólido obtenido se extrae con *n*-hexano (3 x 10 mL) y la disolución resultante se concentra hasta aproximadamente la mitad del volumen. El posterior enfriamiento a  $-20^\circ\text{C}$  proporciona un sólido de color naranja que se identifica como **24a** (0.40 g, 1.02 mmol, 78%).

**Análisis elemental:** Calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{ClN}_3\text{SiTi}$  (391.88 g/mol) C 52.10, H 8.75, N 10.72. Experimental: C 51.67, H 8.52, N 10.37.

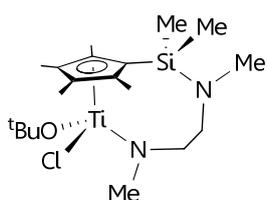
**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 3.8, página 137.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]$  (**24b**).



Partiendo de una disolución de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**) (0.50 g, 1.26 mmol) en tolueno (35 mL), y de una suspensión en tolueno (20 mL) de  $\text{LiNMe}_2$  (0.14 g, 2.52 mmol) y siguiendo el procedimiento previamente descrito para la preparación de **24a**, se obtiene un sólido de color naranja cuyo análisis por RMN, indica la presencia de una mezcla que contiene el producto de monosustitución **24b** junto con el producto de disustitución **23b**, en proporción 2:1, respectivamente.

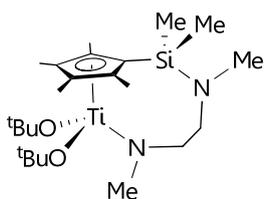
**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$ :** Tabla 3.8, página 137.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{tBuO})\text{Cl}]$  (**25a**).

Una disolución de color marrón de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (0.25 g, 0.65 mmol) en tolueno (15 mL), se añade sobre una suspensión en tolueno (10 mL) de  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (0.13 g, 1.30 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación 15 horas a temperatura ambiente, se filtra y la disolución resultante se lleva a sequedad. El residuo obtenido se lava con *n*-hexano frío (3 x 5 mL) y se seca a vacío, conduciendo un sólido rojo que se identifica como **25a** (0.18 g, 0.42 mmol, 64%).

Debido a su elevada inestabilidad, no fue posible obtener un análisis elemental adecuado.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 3.9, página 139.

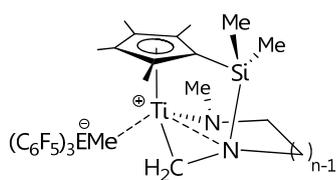
✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{tBuO})_2]$  (**26a**).

Se disuelven 0.50 g  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9a**) (1.30 mmol) y 0.52 g de  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (5.22 mmol) en tolueno (35 mL) en un schlenk. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante tres días. A continuación, se filtra la suspensión formada para eliminar el sólido que precipita y el exceso de  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  sin reaccionar. La disolución resultante se evapora a vacío y el residuo se lava con *n*-hexano frío (3 x 5 mL), obteniéndose el complejo **27a** como un sólido aceitoso de color naranja con un rendimiento del 46% (0.28 g, 0.60 mmol).

Todos los intentos realizados para obtener un análisis elemental adecuado fueron infructuosos.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 3.9, página 139.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (E = B, n = 2, **27a**; n = 3, **27b**; E = Al, n = 2, **28a**; n = 3, **28b**).



✚A escala de tubo de RMN: los complejos **27a**, **27b**, **28a** y **28b** se preparan siguiendo el mismo procedimiento. Sobre una mezcla equimolar del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_{n-1}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (n = 2, **15a**; n = 3, **15b**) y del ácido de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) contenida en un tubo de RMN con cierre de teflón se añade, a temperatura ambiente y dentro de la caja seca, 0.5 mL de  $\text{C}_6\text{D}_6$ . El análisis espectroscópico de la muestra a 25 °C, permite observar la inmediata formación de los compuestos. Las cantidades empleadas fueron:

Complejo **27a**: 0.020 g del complejo **15a** (0.06 mmol) y 0.030 g de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.06 mmol).

Complejo **27b**: 0.020 g del complejo **15b** (0.06 mmol) y 0.029 g de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.06 mmol).

Complejo **28a**: 0.020 g del complejo **15a** (0.06 mmol) y 0.032 g de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.06 mmol).

Complejo **28b**: 0.020 g del complejo **15b** (0.06 mmol) y 0.031 g de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.06 mmol).

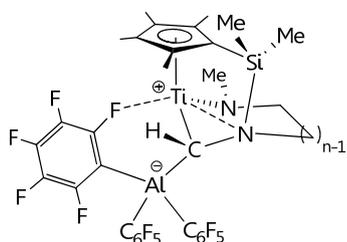
✚A escala preparativa: sobre una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  (**15a**) (0.10 g, 0.29 mmol) en tolueno (3 mL), se añade, a temperatura ambiente y dentro de la caja seca, la cantidad equimolar del ácido de Lewis correspondiente  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, 0.15 g; E = Al, 0.16 g; 0.29 mmol). La mezcla de reacción se agita durante cinco minutos. Posteriormente, se evapora el disolvente, se lava el sólido aceitoso obtenido con hexano (2 x 2 mL) y se seca a vacío, obteniéndose los complejos **27a** y **28a** como sólidos marrones con altos rendimientos (complejo **27a**: 0.21 g, 0.25 mmol, 85%; complejo **28a**: 0.22 g, 0.25 mmol, 87%).

**Análisis elemental complejo 27a:** Calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{SiTi}$  (838.41 g/mol) C 48.70, H 3.61, N 3.34. Experimental: C 48.76, H 3.48, N 3.28.

**Análisis elemental complejo 28a:** Calculado para  $C_{34}H_{30}AlF_{15}N_2SiTi$  (854.58 g/mol) C 47.78, H 3.55, N 3.28. Experimental: C 47.63, H 3.52, N 3.15.

**Caracterización por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$ :** Tablas 4.1 y 4.2, páginas 175-176. **Caracterización por RMN de  $^{19}F$ :** Tabla 4.3, página 178.

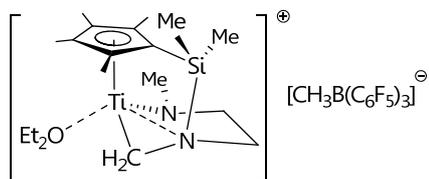
✓  $[Ti^+\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2NCH\{Al^-(C_6F_5)_3\}[(CH_2)_n-\kappa NMe]\}]$  ( $n = 2$ , 29a;  $n = 3$ , 29b).



Los complejos **29a** y **29b** se identifican mediante espectroscopia de RMN, cuando una disolución de  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_n-\kappa NMe\}]^+ [MeAl(C_6F_5)_3]^-$  ( $n = 2$ , **28a**;  $n = 3$ , **28b**) en  $C_6D_6$ , se mantiene a temperatura ambiente. En el caso del complejo **29b** la transformación es completa al cabo de 12 horas, sin embargo, para el complejo **29a** después de 11 días aún se observa una mezcla de **28a** y **29a**, al 50%.

**Caracterización por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$ :** Tabla 4.4, página 184. **Caracterización por RMN de  $^{19}F$ :** Tabla 4.5, página 187.

✓  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_2-\kappa NMe\}(OEt_2)]^+ [MeB(C_6F_5)_3]^-$  (**30a**).

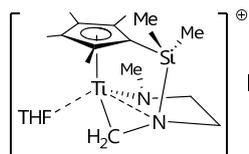


En un vial dentro de la caja seca, se pesan 0.050 g de  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-\kappa NMe\}Me_2]$  (**15a**) (0.15 mmol) y 0.086 g del aducto  $B(C_6F_5)_3 \cdot Et_2O$  y se añaden, a temperatura ambiente, 2 mL de  $C_6D_6$ . La mezcla se agita durante 5 minutos y a continuación se lleva a sequedad. El aceite obtenido se lava con *n*-hexano (2 mL) y se seca a vacío, obteniéndose el complejo **30a** con un rendimiento del 88% (0.12 g, 0.13 mmol).

**Análisis elemental:** Calculado para  $C_{38}H_{40}BF_{15}N_2SiTiO$  (912.55 g/mol) C 50.01, H 4.42, N 3.07. Experimental: C 49.80, H 4.22, N 3.06.

**Caracterización por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$ :** Tabla 4.6, página 191. **Caracterización por RMN de  $^{19}F$ :** Tabla 4.7, página 192.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{THF})]^+[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (E = B, **31a**; Al, **32a**).

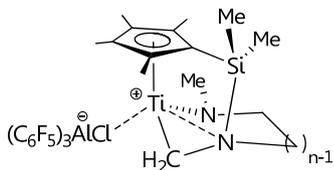


Los complejos **31a** y **32a** se preparan siguiendo el mismo procedimiento. Sobre una disolución de la especie iónica  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (E = B, **27a**; Al, **28a**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , se adiciona, a temperatura ambiente y dentro de la caja seca, un equivalente de THF. Inmediatamente se observa la formación de un aceite de color oscuro. La disolución sobrenadante se elimina por decantación y el aceite se redissuelve en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ . Se registra el espectro de RMN de la muestra a 25 °C identificándose la formación de los compuestos **31a** y **32a**.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tabla 4.6, página 191.

Caracterización por RMN de  $^{19}\text{F}$ : Tabla 4.7, página 192.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (n = 2, **33a**; n = 3, **33b**).



✦A escala de tubo de RMN: los complejos **33a** y **33b** se preparan siguiendo el mismo procedimiento.

Sobre una mezcla equimolar de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (n = 2, **16a**; n = 3, **16b**) y de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , se añade un volumen aproximado de 0.5 mL de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , a temperatura ambiente. La disolución de color rojo se oscurece inmediatamente y el análisis espectroscópico de la muestra a 25 °C, confirma la formación de las especies **33a** y **33b**. Las cantidades empleadas son:

Complejo **33a**: 0.020 g del complejo **16a** (0.05 mmol) y 0.025 g de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.05 mmol).

Complejo **33b**: 0.020 g del complejo **16b** (0.04 mmol) y 0.024 g de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.04 mmol).

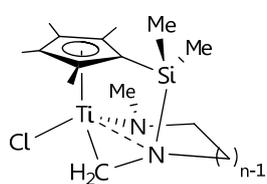
†A escala preparativa: dentro de la caja seca se adicionan, a temperatura ambiente, 0.12 g de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.23 mmol) a una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  (**16a**) (0.10 g, 0.23 mmol) en tolueno (3 mL). Después de agitar durante 5 minutos, se evapora el disolvente a vacío y el sólido obtenido se lava con hexano (2 x 2 mL) y se seca a vacío. Se obtiene así el complejo **33a** con un rendimiento del 85% (0.17 g, 0.19 mmol).

**Análisis elemental complejo 33a:** Calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{AlClF}_{15}\text{N}_2\text{SiTi}$  (874.99 g/mol) C 45.30, H 3.12, N 3.20. Experimental: C 45.51, H 3.14, N 3.16.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 4.8, página 195.

**Caracterización por RMN de  $^{19}\text{F}$ :** Tabla 4.9, página 195.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}]$  ( $n = 2$ , **34a**;  $n = 3$ , **34b**).

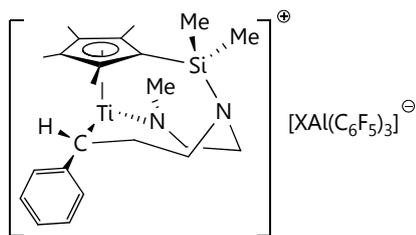


Los complejos **34a** y **34b** se preparan siguiendo el mismo procedimiento. Cuando sobre una disolución de color rojo oscuro del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+ [\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $n = 2$ , **33a**;  $n = 3$ , **33b**) en

$\text{C}_6\text{D}_6$ , se adiciona, a temperatura ambiente y dentro de la caja seca, un equivalente de THF, se observa, mediante espectroscopia de RMN, la formación inmediata de los complejos **34a** y **34b**.

**Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ :** Tabla 4.10, página 198.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}]\}]^+[\text{XAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$   
(X = Me, **35a**; X = Cl, **36a**).



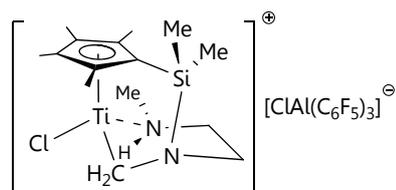
Los complejos **35a** y **36a** se preparan siguiendo el mismo procedimiento. Sobre una disolución del complejo catiónico

$[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{XAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (X = Me, **28a**; X

= Cl, **33a**) (0.05 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), se adicionan 5.7  $\mu\text{L}$  de estireno (0.05 mmol), observándose la deposición inmediata de un aceite sobre las paredes del tubo de RMN. Tras decantar la disolución, el aceite se disuelve en 0.5 mL de  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ . El análisis espectroscópico de la disolución de color verde confirma la formación de las especies **35a** y **36a**.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ : Tablas 4.11 y 4.12, páginas 203-204.

✓  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N-}\kappa\text{CH}_2[(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NHMe}]\text{Cl}\}]^+[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**37a**).



5.7  $\mu\text{L}$  de estireno (0.05 mmol) se adicionan, a temperatura ambiente, sobre una disolución del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**33a**) (0.05

mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL). Después de 30 minutos se decanta la disolución y el aceite resultante se disuelve en  $\text{CDCl}_3$ . El análisis espectroscópico de la disolución de color verde, confirma la formación de la especie **37a**.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$ : Tabla 4.13, página 206.

## 5.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN.

### 5.5.1. Polimerización de metilmetacrilato.

La preparación de las disoluciones y los ensayos de polimerización han sido realizados bajo atmósfera inerte en la caja seca, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros obtenidos se han realizado al aire. Es importante purificar el MMA antes de emplearlo como monómero en las pruebas de polimerización y para ello se seca sobre  $\text{CaH}_2$  durante una noche y se destila a vacío dos veces. Es además conveniente almacenarlo a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  y en ausencia de luz durante cortos periodos de tiempo.

La metodología con la que se llevan a cabo todas las pruebas de polimerización de MMA es la misma y consiste en pesar en la caja seca el precatalizador y el cocatalizador en un vial y añadir 2 mL de tolueno. Se han empleado 0.1 mmol de precatalizador y 0.01 mmol de cocatalizador para las pruebas realizadas con una relación molar [Ti]/cocatalizador igual a 1:1, mientras que cuando la relación molar es 2:1, se utilizan 0.05 mmol de cocatalizador.

Las disoluciones de las especies catiónicas se agitan durante cinco minutos y a continuación se añade 1 mL de MMA (9.3 mmol). Transcurrido el tiempo de reacción, el vial se saca de la caja seca y se detiene la reacción añadiendo 5 mL de metanol acidificado. La mezcla se precipita en 150 mL de metanol y se mantiene agitando durante una noche. Después se filtra el polímero obtenido y se purifica disolviéndolo en acetona y precipitándolo en metanol a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente se filtra y se seca en una estufa de vacío a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante una noche.

### 5.5.2. Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona.

La preparación de las disoluciones y los ensayos de polimerización han sido realizados bajo atmósfera inerte en la caja seca y en la línea de vacío, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros se han realizado al aire. Es necesario purificar la  $\epsilon$ -caprolactona antes de emplearla como monómero en las pruebas de polimerización. Para ello se seca una noche con  $\text{CaH}_2$  y se destila a vacío dos veces. Además,

conviene almacenarla durante cortos periodos de tiempo, a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en ausencia de luz.

La metodología del proceso de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona consiste en pesar en la caja seca, 0.072 mmol de catalizador en una ampolla con llave de tipo Young y 0.825 g de monómero (7.22 mmol) en un schlenk. A continuación se adiciona tolueno para disolver el catalizador (5 mL) y el monómero (2 mL).

Fuera de la caja, se introduce la ampolla con la disolución del catalizador, en tolueno, en un baño a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se deja agitando durante 5 minutos antes de adicionar la disolución del monómero. Transcurrido el tiempo de polimerización, se detiene el proceso por adición de 5 mL de metanol acidificado y se precipita el polímero en 150 mL de metanol con agitación durante una noche. Posteriormente, el polímero se filtra y se lava varias veces con agua. Finalmente, el polímero se seca en una estufa de vacío a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante una noche.

## 5.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70-76.
- [2] S. Lancaster, <http://www.syntheticpages.org/pages/215> **2003**, 215.
- [3] S. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832-839.

## **Conclusiones**

---



El análisis de los resultados más relevantes obtenidos del trabajo experimental descrito en esta Memoria, permite proponer las siguientes conclusiones:

**1.** Se ha demostrado que la reacción del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  con diaminas orgánicas constituye una estrategia sintética adecuada y muy versátil para la preparación de un amplio número de derivados organometálicos con una gran diversidad estructural:

- Complejos mononucleares con el ligando ciclopentadienil-silil-amido (compuestos **1-4**).
- Complejos mononucleares con el ligando ciclopentadienil-amino (compuestos **5-7**).
- Complejos dinucleares con el ligando simétrico bis-ciclopentadienil-silil-amido (compuesto **8**) o asimétrico bis-ciclopentadienilo-silil-amido-ciclopentadienil-amino (complejos **10-11**).
- Complejos dinucleares con el ligando puente bis-ciclopentadienil- $\mu$ -diamino (compuestos **12b** y **12e**).
- Complejos mononucleares con el ligando quelato ciclopentadienil-amido (compuestos **9a** y **9b**).

**2.** La comprensión de los factores que gobiernan estos procesos ha permitido establecer las condiciones experimentales adecuadas para dirigir la reacción en el sentido deseado y así, preparar convenientemente, cada uno de los diferentes tipos de complejos.

**3.** El tratamiento de los complejos cloro **8d** y **9** con los agentes alquilantes apropiados conduce a la preparación de los correspondientes derivados alquilo **13-18**.

**4.** Los derivados cloro **9** reaccionan con  $\text{LiNMe}_2$  y  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  para dar lugar a los correspondientes complejos amido o alcoxo **23-26**. La naturaleza del producto final obtenido depende de las condiciones de reacción.

5. La estabilidad térmica de los derivados alquilo en disolución depende de su disposición estructural. Los complejos con estructura forzada se mantienen inalterados durante largos periodos de tiempo, mientras que los complejos de cadena abierta experimentan procesos de activación intramolecular de enlaces C-H, originando los derivados monoalquilo **20b** y **21b**.

6. El tratamiento térmico del derivado dimetilo **15b** en disolución de  $C_6H_6$  o  $C_6D_6$  favorece la activación intramolecular de múltiples enlaces C-H, dando lugar a la formación del derivado fenilo **22b** o a los complejos parcialmente deuterados **22b-d<sub>6</sub>**, **22b-d<sub>7</sub>** y **22b-d<sub>8</sub>**, respectivamente.

7. Los complejos alquilo **15a** y **16a** han sido estudiados como precatalizadores en la polimerización de MMA utilizando  $E(C_6F_5)_3$  (E = B, Al) como cocatalizador. Los resultados obtenidos indican que la naturaleza del cocatalizador empleado y la relación molar [Ti]:[E] influyen drásticamente tanto en la actividad del sistema catalítico como en la tacticidad del polímero resultante.

8. Se ha demostrado que los complejos diamido **23a** y **23b** son sistemas adecuados para la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona por apertura de anillo, alcanzándose conversiones superiores al 80%, en cortos periodos de tiempo.

9. Para obtener un mejor conocimiento de la especie activa en los procesos de polimerización de MMA estudiados, se han investigado las reacciones de los complejos alquilo **15**, **16** y **18** con  $E(C_6F_5)_3$  (E = B, Al). Los resultados experimentales muestran que después de la abstracción de uno de los ligandos de la esfera de coordinación del metal por parte del reactivo de boro o aluminio, tiene lugar un proceso de activación intramolecular de enlace C-H del fragmento "SiNMe". Este proceso es específico, ya que en ningún caso se ven implicados el resto de grupos metilo de la molécula, como los unidos a silicio, los del anillo ciclopentadienilo o el del nitrógeno amido.

**10.** La estabilidad térmica de los derivados catiónicos en disolución depende de la naturaleza del anión coordinado. En el caso de los complejos con el anión metilaluminato, se produce la activación intramolecular de uno de los enlaces C-H del grupo metileno "Ti-CH<sub>2</sub>-N", lo cual supone la eliminación del grupo metilo unido a aluminio en forma de metano y la adición de éste último al carbono puente, obteniéndose el complejo catiónico **29**.

**11.** Para los complejos **27-29** y **33** los datos espectroscópicos muestran la existencia de interacción entre el catión metálico y el anión, mientras que para los compuestos **30-32** esa interacción no existe y es una molécula de THF o Et<sub>2</sub>O la que se encuentra coordinada al centro metálico.

**12.** Debido a la gran afinidad que presenta el átomo de aluminio por oxígeno, la adición de un equivalente de THF sobre una disolución del complejo catiónico **33**, origina el derivado neutro **34** junto con la formación del aducto Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·THF.

**13.** Los complejos catiónicos **28a** y **33a** reaccionan con un equivalente de estireno conduciendo a la formación de los derivados **35a** y **36a**, resultado de la inserción 2,1 de la olefina en el enlace Ti-C. Estos complejos son estables en C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br, mientras que en CDCl<sub>3</sub> evolucionan liberando la molécula de estireno y originando el derivado **37a**.

**14.** Todos los compuestos sintetizados han sido caracterizados convenientemente mediante la aplicación de diferentes técnicas de espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Cuando las condiciones lo han permitido, también hemos caracterizado los compuestos mediante análisis elemental de C, H y N. Además, para algunos de los complejos representativos de los diferentes tipos descritos en la Memoria, hemos sido capaces de obtener monocristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X.



## **Selección de espectros**

---



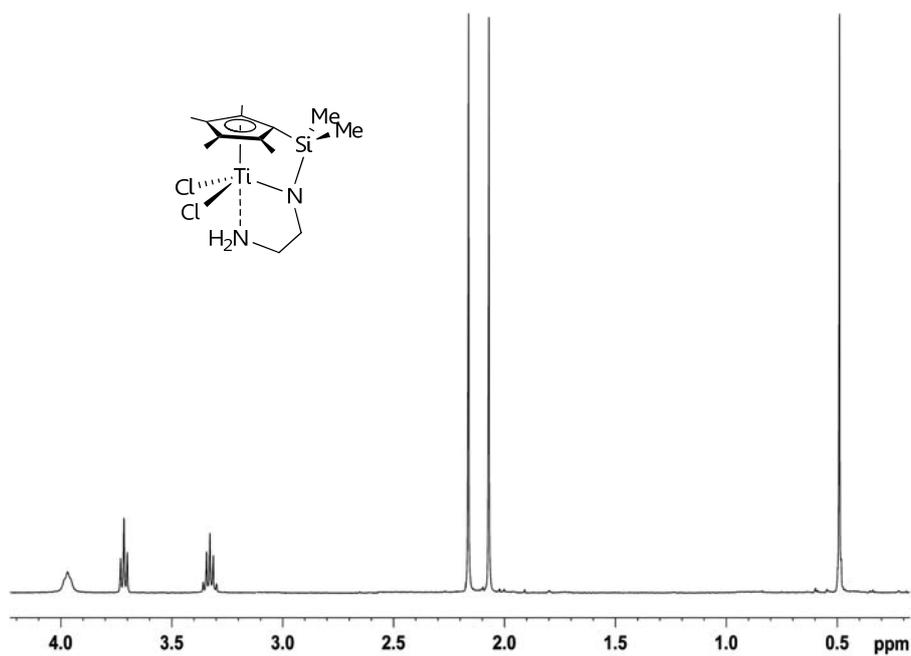


Figura 1: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1a** en  $\text{CDCl}_3$ .

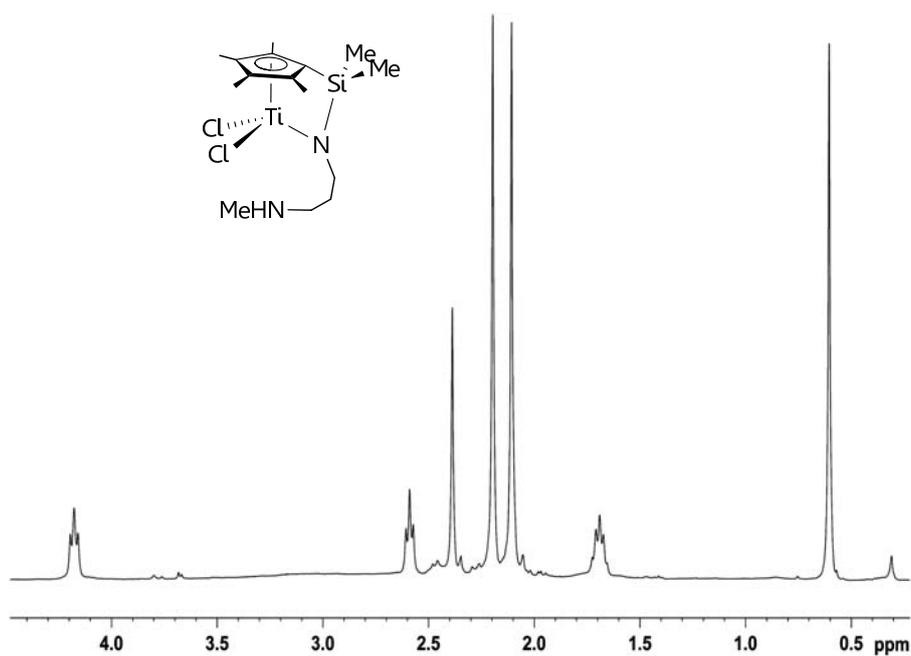


Figura 2: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2b** en  $\text{CDCl}_3$ .

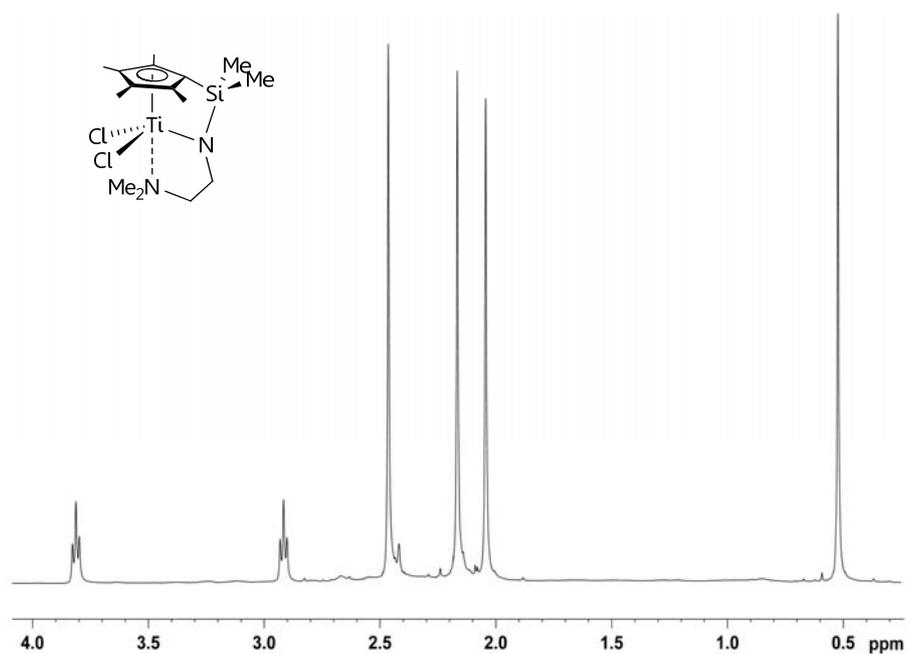


Figura 3: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3a** en  $\text{CDCl}_3$ .

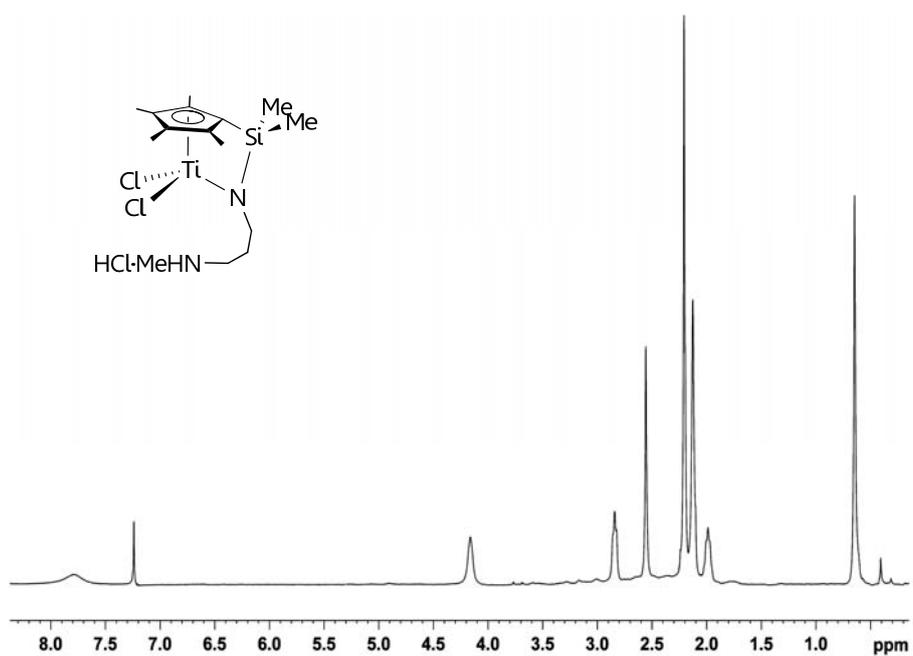


Figura 4: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

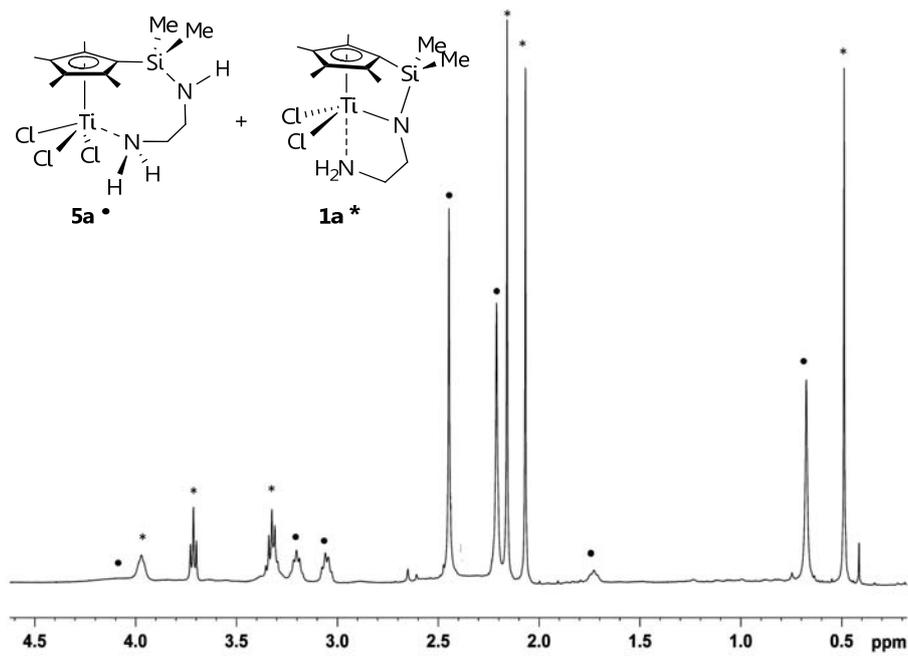


Figura 5: RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de compuestos **5a** y **1a** en  $\text{CDCl}_3$ .

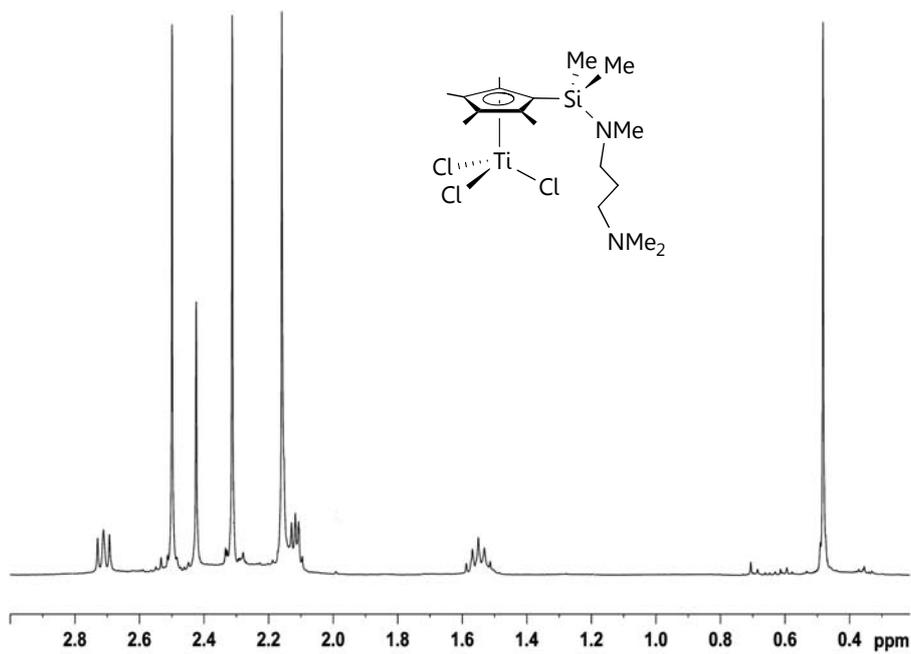


Figura 6: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **6b** en  $\text{CDCl}_3$ .

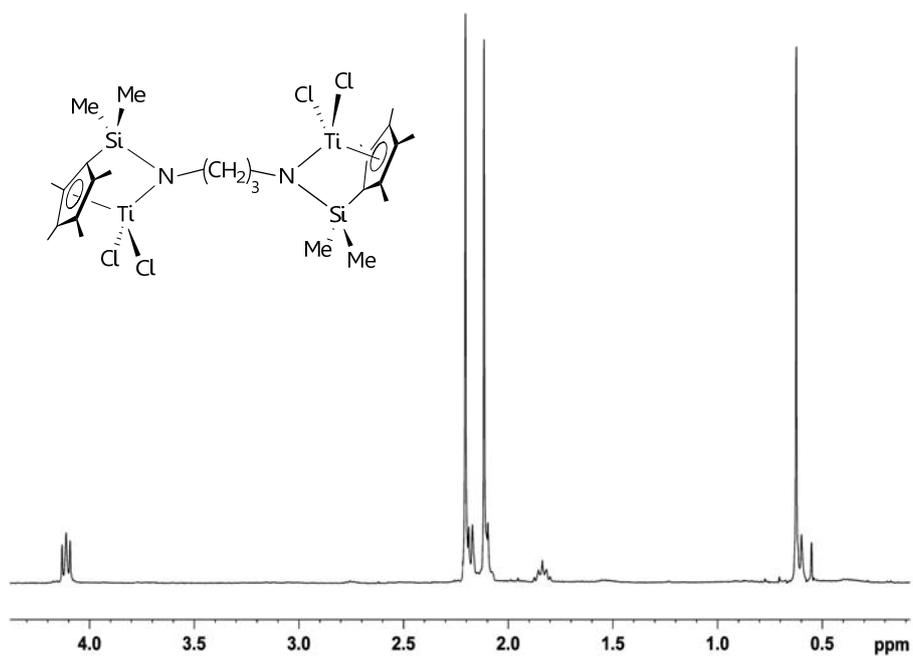


Figura 7: RMN de  $^1H$  del compuesto **8b** en  $CDCl_3$ .

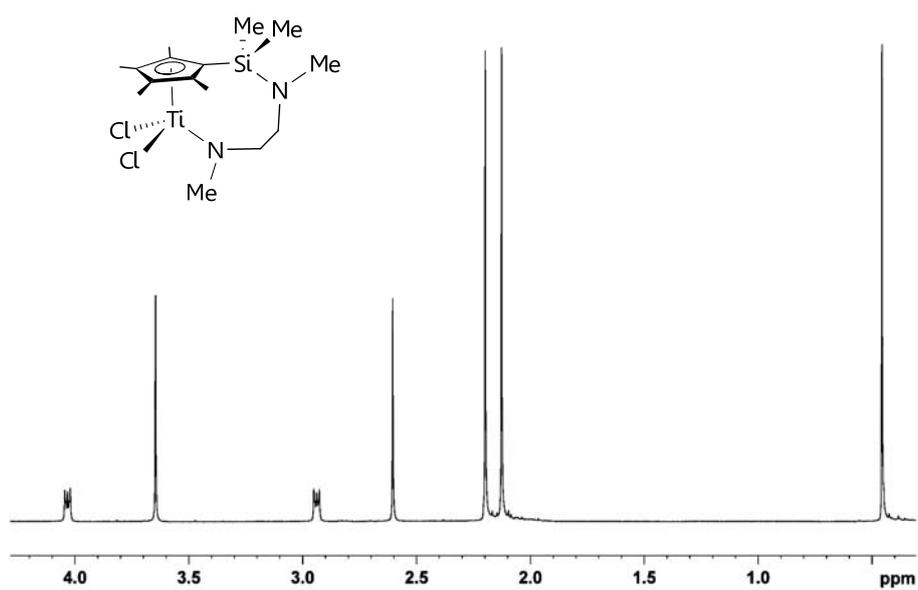


Figura 8: RMN de  $^1H$  del compuesto **9a** en  $CDCl_3$ .

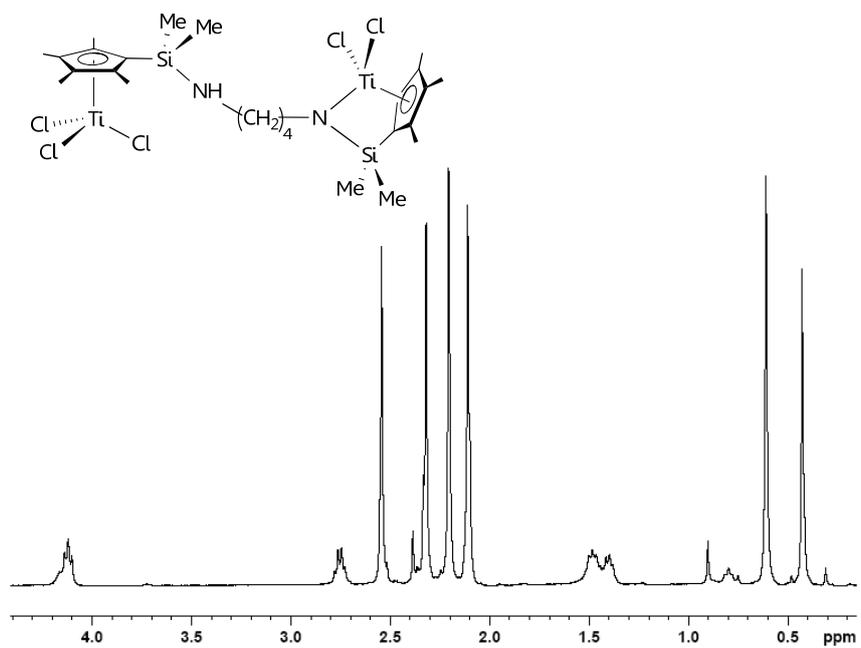


Figura 9: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 10c en  $\text{CDCl}_3$ .

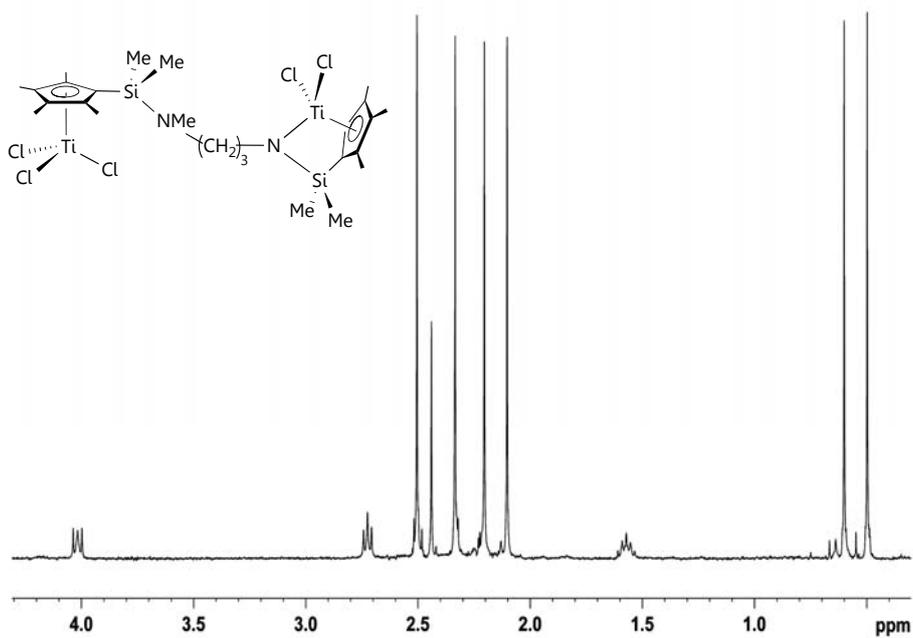


Figura 10: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 11b en  $\text{CDCl}_3$ .

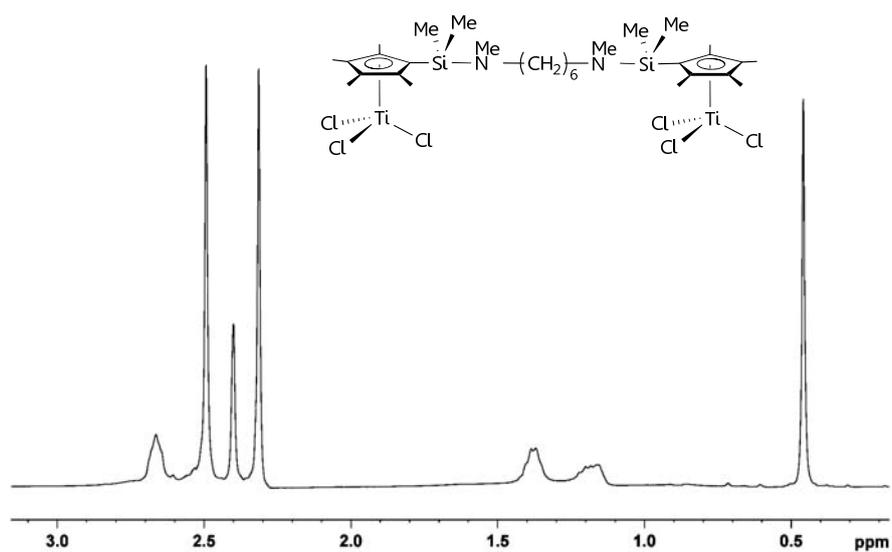


Figura 11: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **12e** en  $\text{CDCl}_3$ .

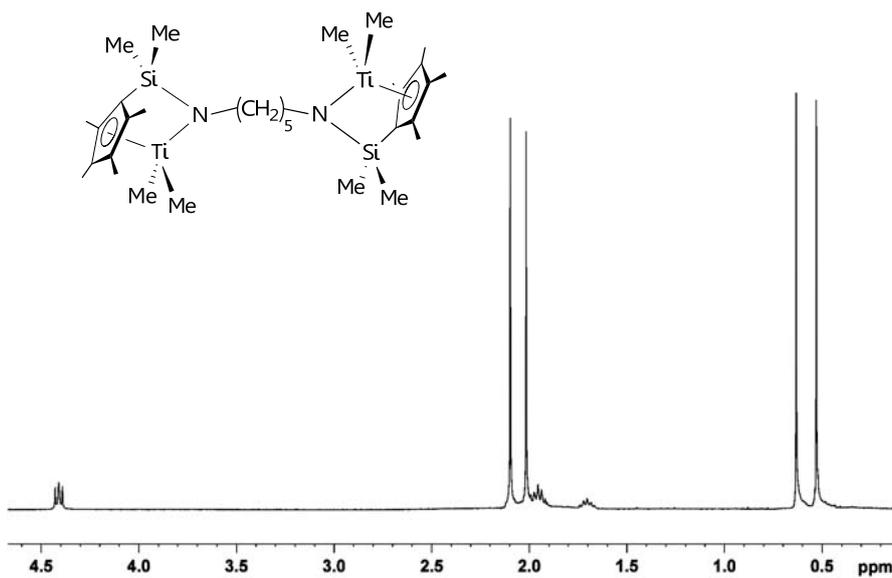


Figura 12: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **13d** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

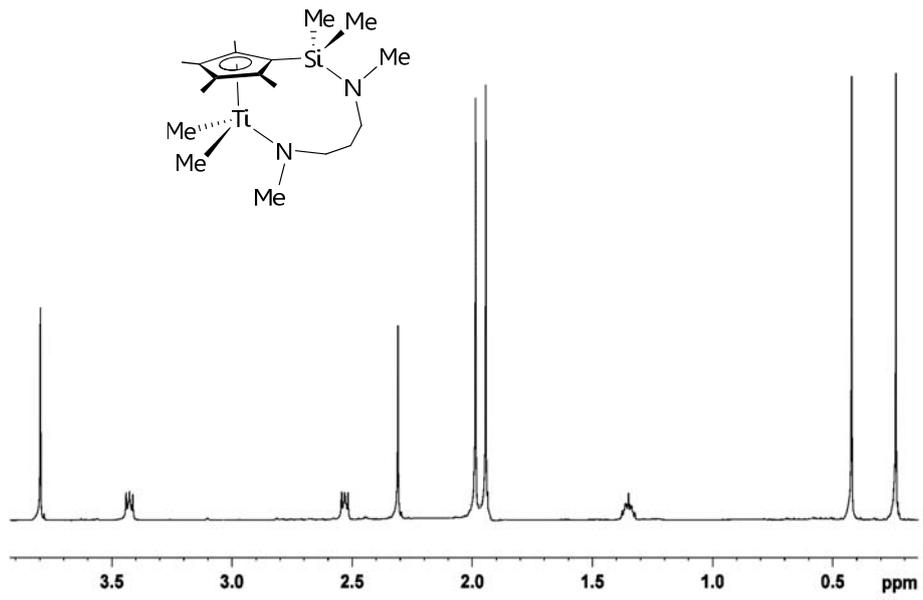


Figura 13: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **15b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

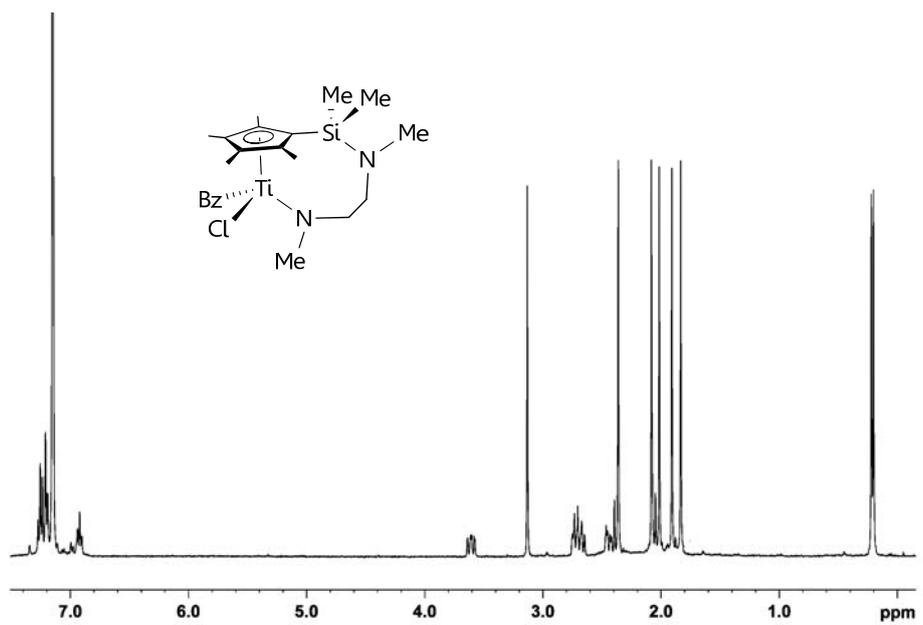


Figura 14: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **16a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

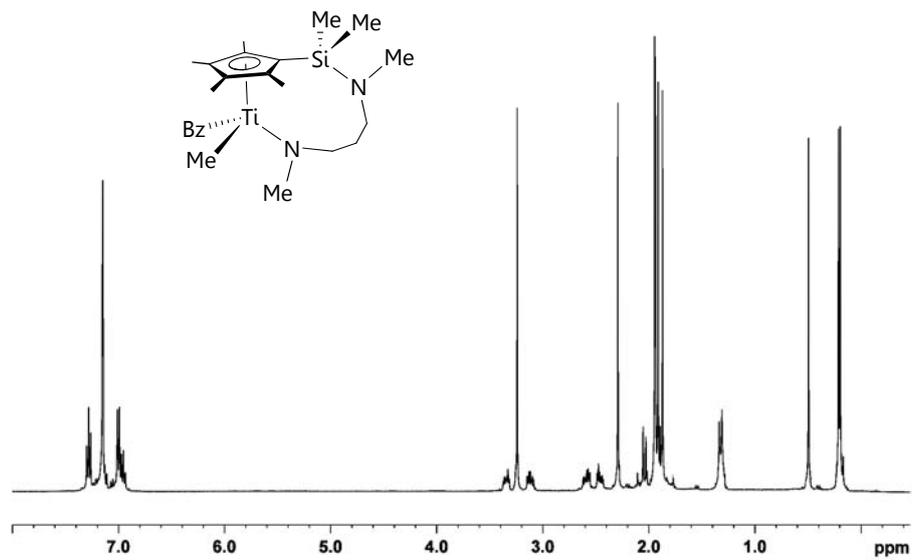


Figura 15: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **18a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

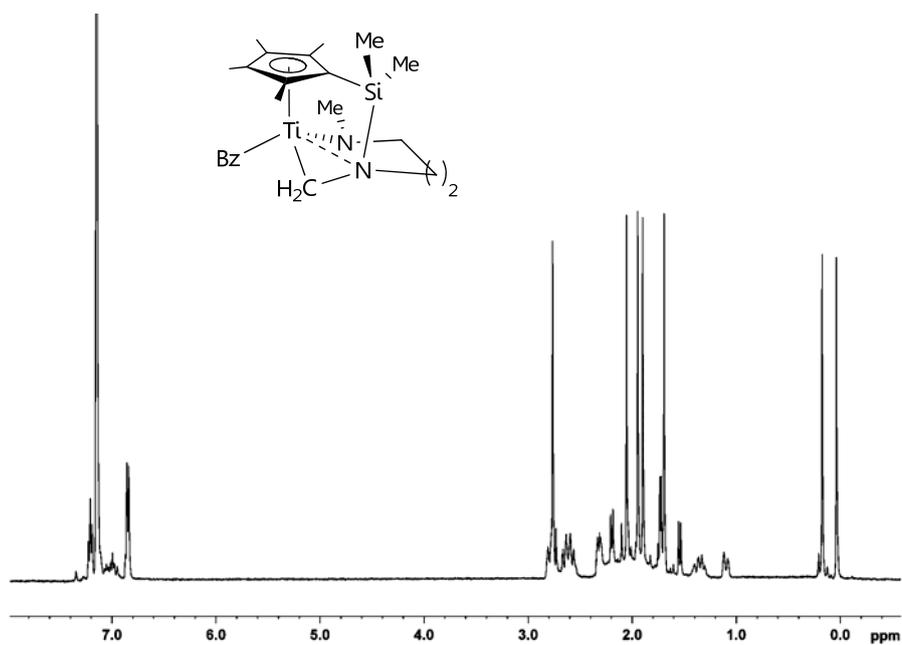


Figura 16: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **20b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

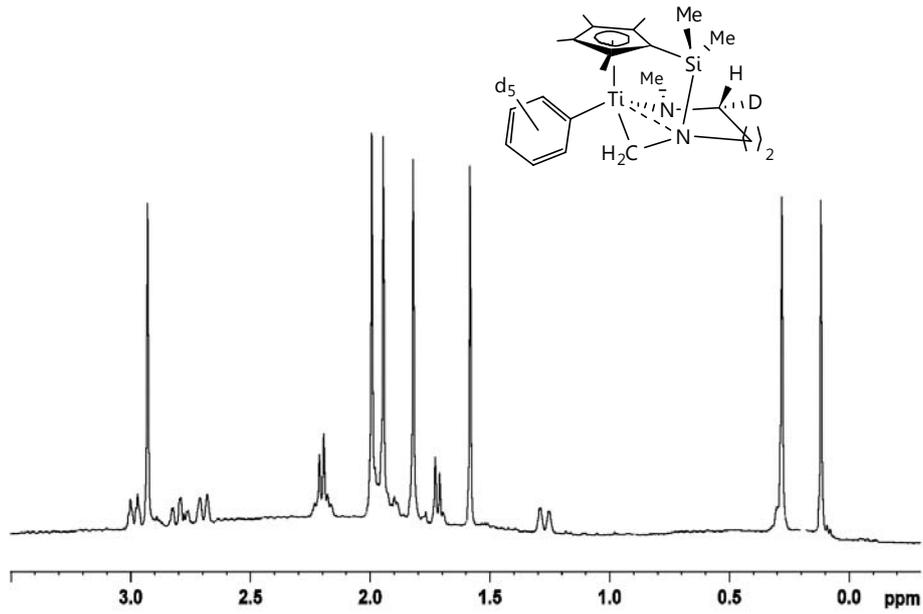


Figura 17: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **22b-d<sub>6</sub>** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

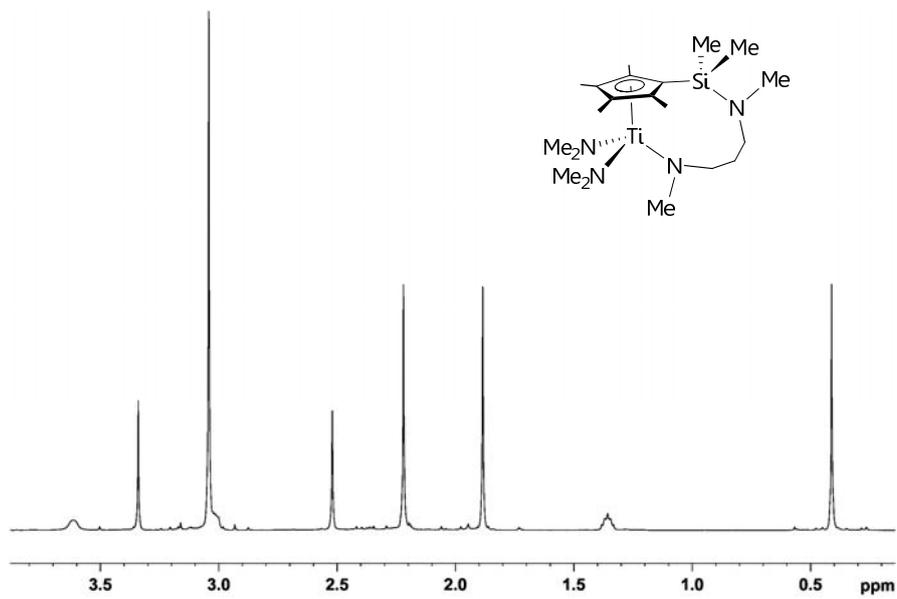


Figura 18: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **23b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

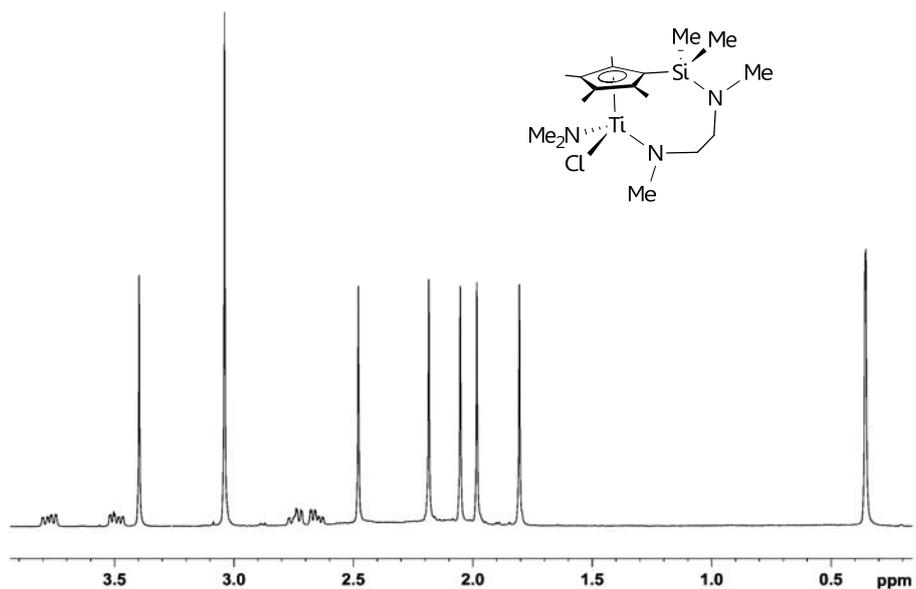


Figura 19: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **24a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

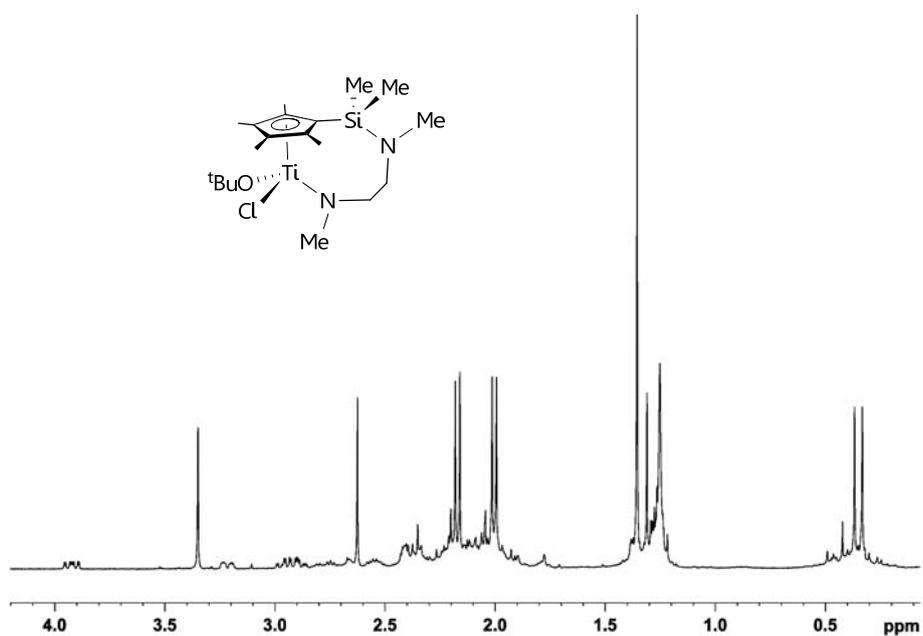


Figura 20: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **25a** en  $\text{CDCl}_3$ .

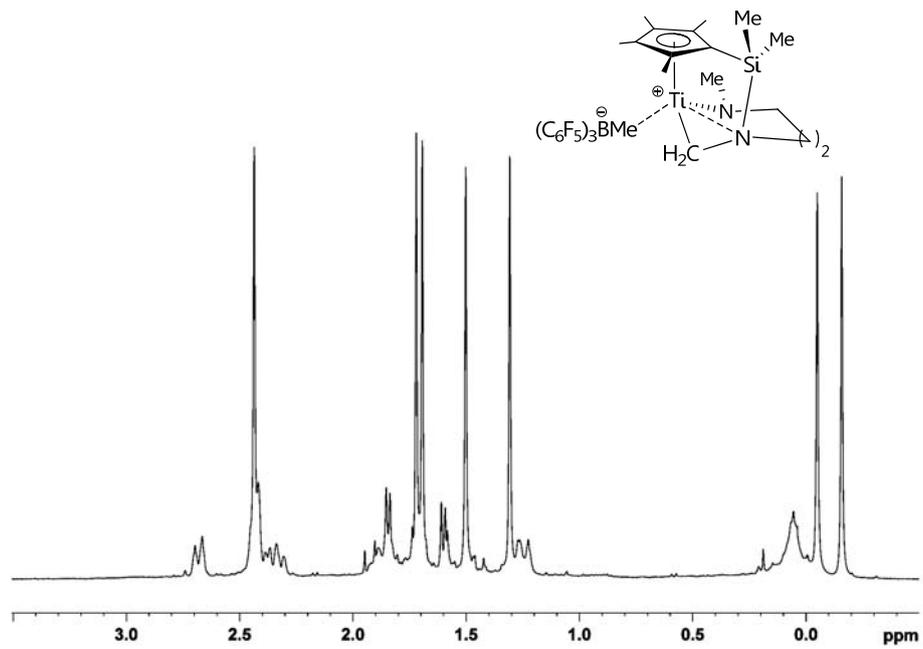


Figura 21: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **27b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

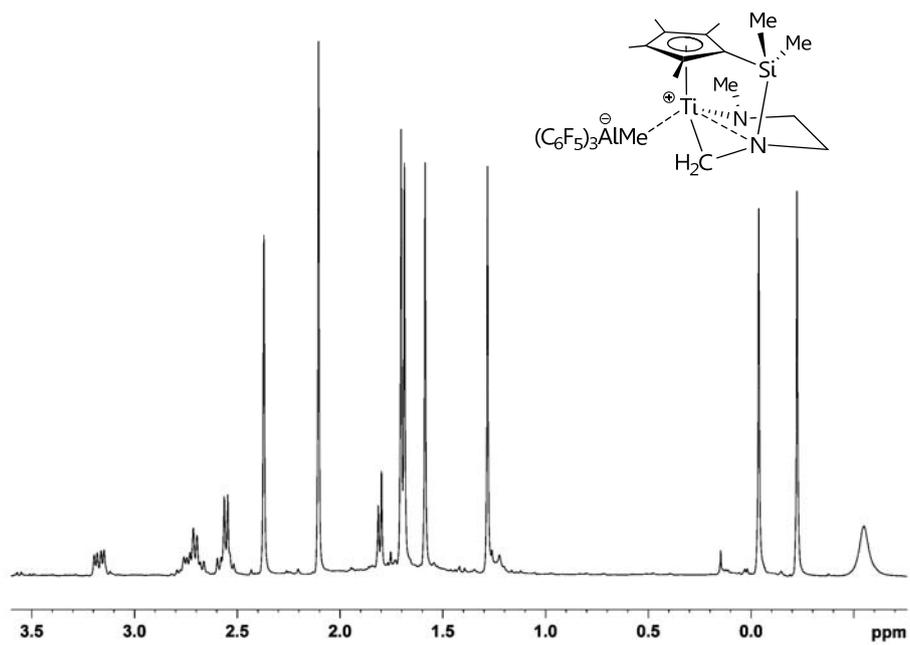


Figura 22: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **28a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

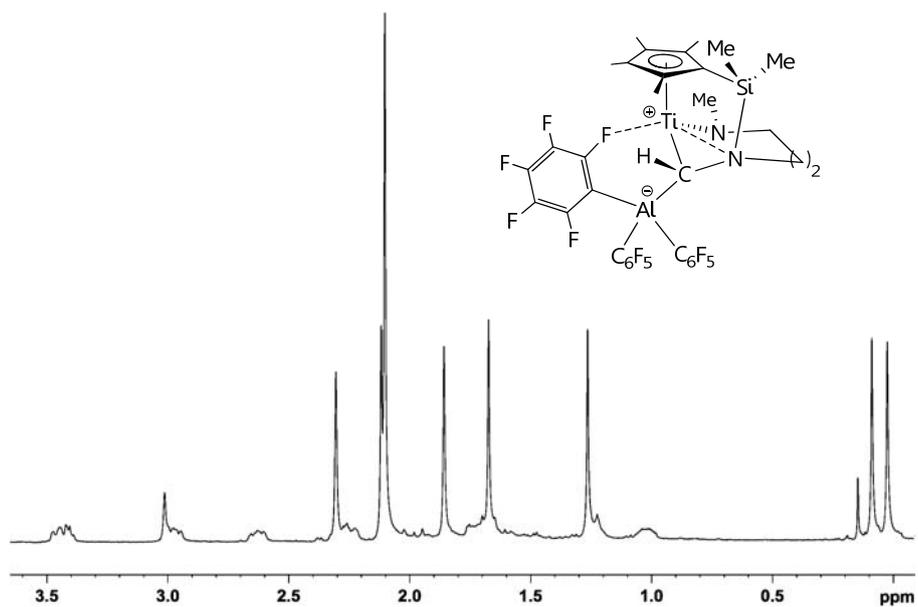


Figura 23: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **29b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

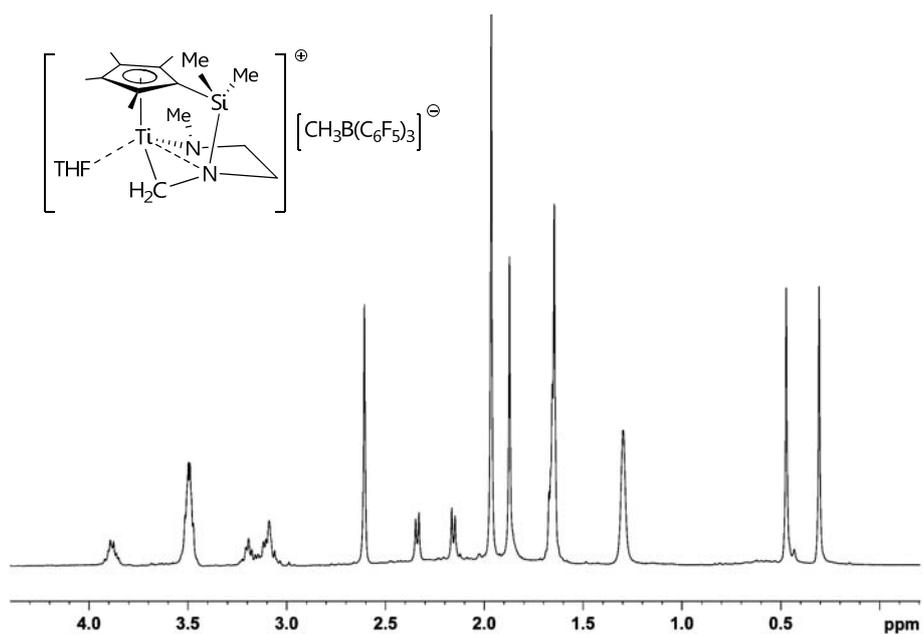


Figura 24: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **31a** en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ .

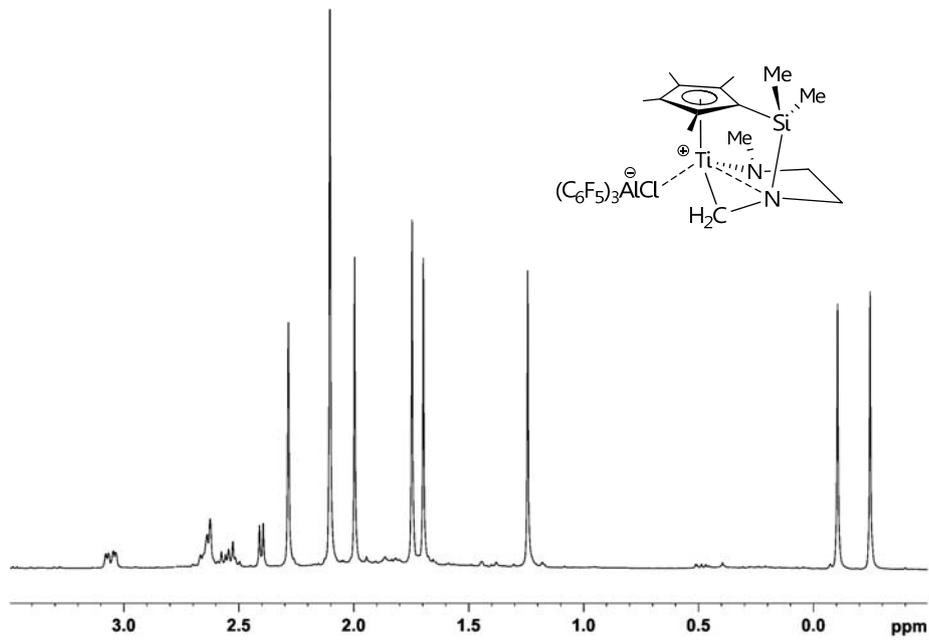


Figura 25: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **33a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

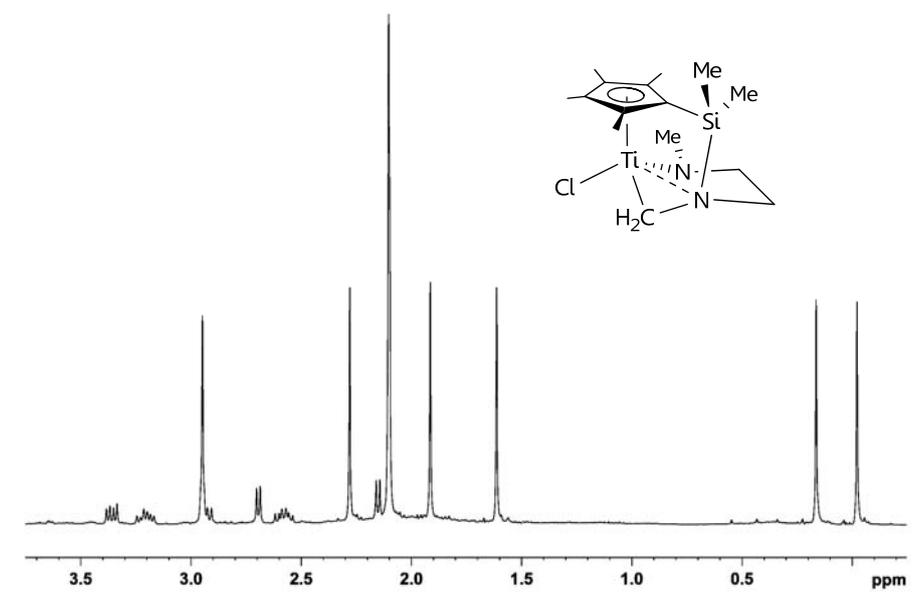


Figura 26: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **34a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

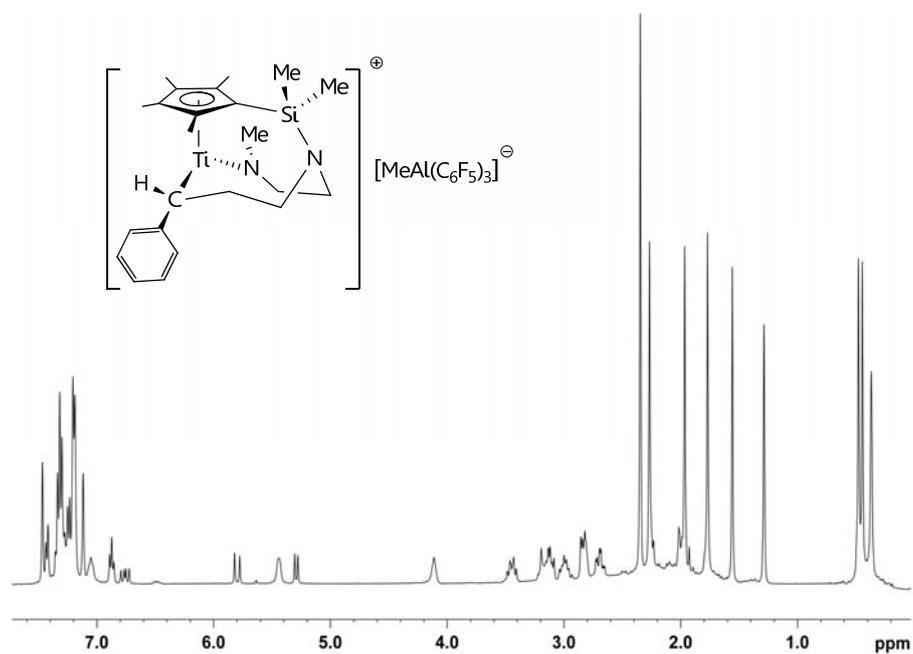


Figura 27: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 35a en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ .

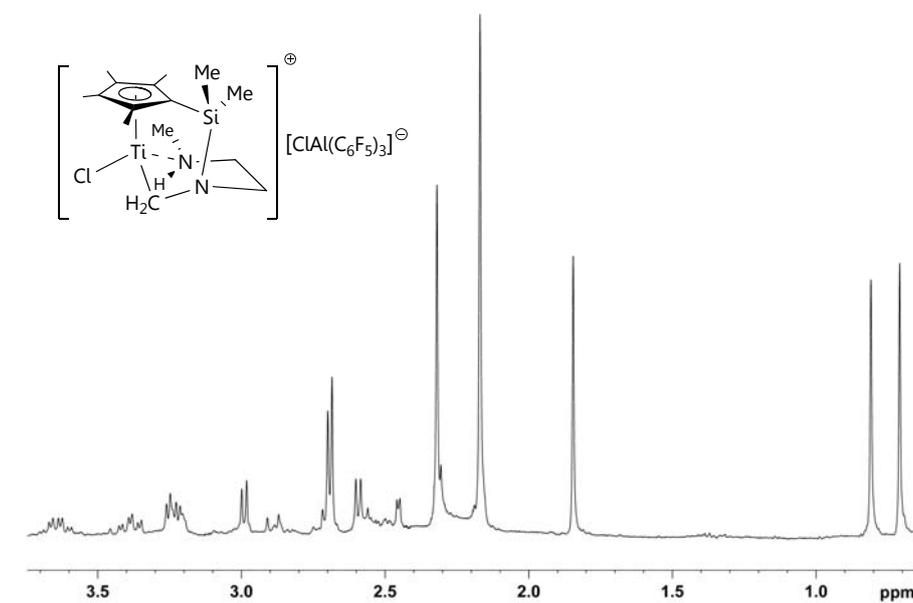


Figura 28: RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 37a en  $\text{CDCl}_3$ .

## Summary

---

1. Introduction.
2. Results and discussion.
3. Conclusions.
4. References.



## 1. INTRODUCTION.

One of the most remarkable achievements of organometallic chemistry, in recent years, has been the development of homogeneous precatalytic systems for olefin polymerization, in particular those based on group 4 metal complexes.

Currently, there is a continuous and increasing interest in the chemistry of transition metal compounds bearing ancillary polydentate ligands.<sup>[1-4]</sup> Modification of the ligand environment at the metal centers has enabled the preparation of new generations of polymerization catalyst precursors with excellent performance that have allowed us to obtain polymers with structures that were previously inaccessible. Among the multidentate ligands most widely studied, a prominent class consists of bifunctional cyclopentadienyl ligands incorporating neutral or anionic appended donor substituents.<sup>[5-8]</sup> The relevance of this research area is inferred from the numerous reviews of derivatives of this type recently published.<sup>[3,5,8-9]</sup>

This field has largely been stimulated by the remarkable success of group 4 metal “constrained-geometry” complexes as alternative catalysts to the classical bis(cyclopentadienyl) systems ( $\text{MCp}_2\text{X}_2$ ) for  $\alpha$ -olefin polymerization processes, due to their high activity and the unique properties of the polymers and copolymers obtained.<sup>[10-13]</sup>

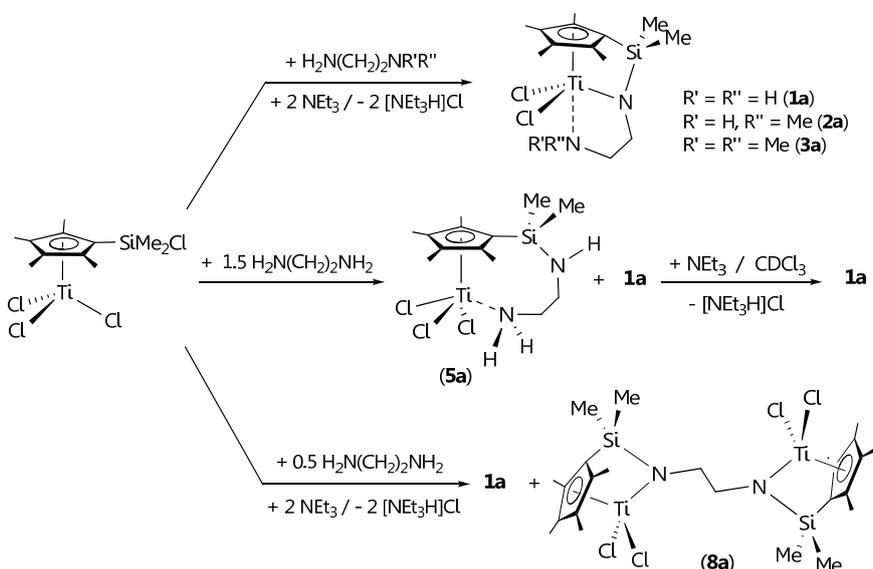
One of our ongoing research lines has been focused on the development of a new, efficient and versatile alternative strategy to prepare transition metal complexes containing a bifunctional cyclopentadienyl ligand,<sup>[14]</sup> based on protonolysis reactions of M-Cl and Si-Cl bonds from chlorosilyl-substituted cyclopentadienyl compounds, corresponding to the general formula  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_n]$  (M = group 4 metal, n = 3, R = H, Me; M = group 5, n = 4, R = H)<sup>[15-17]</sup> by reaction with mono- and diamines.<sup>[18-22]</sup>

We are particularly interested in developing a systematic investigation into the factors that drive these reactions in order to attain greater control of the process.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION.

### 2.1. Reactions of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ with ethylenediamines.

The titanium complex  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  reacts with different ethylenediamines,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ , under appropriate reaction conditions, to afford cyclopentadienyl-silyl-amido derivatives with constrained geometry  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'\}\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ , **1a**;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ , **2a**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ , **3a**<sup>[23]</sup>) (**Scheme 1**). Treatment of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with 0.5 equiv of  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ , in the presence of 2 equiv of  $\text{NEt}_3$ , gives a mixture of **1a** along with the tethered dinuclear cyclopentadienyl-silyl-amido compound  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_2\}\text{Cl}_2]_2$  (**8a**) (**Scheme 1**). These reactions should evolve through an aminolysis process of the Si-Cl bond and one of the Ti-Cl bonds with the consequent liberation of two equivalent of HCl.

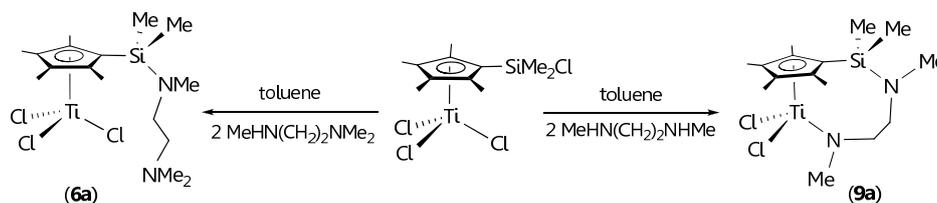


**Scheme 1:** Aminolysis reactions of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$ .

To clarify and understand the mechanism of these processes, we explored the reaction of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with 1.5 equiv of  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The result obtained reveals the formation of a mixture of **1a** and the transient complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-}$

$C_5Me_4SiMe_2NH(CH_2)_2NH_2Cl_3]$  (**5a**), which is transformed into **1a** upon addition of a base (Scheme 1). Such result determines that the process of constrained geometry compound formation is initiated by the Si-Cl bond aminolysis. The subsequent aminolysis process of one of the Ti-Cl bonds gives to the corresponding cyclopentadienyl-silyl-amido compounds.

The reaction of  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  with 2 equiv of *N,N'*-dimethyl- or *N,N,N'*-trimethylethylenediamine permits the synthesis and isolation of the complexes  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2NMe_2\}Cl_3]$  (**6a**) or  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NMe(CH_2)_2-NMe\}Cl_2]$  (**9a**), respectively (Scheme 2).



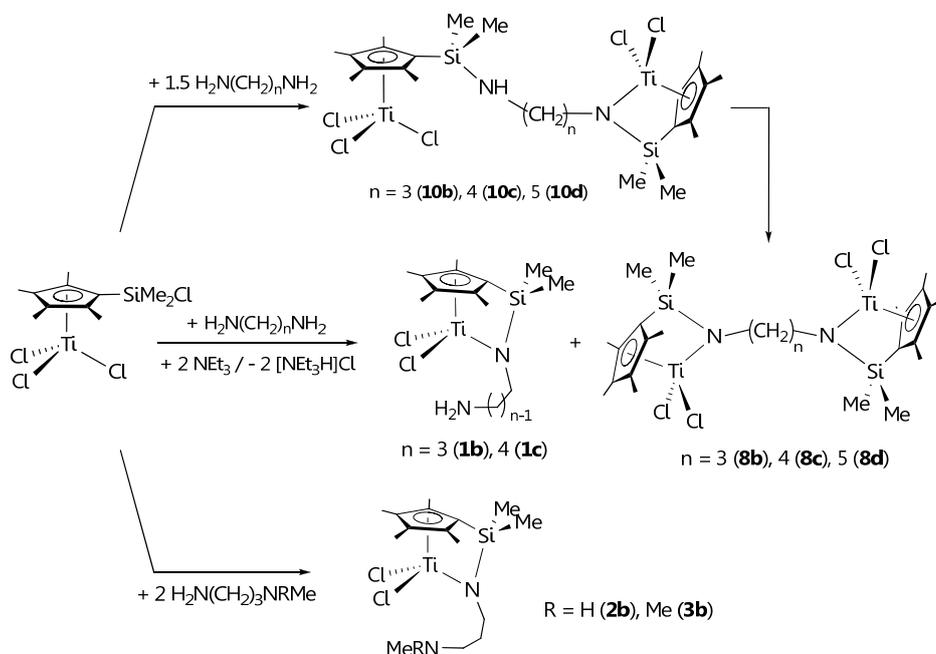
**Scheme 2:** Aminolysis reactions of  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  with  $MeHN(CH_2)_2NRMe$ .

The NMR spectroscopic behavior and analytical data for these complexes are in agreement with the proposed structures. The molecular structures of the compounds **2a**, **8a** and **9a** were determined by X-ray diffraction methods.

## 2.2. Reactions of $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ with diamines $RHN(CH_2)_nNRR'$ ( $n \geq 3$ ).

Complex  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  reacts with  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  ( $n = 3, 4$ ), under appropriate reaction conditions, to yield the corresponding di- and mononuclear constrained-geometry cyclopentadienyl-silyl-amido complexes  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_{n/2}\}Cl_2]_2$  ( $n = 3$ , **8b**;  $n = 4$ , **8c**) and  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa N(CH_2)_nNH_2\}Cl_2]$  ( $n = 3$ , **1b**;  $n = 4$ , **1c**) (Scheme 3). Complexes **8b** and **8c** are obtained as pure compounds when the reaction is carried out in a molar ratio 1(Ti):1.5(diamine) molar ratio, in the presence of 2 equiv of  $NEt_3$ , while the mononuclear derivatives

cannot be selectively prepared. Treatment of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  exclusively gives the dinuclear derivative  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Cl}_2]_2$  (**8d**), regardless of the reaction stoichiometry. On monitoring these reactions by NMR spectroscopy, the formation of the transient asymmetrical dinuclear complexes  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  ( $n = 3$ , **10b**;  $4$ , **10c**;  $5$ , **10d**) is observed (Scheme 3).

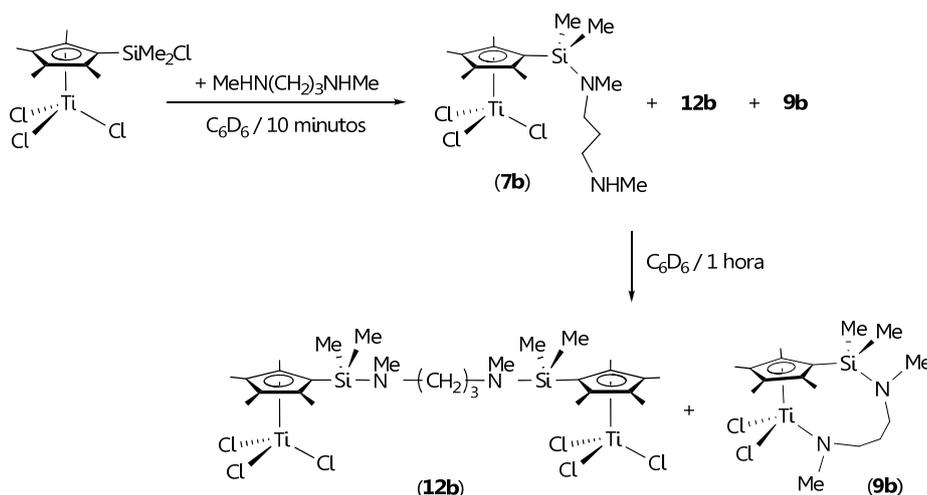


**Scheme 3:** Aminolysis reactions of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ .

The analogue dinuclear complex  $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{TiCl}_3]$  (**11b**) is synthesized, on a preparative scale, by treatment of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with an equimolar amount of *N*-methylpropylenediamine and can be transformed into the mononuclear derivative  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_2]$  (**2b**) upon addition of a further equivalent of diamine. Moreover, when the reaction is conducted in Teflon-valved NMR tube and investigated by NMR spectroscopy, the mononuclear

intermediate constrained-geometry compound  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\cdot\text{HCl}\}\text{Cl}_2]$  (**4b**) is identified.

Treatment of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with 2 equiv of  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  or  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  specifically affords a cyclopentadienyl-amido derivative with constrained geometry, respectively,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$  (**3b**), or unconstrained geometry  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  (**9b**). However, when the parallel reaction is performed using  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  the monocyclopentadienyl complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_3]$  (**6b**) is obtained. When the reaction with 1 equiv of  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  is monitored by NMR spectroscopy, the mononuclear intermediate  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}\text{Cl}_3]$  (**7b**) and the dinuclear complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\}_2\text{Cl}_3]_2$  (**12b**) are observed (Scheme 4). The analogue dinuclear complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\}\text{Cl}_3]_2$  (**12e**) is synthesized, in a high yield, by treatment of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with 1 equiv of  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_6\text{NHMe}$  (Scheme 4).

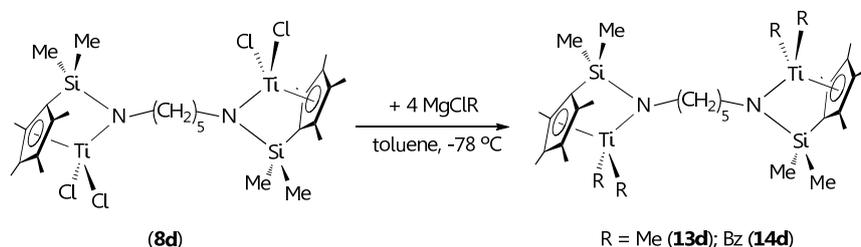


**Scheme 4:** Aminolysis reactions of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$  with  $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$ .

All these compounds were characterized by the usual spectroscopic and/or analytical methods, and the crystal structure of **9b** has been determined by X-ray diffraction methods.

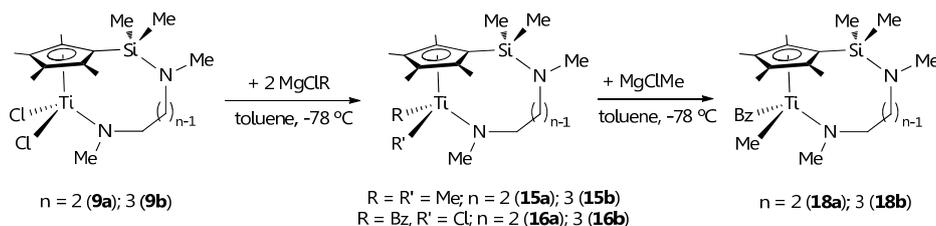
### 2.3. Synthesis of alkyl, amide and alcoxo complexes.

The tetraalkyl dinuclear derivatives  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{R}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , **13d**;  $\text{Bz}$ , **14d**) have been prepared and isolated by treatment of  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{N}(\text{CH}_2)_{5/2}\}\text{Cl}_2]_2$  (**8d**) with 4 equiv of  $\text{MgClR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Bz}$ ) at  $-78^\circ\text{C}$ . However, the reaction with  $\text{TiCp}$  does not take place in any case.



*Scheme 5: Synthesis of the alkyl dinuclear complexes 13d and 14d.*

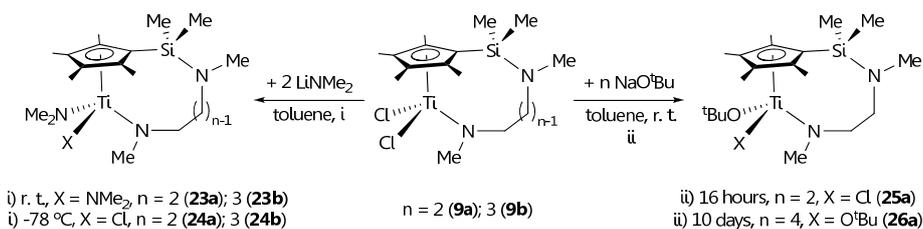
The reaction of dichloride compounds **9** with 2 equiv of  $\text{MgClMe}$  at low temperature affords the dimethyl complexes  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Me}_2]$  ( $n = 2$ , **15a**;  $3$ , **15b**). However, under the same conditions, the reaction with  $\text{MgClBz}$  exclusively affords the monobenzyl derivatives  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzCl}]$  ( $n = 2$ , **16a**;  $3$ , **16b**), while the dibenzyl derivative  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Bz}_2]$  (**17a**) was only identified by  $^1\text{H-NMR}$ , when the reaction is carried out with excess of  $\text{MgClBz}$  and at  $40^\circ\text{C}$ . On the other hand, the analogous dialkyl complexes  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{BzMe}]$  ( $n = 2$ , **18a**;  $3$ , **18b**) are conveniently synthesized by metathesis reaction between the complexes **16** and  $\text{MgClMe}$ , at low temperature. Such result indicates that the second substitution reaction is sensitive to steric bulk of the alkyl ligand incorporated.



*Scheme 6: Synthesis of alkyl complexes.*

Addition of 2 equiv of  $\text{LiNMe}_2$  to a toluene solution of the dichloride compounds  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}_2]$  ( $n = 2$ , **9a**; **3**, **9b**) at room temperature, afford the diamide derivatives **24**. Moreover, when these reactions are carried out at low temperature yield the corresponding monoamido complexes  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]$  ( $n = 2$ , **25a**; **3**, **25b**).

The reaction of the dichloride compound **9a** with two equiv of  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  leads to the monosubstituted derivative **26a**, while the dialcoxo compound  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$  (**27a**) is only formed when the molar ratio is increased up to 1(Ti):4( $\text{NaO}^t\text{Bu}$ ) and the reaction time is prolonged over ten days.

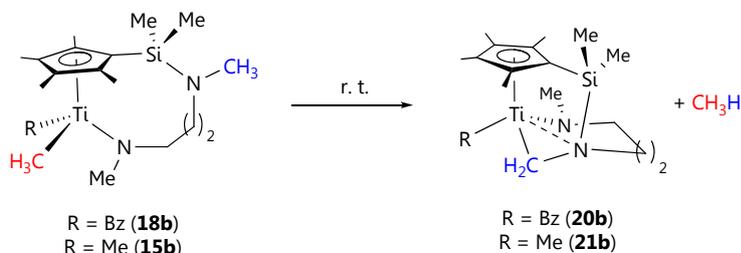


**Scheme 7:** Synthesis of amide and alcoxo complexes.

#### 2.4. Stability of alkyl complexes.

Whereas the alkyl constrained geometry derivatives **13d-14d** are stable at room temperature for a long period of time, the alkyl unstrained complexes **18b** and **15b** show a high thermal instability. The latter evolve at room temperature releasing methane and giving the cyclometalated complexes  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{R}]$  (R = Bz, **20b**; Me, **21b**).

Formation of these titanacyclic products results from an intramolecular C-H bond activation of the "SiNMe" fragment and elimination of methane. The initial step in the reaction sequence could, in principle, involve  $\alpha$ -H abstraction processes to form an alkylidene intermediate, which would suffer a subsequent C-H bond addition across the double bond Ti=C, giving the final product. The formation of such species has been detected, in similar reactions by spectroscopy methods.<sup>[24-26]</sup>



*Scheme 8: Evolution of the dialkyl complexes 15b and 18b.*

In order to speed up this decomposition process, a sample of the complex **15b** in benzene was heated at 60 °C, and elimination of methane and formation of a new stable phenyl cyclometalated compound  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{H}_6\}]$  (**22b**), via intermolecular activation of a C-H bond of benzene, took place. When this reaction was performed with benzene- $d_6$ , eight deuterium atoms were found in the analogous complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{D}_5\}]$  (**22b-d<sub>8</sub>**), two on the  $\alpha$  carbon of the  $\kappa^2\text{CD}_2\text{N}$  group, one on the  $\beta$  carbon of the amido ligand and five on the phenyl group. Moreover, when this reaction is monitored by NMR spectroscopy are observed two transient species,  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{D}_5\}]$  (**22b-d<sub>6</sub>**) and  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CHDN}(\text{CH}_2)_2(\text{CHD})\text{-}\kappa\text{NMe}\}\{\text{C}_6\text{D}_5\}]$  (**22b-d<sub>7</sub>**) with different deuteration degree. All these compounds were conveniently characterized by NMR spectroscopy.

## 2.5. Polymerization studies.

### 2.5.1. MMA polymerization.

The complexes **15a** and **16a** were tested as catalyst in MMA polymerization processes. Although the complex **15a** shows a moderate catalytic activity when it is activated with  $B(C_6F_5)_3$ , this activity markedly increases using  $Al(C_6F_5)_3$  as cocatalyst. Furthermore, the benzyl chloride derivative **16a** activated with  $Al(C_6F_5)_3$  provided an effective system giving PMMA with high yield and predominantly syndiotactic chains (60-70%).

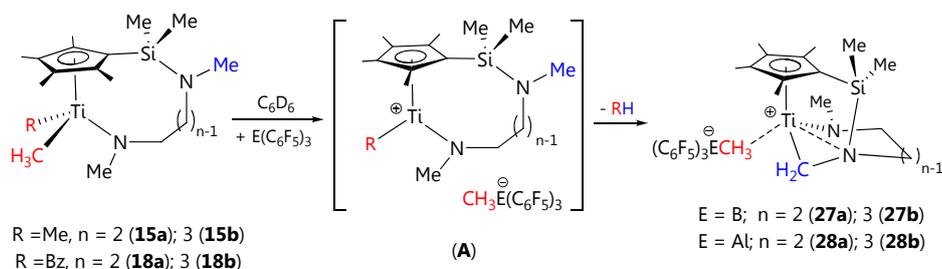
The PMMA generated by the compound **15a**, when the molar ratio precatalyst/cocatalyst is 1:1, is predominantly syndiotactic, regardless of the nature of the cocatalyst used. However, the decrease of this ratio (2:1) results in a predominantly isotactic PMMA. Moreover, this decrease leads to a reduction in the yield of the process.

### 2.5.2. $\epsilon$ -Caprolactone polymerization.

The diamide derivatives **15a** and **15b** were studied as catalysts for the polymerization of  $\epsilon$ -CL. Both catalysts polymerized  $\epsilon$ -CL in good yield at 90 °C with conversion near to 90%.

## 2.6. Reactions with Lewis acids.

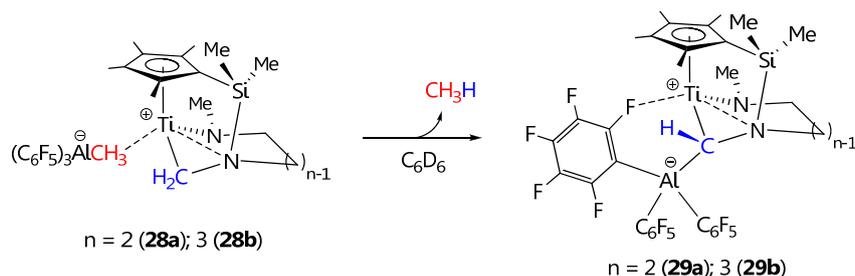
Reaction of the alkyl compounds **15** and **18** with a Lewis acid based on group 13 elements,  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ), proceeds immediately and quantitatively at room temperature, in  $C_6D_6$ , giving the zwitterionic derivatives  $[Ti\{\eta^5-C_5Me_4SiMe_2-\kappa^2CH_2N(CH_2)_n-\kappa NMe\}]^+[MeE(C_6F_5)_3]^-$  ( $E = B, n = 2, \mathbf{27a}; 3, \mathbf{27b}; E = Al, n = 2, \mathbf{28a}; 3, \mathbf{28b}$ ) (Scheme 9). These complexes arise from an intramolecular C-H activation of a methyl group attached to an amine nitrogen atom with the subsequent elimination of alkane.<sup>[27-28]</sup> A slight stabilization by a weak interaction of this coordinative unsaturated cation with the alkylborate or alkylaluminum anion is consistent with the  $^{19}F$ -NMR data,<sup>[27,29-30]</sup> which shows values of  $\Delta\delta$  ( $\delta F_p - \delta F_m$ )  $> 3$ , or NOESY-2D and DOSY-2D experiments, respectively.



**Scheme 9:** Synthesis of the ionic complexes 27-28.

As a plausible pathway for these reactions, we suggest the initial formation of the complex “[Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- $\kappa$ NMe}Me]<sup>+</sup>[MeE(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (A, Scheme 9) by transference of a methyl group from titanium to boron or aluminium, followed by an instantaneous elimination of methane or toluene and the formation of the ionic complexes 27 or 28.

Compounds 27 are thermally stable, whereas the derivatives 28 are unstable in solution. Thus, when a solution of 28, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, is kept at room temperature during a night is observed the elimination of methane and formation of the cationic complexes [Ti<sup>+</sup>{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa^2$ NCH{Al<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- $\kappa$ NMe}]}] (n = 2, 29a; 3, 29b) (Scheme 10).

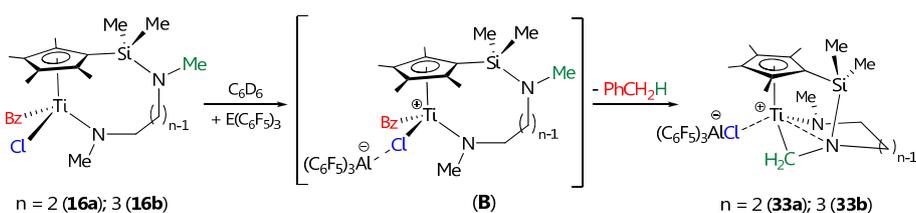


**Scheme 10:** Formation of the cationic species 29.

Addition of coordinating solvents, such as OEt<sub>2</sub> or THF, to a solution of the titanium compound [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\kappa$ NMe}Me]<sub>2</sub> (**15a**) and the Lewis acid B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gave the cationic compounds [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa^2$ CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\kappa$ NMe}(L)]<sup>+</sup>[MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (L = OEt<sub>2</sub>, **30a**; L = THF, **31a**). Similar reaction of the cationic complex [Ti{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>- $\kappa^2$ CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\kappa$ NMe}]<sup>+</sup>[MeAl(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**28a**) with THF afforded to the

complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{NMe}\}(\text{THF})]^+[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**32a**), by displacement the aluminate group from the sphere of the metal centre.

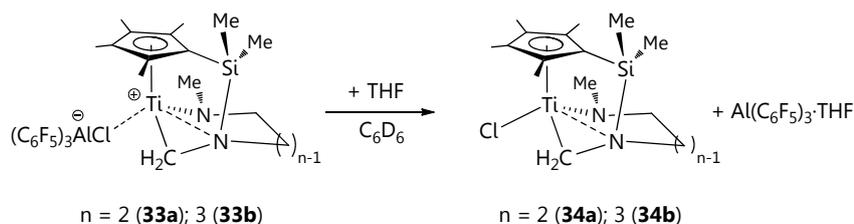
Reaction of tris(pentafluorophenyl)alane with the benzyl chloride complexes **16**, proceeds immediately in noncoordinating solvents ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), to give the expected cationic compounds  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{NMe}\}]^+[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $n = 2$ , **33a**;  $n = 3$ , **33b**) and toluene (**Scheme 11**). The NMR behavior and the solubility of these species are consistent with a zwitterionic species in which the cation is associated with the aluminate anion,  $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .



**Scheme 11:** Formation of the chloroaluminate derivatives **33**.

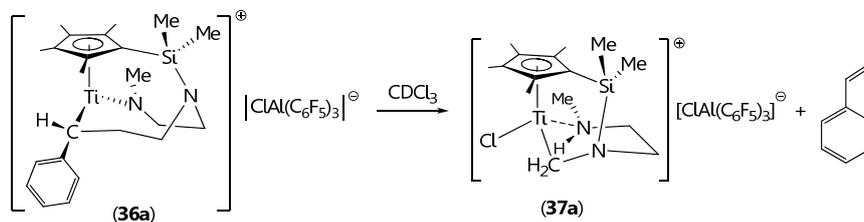
This result can be rationalized in terms of a C-H bond intramolecular activation of the methyl group of the “SiNMe” moiety with the benzyl ligand bound to the titanium atom.

When THF was added to a solution of cationic complexes **33** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , the chloride ligand was immediately transferred back to the metal center, at room temperature, affording to the neutral compound  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa^2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{NMe}\}\text{Cl}]$  ( $n = 2$ , **34a**;  $n = 3$ , **34b**) and the  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{THF}$  adduct as a byproduct (**Scheme 12**).



**Scheme 12:** Reaction of the cationic complexes **33** with THF.

The cationic complexes **35a** and **36a** are generated in  $C_6D_5Br$  as result of a migratory insertion of styrene into the metal-methylene bond. Nevertheless, **36a** is unstable in chloroform- $d_1$  and decomposes to give the chloride-amine complex **37a** (Scheme 13).



*Scheme 13: Synthesis of the cationic complex 37a.*

The molecular structure of these cationic and neutral compounds was studied by NMR spectroscopic and, in some cases, by elemental analysis methods.

All operations described were carried out under an argon atmosphere using standard glovebox, and high-vacuum line techniques. Solvents were conveniently purified and dried before their use. The new compounds were characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and X-ray diffraction methods.

### 3. CONCLUSIONS.

We have developed a simple and versatile synthetic approach to prepare a wide range of titanium complexes that include both mono- and dinuclear derivatives. The formation of these species involves different reaction pathways. Experimental findings and computational studies using DFT calculations have permitted us to propose the pathway followed by the reactions of  $[Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)Cl_3]$  with organic diamines. The final conclusions have allowed us to establish the most favorable working conditions to selectively prepare the different types of complexes obtained.

The reactions of **8d** and **9** with the appropriate alkylating reagents, MgClR (R = Me, Bz), afforded to the corresponding alkyl compounds **13-18**. The derivatives **9** react with LiNMe<sub>2</sub> and NaO<sup>t</sup>Bu to give the amide and alcoxocomplexes **23-26**.

A C-H bond activation process in the alkyl complexes **15b** and **18b** leads to the formation of the cyclometalated complexes **20b**, **21b** and **22b**.

The alkyl compounds **15a** and **16a** and the diamido derivatives **23a** and **23b** are active in MMA and  $\epsilon$ -caprolactone polymerization processes, respectively.

The reactions of complexes **15** and **16** with one equiv of B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> or Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> generate the cationic derivatives **27-28** by methyl abstraction and subsequent C-H bond activation. Reaction of the corresponding benzyl chloride derivatives **18** with Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> produces the abstraction of the chloro group to give the cationic complexes **30**.

The methylaluminate derivatives **28** are unstable and decompose in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> solution to give a cationic complex **29** by activation of a C-H bond and elimination of CH<sub>4</sub>.

Addition of  $\sigma$ -donor ligands to a C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> solution of the titanium cationic species **27a** or **28a**, displaces the methyl-coordinated borate or methyl-aluminate anion. In the case of the chloro-aluminate derivatives **33**, the addition of THF favors the displacement of the Lewis acid to give the corresponding neutral chloride complexes **34** and the adduct Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·THF.

Insertion of styrene into the metal-methylene bond takes place at room temperature, giving the cationic complexes **35a** and **36a**. The latter is unstable in CDCl<sub>3</sub> solution and decomposes to give a new cationic compound, **37a**.

All the synthesized compounds have been fully characterized in solution and in the solid state by using the appropriate analytical, spectroscopic and diffraction methods.

#### 4. REFERENCES.

- [1] C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5373-5381.
- [2] S. Gendler, A. L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2144-2145.
- [3] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-316.
- [4] H. Tsurugi, R. Ohnishi, H. Kaneko, T. K. Panda, K. Mashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 680-687.
- [5] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527-1564.
- [6] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 663-674.
- [7] M. Nabika, H. Katayama, T. Watanabe, H. Kawamura-Kuribayashi, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **2009**, *28*, 3785-3792.
- [8] U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495-1526.
- [9] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745-1776.
- [10] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [11] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448-4459.
- [12] J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367-2378.
- [13] J. Okuda, T. Eberle, *Half-sandwich Complexes as Metallocene Analogues in Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* **1998**, Wiley-VCH: New York; Vol. 1, Chapter 7.
- [14] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 447-498.
- [15] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144-1150.
- [16] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70-76.
- [17] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177-185.
- [18] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459-2467.

- [19] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189-2195.
- [20] M. C. Maestre, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2008**, *27*, 839-849.
- [21] M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, *26*, 4243-4251.
- [22] M. C. Maestre, V. Taberner, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2005**, *24*, 5853-5857.
- [23] K. E. Du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131.
- [24] P. J. W. Deckers, B. Hessen, *Organometallics* **2002**, *21*, 5564-5575.
- [25] S. R. Golisz, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 5026-5032.
- [26] S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2010**, *29*, 6711-6722.
- [27] A. D. Horton, J. D. With, *Chem. Commun.* **1996**, 1375-1376.
- [28] R. Choukroun, F. Wolff, C. Lorber, B. Donnadieu, *Organometallics* **2003**, *22*, 2245-2248.
- [29] J. M. Wright, C. R. Landis, M. A. M. P. Ros, A. D. Horton, *Organometallics* **1998**, *17*, 5031-5040.
- [30] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672-2674.

