



FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**REACTIVIDAD DE DERIVADOS
MONOCICLOPENTADIENILO DE ELEMENTOS DEL GRUPO 5
FRENTE A AMINAS. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL DE NUEVOS COMPLEJOS AMINO, AMIDO E
IMIDO**

María del Carmen Maestre Casas

Alcalá de Henares, 2009



Universidad de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**REACTIVIDAD DE DERIVADOS
MONOCICLOPENTADIENILO DE ELEMENTOS DEL GRUPO 5
FRENTE A AMINAS. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL DE NUEVOS COMPLEJOS AMINO, AMIDO E
IMIDO**

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

María del Carmen Maestre Casas

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: **“Reactividad de derivados monociclopentadienilo de elementos del grupo 5 frente a aminas. Síntesis y caracterización estructural de nuevos complejos amino, amido e imido”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la licenciada María del Carmen Maestre Casas y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Abril de 2009

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

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

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: **“Reactividad de derivados monociclopentadienilo de elementos del grupo 5 frente a aminas. Síntesis y caracterización estructural de nuevos complejos amino, amido e imido”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y el Dr. D. Gerardo Jiménez Pindado y realizada por la Licenciada María del Carmen Maestre Casas 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, Abril de 2009

Fdo.: Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que han compartido conmigo el día a día durante estos años y que de alguna manera han contribuido a que haya conseguido terminar este trabajo:

A Tomás, por sus consejos y su ayuda en la elaboración de esta Tesis, pero sobre todo por su paciencia.

A Gerardo, porque si no hubiera sido por su ayuda y su apoyo probablemente no hubiera empezado, ni mucho menos terminado este trabajo.

A la Dra. Marta E. G. Mosquera y al Dr. Eberhardt Herdtweck por la resolución de las estructuras cristalinas descritas en esta Memoria.

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

Al Dr. Simon Aldridge y a la gente de su grupo, especialmente a Glesni, Alex, Drasko y Christina por acogerme tan bien y ayudarme durante mi estancia en tierras inglesas.

A mis Doctores favoritos: Javier Sánchez-Nieves, por su interés en ayudar a los demás y por su sencillez. ¡La química del grupo 5 ha perdido mucho desde que la dejaste! A Vanessa, por tener siempre tiempo para interesarse por nuestro trabajo y nuestros problemas y por demostrar cada día lo mucho que vale. A Alfredo, nuestro profe de photoshop, por hacernos siempre un hueco para ayudarnos con nuestros problemillas informáticos. Nuestros posters hubieran sido muy "chustis" sin tu ayuda (gracias por tus aportaciones lingüísticas).

A mis compañeros, pero sobre todo amigos: Chema, que tanta paciencia ha tenido conmigo, sobre todo en mis comienzos en el labo. Gracias por ayudarme y aguantarme todos estos años. A Cris, por entenderme mejor que nadie y apoyarme incondicionalmente. Gracias por demostrarme que puedo contar contigo para todo. ¡Mucho ánimo y paciencia para el tiempo que te queda de Tesis! A Lore, por todos los momentos que hemos pasado juntas y por los largos días escribiendo en nuestro

despacho. ¡Con buena compañía todo se lleva mejor! A Susana, por su visita a Oxford, que tanta ilusión me hizo, y por nuestra inolvidable aventura haciendo *punting*. Gracias por tus buenos consejos y por nuestras largas conversaciones que tanto me han ayudado. A mis chicas orgánicas: Marta, por su apoyo en los buenos, pero sobre todo, en los malos momentos. Gracias por saber entender y respetar mi forma de ser, siempre tan reservada. ¡Mucho ánimo con la Tesis que tú puedes! A María, por hacer de cada interminable viaje en el tren uno de los mejores momentos del día. Gracias por ser como eres, un poco loca, pero una de las mejores personas que conozco.

A María S., Patri y Virgi, a las que tengo mucho cariño y con las que me hubiera gustado compartir más tiempo.

A Alba y Mila, porque con vosotras la palabra aburrimiento no existe. Gracias por la energía que tenéis y que sois capaces de contagiar a los que están cerca de vosotras. ¡Os deseo lo mejor!

A los compañeros de laboratorio con los que he compartido tanto tiempo: Giuseppe, Addis, Claudimar, Edu, Alberto, Carlos, Paula, Bea y Gustavo. ¡Mucha suerte en todo lo que hagáis!

A mis amigas de toda la vida: Yoli P., Yoli B. y Mari Carmen F., por todos los momentos que hemos pasado juntas y los que nos quedan por pasar. Gracias por haber estado a mi lado siempre que os he necesitado.

A Juan P., por escucharme y comprenderme, pero sobre todo por su amistad que tanto valoro.

A Santi y su familia, por acogerme desde el principio como una más, ha sido un placer formar parte de vuestra vida durante estos años, gracias por todo.

A mi familia, que siempre han estado a mi lado aunque sigan sin saber muy bien en qué consiste esto de hacer una Tesis. Gracias por animarme y apoyarme en todo lo que hago.

A mi familia

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1

“Introducción general y objetivos”

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
1.2. COMPLEJOS POLINUCLEARES.....	4
1.2.1. Aplicaciones catalíticas de los compuestos polimetálicos	5
1.2.2. Complejos dinucleares en procesos de polimerización de α -olefinas	8
1.3. LIGANDOS CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO DADORES.....	11
1.3.1. Complejos con el ligando <i>ansa</i> -ciclopentadienilamido	12
1.3.2. Derivados imido	20
1.4. OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA	22
1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	26

CAPÍTULO 2

“Reactividad de complejos $[MCp^RCl_4]$ con $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2NRR'\}Cl_2]$ ”

2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	37
2.2. Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ (M = Nb, Ta; $Cp^R = C_5H_4SiMe_3, C_5Me_5$. M = Nb; $Cp^R = C_5H_4SiMe_2Cl$) con $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NRR'\}Cl_2]$ (R = R' = H, Me; R = H, R' = Me). Estudio preparativo	41

2.3. Determinación del proceso de transformación de los complejos heterobimetálicos Ti/M (M = Nb, Ta)	46
2.3.1. Compuestos que no presentan enlace Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.....	47
2.3.2. Compuestos que presentan enlace Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.....	49
2.4. Caracterización espectroscópica de las especies 1-5 por Resonancia Magnética Nuclear	54
2.5. Bibliografía.....	60

CAPÍTULO 3

“Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ con aminas”

3.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	65
3.2. ESTUDIO DE REACTIVIDAD.....	70
Parte I: “Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ (M = Nb, Ta; $Cp^R = Cp'$, Cp^*. M = Nb; $Cp^R = Cp^{cl}$) con etilenodiaminas”	
I.1. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con etilenodiaminas	70
I.1.1. Estudio preparativo	70
I.1.2. Caracterización estructural	79
o Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	79
o Difracción de rayos-X	90
I.2. Reactividad de derivados $[MCp^RCl_4]$ (M = Nb, Ta; $Cp^R = Cp'$, Cp^*) con etilenodiaminas.....	95

I.2.1. Estudio preparativo.....	95
I.2.2. Caracterización estructural	100
o Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	101
o Difracción de rayos-X	106
Parte II: “Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas $HN(CH_2)_nNHRR'$ ($n \geq 3$)”	
II.1. Estudio preparativo.....	115
II.2. Caracterización estructural	123
o Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	123
o Difracción de rayos-X	129
Parte III: “Estudio teórico”	
III.1. Formación del complejo amido inicial.....	135
III.2. Formación del complejo ciclopentadienil-silil-amido frente a formación de complejo imido	136
III.3. Estabilización proporcionada por la coordinación intermolecular de un ligando dador (NH_3).....	140
III.4. Estabilización por coordinación intramolecular y formación de complejos imido dinucleares.....	142
3.3. BIBLIOGRAFÍA	145

CAPÍTULO 4

“Reactividad de derivados ciclopentadieni-silil-amido”

4.1. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CLORO-CICLOPENTADIENIL-SILIL-AMIDO CON AGENTES ALQUILANTES	153
4.1.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	153
4.1.2. Estudio preparativo	156
4.1.3. Caracterización estructural	162
o Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	162
o Difracción de rayos-X	181
4.2. REACTIVIDAD DE DERIVADOS CLORURO Y ALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS.	184
4.2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	184
4.2.2. Reactividad de derivados cloruro con ácidos de Lewis.....	188
4.2.3. Reactividad de derivados alquilo con ácidos de Lewis.....	191
4.2.4. Caracterización estructural	194
o Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	194
4.3. BIBLIOGRAFÍA.....	202

CAPÍTULO 5

“Parte experimental”

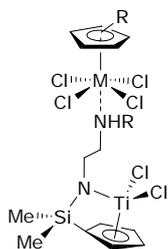
5.1. Condiciones generales de trabajo	209
5.2. Técnicas estructurales y de análisis.....	209
5.2.1. Análisis elemental de C, H y N	209

5.2.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	210
5.2.3. Difracción de rayos-X	211
5.2.4. Cálculos teóricos.....	214
5.3. Reactivos y productos de partida utilizados.....	215
5.4. Descripción de las preparaciones.....	216
• $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (1a)	216
• $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}\}\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (1b)	216
• $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_4]$ (2)	216
• $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ (3)	216
• $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_4]$ (4)	216
• $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ (5)	216
• $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (6)	217
• $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (7a)	218
• $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (7b)	218
• $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_2\}_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\}]$ (8)	219
• $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\}]$ (9)	220
• $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (10)	220
• $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (11a)	221
• $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (11b)	222
• $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_3]$ (12a)	222
• $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}\text{Cl}_3]$ (12b)	223
• $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_3]$ (12c)	224
• $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3\{\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (13)	225

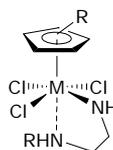
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₃{NH(2-C₆H₄- κ -NH₂)}] (14)225
- [Nb{ η^5 -C₅H₄SiMe₂- κ -N(2-C₆H₄- κ -NH₂)}Cl₃] (15)226
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄{ κ -NH₂(CH₂)₂OMe}] (16)227
- [Nb{ η^5 -C₅H₄SiMe₂- κ -N(CH₂)₂- κ -OMe}Cl₃] (17)227
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄{ κ -NH₂(CH₂CH=CH₂)}] (18)228
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂{N(CH₂CH=CH₂)}] (19)229
- [Ta(η^5 -C₅Me₅)Cl₄{ κ -NH₂(CH₂)₂NHMe}] (20).....230
- [{Ta(η^5 -C₅Me₅)Cl₄}₂{ μ -NH₂(CH₂)₂NH₂}] (21)230
- [Nb{ η^5 -C₅H₄SiMe₂- κ -N(CH₂)₃- κ -NH₂}Cl₃] (24a)..... 231
- [Nb{ η^5 -C₅H₄SiMe₂- κ -N(CH₂)₃- κ -NHMe}Cl₃] (24b)..... 231
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂{N(CH₂)₃NMe₂}] (25a)232
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂{N(CH₂)₃NHMe}] (25b)232
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄{ κ -NH₂(CH₂)₃OMe}] (26)233
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂{N(CH₂)₃OMe}] (27)233
- [{Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂}₂{ μ -N(CH₂)₃N}] (28)234
- [{Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂}₂{ μ -N(CH₂)₄N}] (29)235
- [{Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₂}₂{ μ -N(CH₂)₅N}] (30)235
- [{Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄}₂{ μ -NH₂(CH₂)₃NH₂}] (31)236
- [{Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄}₂{ μ -NH₂(CH₂)₄NH₂}] (32)236
- [{Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄}₂{ μ -NH₂(CH₂)₅NH₂}] (33)237
- [Nb{ η^5 -C₅H₄SiMe₂- κ -N(CH₂)₂- κ -NMe₂}Me₃] (34)237
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Bz)Bz₂{N(CH₂)₂NMe₂}] (35)238
- [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₂Bz)Bz₂{N(CH₂)₂OMe}] (36)239
- [Nb{ η^5 -C₅H₄SiMe₂- κ -N(CH₂)₂- κ -NMe₂}ClMe₂] (37)239

• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -NMe ₂ }Cl ₂ Me] (38)	239
• [Nb(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Bz)BzCl{N(CH ₂) ₂ NMe ₂ }] (39)	240
• [Nb(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Bz)BzCl{N(CH ₂) ₂ OMe}] (40)	240
• [Nb(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Bz)Cl ₂ {N(CH ₂) ₂ NMe ₂ }] (41)	240
• [Nb(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Bz)Cl ₂ {N(CH ₂) ₂ OMe}] (42)	240
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -NH ₂ }Cl ₂] ⁺ (43)	241
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -NHMe}Cl ₂] ⁺ (44)	241
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -NMe ₂ }Cl ₂] ⁺ (45)	241
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -OMe}Cl ₂] ⁺ (46)	241
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₃ - κ -NH ₂ }Cl ₂] ⁺ (47)	241
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -NMe ₂ }Me ₂] ⁺ (48)	242
• [Nb{ η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ - κ -N(CH ₂) ₂ - κ -NMe ₂ }ClMe] ⁺ (49)	242
• [Nb(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Bz)Bz ₂ {N(CH ₂) ₂ Me ₂ N·Al(C ₆ F ₅) ₃ }] (50)	243
5.5. Bibliografía	243
CONCLUSIONES	245
SELECCIÓN DE ESPECTROS	251
SUMMARY	267
➤ INTRODUCTION	269
➤ RESULTS AND DISCUSSION	270
➤ CONCLUSIONS	282
➤ REFERENCES	284

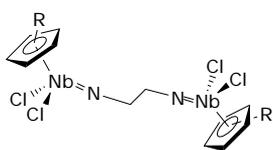
ÍNDICE DE COMPUESTOS



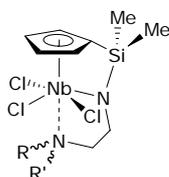
M = Nb, Cp^R = Cp^{Cl}, R = H, **1a**; R = Me, **1b**
 M = Nb, R = H, Cp^R = Cp', **2**; Cp^R = Cp*, **3**
 M = Ta, R = H, Cp^R = Cp', **4**; Cp^R = Cp*, **5**



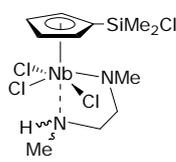
M = Nb, R = H, Cp^R = Cp', **6**; Cp*, **7a**
 M = Nb, R = Me, Cp^R = Cp*, **7b**
 M = Ta, R = H, Cp^R = Cp', **10**; Cp*, **11a**
 M = Ta, R = Me, Cp^R = Cp*, **11b**



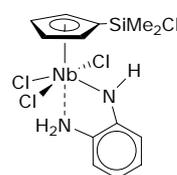
Cp^R = Cp', (**8**); Cp*, (**9**)



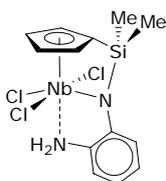
R = R' = H, **12a**
 R = H, R' = Me, **12b**
 R = R' = Me, **12c**



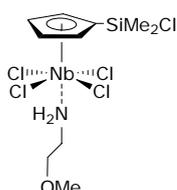
13



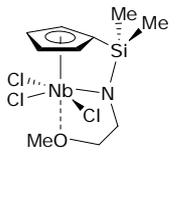
14



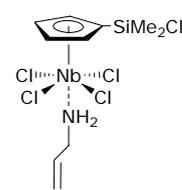
15



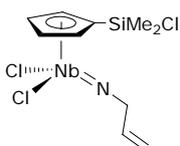
16



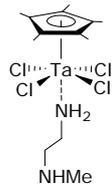
17



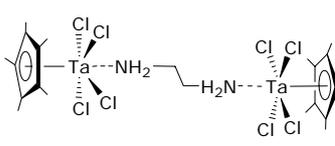
18



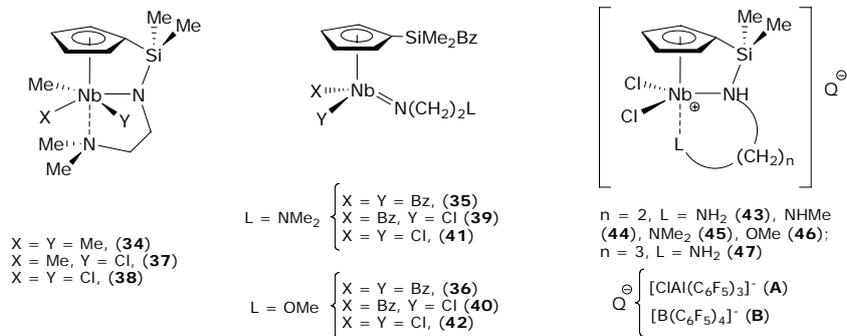
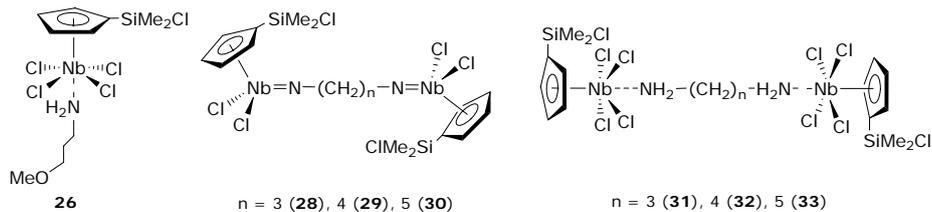
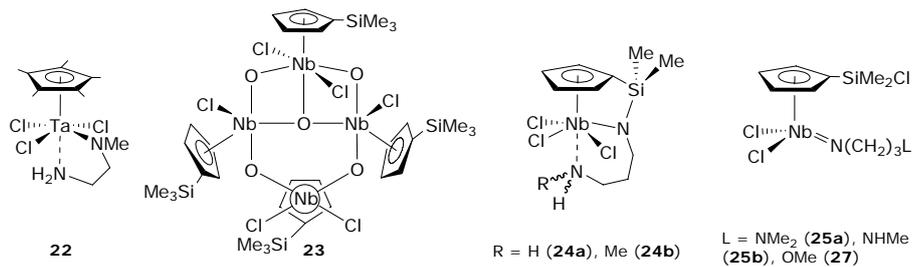
19



20



21



ABREVIATURAS

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

Å	angstrom
Ar	arilo
Bz	bencilo (C ₇ H ₇ , CH ₂ Ph)
^t Bu	terc-butilo (<i>t</i> -C ₄ H ₉ , CMe ₃)
°C	grados celsius
C ₆ D ₆	benceno deuterado
CD ₂ Cl ₂	diclorometano deuterado
CDCl ₃	cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
C _g	centroide del anillo ciclopentadienilo
<i>Cipso</i>	carbono <i>ipso</i>
Cp	ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅)
Cp'	trimetilsililciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃)
Cp*	pentametametilciclopentadienilo (η^5 -C ₅ Me ₅)
Cp ^{Cl}	clorodimetilsililciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₂ Cl)
Cy	ciclohexilo
d	doblete (RMN)
DFT	Density Functional Theory
dm	doblete de multipletes (RMN)
equiv.	equivalente
HMBC	heteronuclear multiple quantum coherence (RMN)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence (RMN)
Hz	hertzio
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propilo (<i>i</i> -C ₃ H ₇ , CHMe ₂)
ⁿ J	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces químicos (RMN)
L	ligando
M	metal

MAO	metilaluminoxano
m	multiplete (RMN)
m.a.	multiplete ancho (RMN)
Me	metilo (CH ₃)
OTf	triflato (OSO ₂ CF ₃)
pág.	página
ppm	partes por millón
R	alquilo o sustituyente
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón
RMN- ¹³ C{ ¹ H}	resonancia magnética nuclear de carbono 13 desacoplado de protón
RMN- ¹⁹ F	resonancia magnética nuclear de flúor 19
RMN- ²⁹ Si	resonancia magnética nuclear de silicio 29
s	singlete (RMN)
s.a.	señal ancha (RMN)
t	triplete (RMN)
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
X	halógeno o sustituyente
Δδ	diferencia de desplazamiento químico entre los átomos de flúor en posiciones <i>para</i> y <i>meta</i> ($\delta F_p - \delta F_m$), (RMN)
δ	desplazamiento químico (RMN)
η ⁿ	coordinación de n átomos de carbono (n-hapto)
κ	coordinación de un heteroátomo
μ	disposición puente a centros metálicos

Capítulo 1

Introducción general y objetivos

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

1.2. COMPLEJOS POLINUCLEARES.

1.2.1. Aplicaciones catalíticas de los complejos polimetálicos.

1.2.2. Complejos dinucleares en procesos de polimerización de α -olefinas.

1.3. LIGANDOS CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO DADORES.

1.3.1. Complejos con el ligando *ansa*-ciclopentadienilamido.

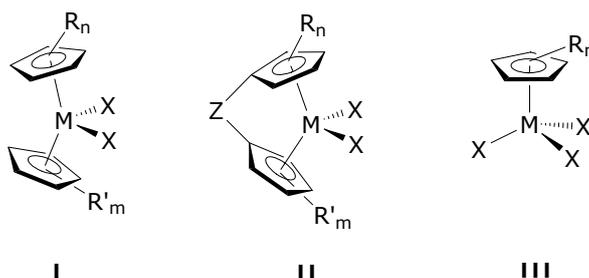
1.3.2. Derivados imido.

1.4. OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA.

1.5. BIBLIOGRAFÍA.

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

Durante las últimas tres décadas, los catalizadores Ziegler-Natta homogéneos bien definidos, también denominados de centro único debido a que presentan sólo un tipo de centro activo, se han basado fundamentalmente en complejos dicitropentadienilo mononucleares (I y II)^[1] y, en menor grado, monociclopentadienilo (III)^[2] de elementos del grupo 4 (*Esquema 1.1.*).



Esquema 1.1. Precatalizadores comúnmente empleados en polimerización.

El interés que han despertado estos sistemas se debe a que han permitido alcanzar un notable grado de comprensión sobre el proceso de polimerización y más concretamente, sobre la relación que existe entre la estructura del precatalizador y las propiedades más importantes de la poliolefina resultante.^[3-5] Todo ello, junto a la gran versatilidad del ligando ciclopentadienilo, ha permitido racionalizar el diseño de nuevos precatalizadores con el objeto de mejorar su eficacia catalítica y conseguir poliolefinas con arquitecturas novedosas y nuevas prestaciones que confieren a estos materiales un alto valor añadido. Así, mediante la modificación estructural de los complejos dicitropentadienilo, en especial el número y la naturaleza de los sustituyentes y, en el caso especial de los derivados *ansa*-dicitropentadienilo (II), de la unidad que conecta ambos anillos, se ha logrado controlar y modular las propiedades de

las poliolefinas obtenidas. Los logros conseguidos en este sentido son las mejoras en el control de la longitud de cadena, la distribución de pesos moleculares y la estereoquímica, así como un aumento de la actividad catalítica y, en procesos de copolimerización, un mejor control en la distribución del comonomero dando lugar a copolímeros con una microestructura uniforme y modulable.^[2,6-10]

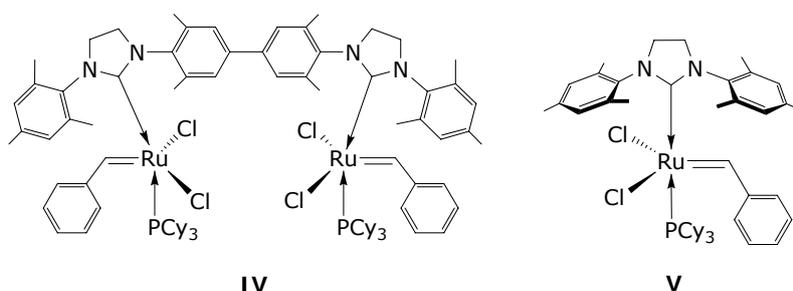
1.2. COMPLEJOS POLINUCLEARES.

A pesar de que los complejos polimetálicos son conocidos desde prácticamente el comienzo del desarrollo de la Química de Coordinación moderna, ha sido durante los últimos 30 años cuando se ha prestado especial atención al desarrollo de métodos de síntesis eficaces, una mejor caracterización estructural^[11] y al estudio y comprensión de sus propiedades.^[12-16] El interés en este campo de investigación continúa hoy en día siendo muy alto, debido al papel tan importante que los complejos polimetálicos juegan en numerosas áreas de conocimiento, desde el campo de la síntesis de materiales avanzados^[17] hasta el de la catálisis homogénea.^[18] Esto es así porque la proximidad de centros potencialmente activos en la misma molécula puede dar lugar a interacciones entre ellos, lo que es de esperar que se traduzca en unas propiedades catalíticas diferenciadas de las que exhiben los correspondientes complejos mononucleares.

1.2.1. Aplicaciones catalíticas de los complejos polimetálicos.

Desde hace tiempo es bien conocido que los complejos bi- y polinucleares exhiben patrones de reactividad en procesos catalíticos y estequiométricos relevantes, no sólo a nivel académico sino también en el campo industrial. Además, presentan propiedades físicas (ópticas y magnéticas) significativamente diferentes a aquellas que muestran los sistemas mononucleares análogos.^[19] El comportamiento peculiar que muestran los complejos polinucleares, frente al exhibido por las especies mononucleares análogas, es consecuencia de la presencia en la misma molécula de centros metálicos cuya proximidad les permite establecer entre ellos una interacción electrónica y/o química. A esta interacción a nivel atómico entre los centros metálicos en un compuesto polinuclear, que modula, potencia e incluso modifica el comportamiento individual que cada uno presentaría por separado, se le suele conocer como *efecto cooperativo*,^[20,21] comportamiento que es muy difícil de lograr de cualquier otro modo.^[22-24]

Recientemente se ha publicado que complejos homodinucleares de rutenio del tipo **IV** (*Esquema 1.2.*) funcionan como catalizadores selectivos para la ciclodimerización de dienos a través de un proceso de metátesis por cierre de anillo, lo que no se observa con los mononucleares análogos del tipo **V**. Para que el proceso sea viable la longitud del dieno ha de ser la adecuada como para unirse a ambos centros activos y permitir que éstos puedan actuar simultáneamente.^[25]

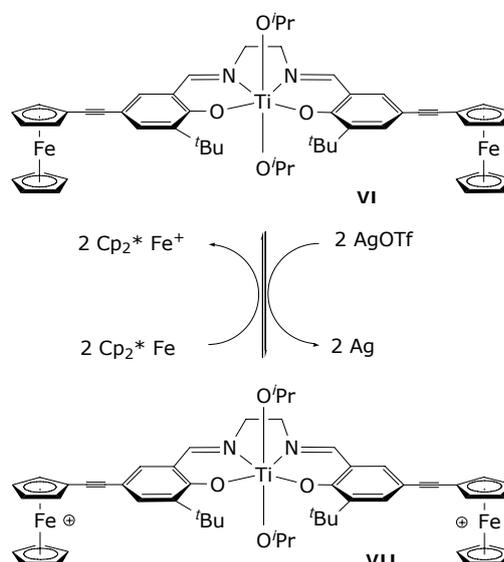


Esquema 1.2. Complejos empleados en procesos de ciclodimerización de dienos.

El efecto cooperativo es aún más relevante en complejos heterometálicos, dado que los metales que forman parte de la especie polinuclear presentan propiedades electrónicas y químicas diferentes. Especial mención merecen los compuestos en los que se combinan átomos metálicos pertenecientes a grupos situados a ambos extremos del bloque *d* con propiedades marcadamente diferentes, los metales de los últimos grupos de transición blandos y nucleofílicos frente a los metales de los primeros grupos, duros, electrofílicos y oxofílicos.^[12,13,24] En estos casos se ha comprobado que la interacción entre ambos centros metálicos tiene un efecto sinérgico. Cada metal altera la reactividad del otro reforzando o incluso modificando recíprocamente las propiedades individuales de cada uno de ellos.^[26-29] Esta *cooperación* es la que hace que los compuestos heterodinucleares ofrezcan unas perspectivas interesantes en conversiones estequiométricas y catalíticas que implican “activación polifuncional”, en la que cada tipo de átomo metálico asume una función diferente.^[13,20,30]

En otros casos, uno de los metales presentes en la molécula no interviene directamente en el proceso químico sino que se limita a auxiliar y modular la actividad del otro componente metálico del compuesto.^[21] Recientemente se ha comprobado que la incorporación de centros activos redox en el esqueleto de un ligando dialcooxodiimino auxiliar unido a titanio influye activamente en la

polimerización de *rac*-lactida. Aún cuando los centros activos redox (átomos de hierro) se encuentran situados a una distancia considerable del centro activo de titanio, la actividad de éste último depende del estado de oxidación de los átomos de hierro, siendo la actividad de **VI** 30 veces más alta que la del derivado oxidado **VII** (*Esquema 1.3.*)^[31,32]



Esquema 1.3. Proceso redox implicado en polimerización de *rac*-lactida.

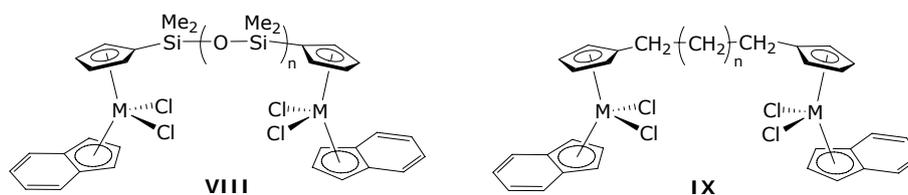
El interés de los derivados poliheterometálicos no sólo se restringe al papel clave que estos compuestos juegan en catálisis o síntesis estequiométrica. Otro aspecto interesante de estos compuestos es su utilidad como modelos moleculares de sistemas más complejos, difíciles de estudiar directamente. Estas especies se consideran modelos adecuados para simular las fuertes interacciones metal-soporte fundamentales en la fijación de catalizadores sobre óxidos metálicos,^[33-35] distintas fases sólidas intermetálicas (cuando existe enlace directo M-M)^[13] o sistemas con importante actividad biológica (como las enzimas nitrogenasa,^[36] hidrogenasa,^[37,38] oxigenasa,^[39] etc.).

No obstante, debido a las distintas propiedades químicas individuales de dos metales diferentes, el combinarlos en una molécula a menudo supone un desafío sintético.^[15] Las estrategias más utilizadas implican el diseño y uso de ligandos bifuncionales y posterior reacción de metalación,^[23] o la unión de dos compuestos mononucleares.^[40]

1.2.2. Complejos dinucleares en procesos de polimerización de α -olefinas.

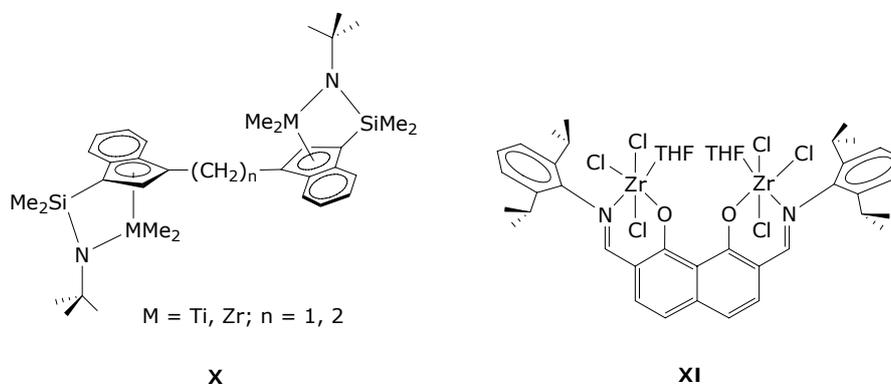
Dentro del amplio conjunto de aplicaciones catalíticas, los complejos polinucleares de metales de transición, y especialmente de los metales de los primeros grupos de transición, se han estudiado como sistemas precatalíticos en las reacciones de polimerización de olefinas. A continuación se presentan las aportaciones más significativas de este tipo de compuestos en procesos de polimerización de α -olefinas.^[41]

El estudio sistemático realizado por Noh y colaboradores sobre la polimerización de etileno empleando complejos dinucleares puenteados a través de grupos polisiloxano (**VIII**) y polimetileno (**IX**) (*Esquema 1.4.*), ha demostrado que la actividad catalítica^[42,43] y el grado de incorporación de comonómero, en procesos de copolimerización,^[44-46] presentan una estrecha dependencia con la naturaleza y la longitud de la cadena empleada para conectar los centros metálicos.



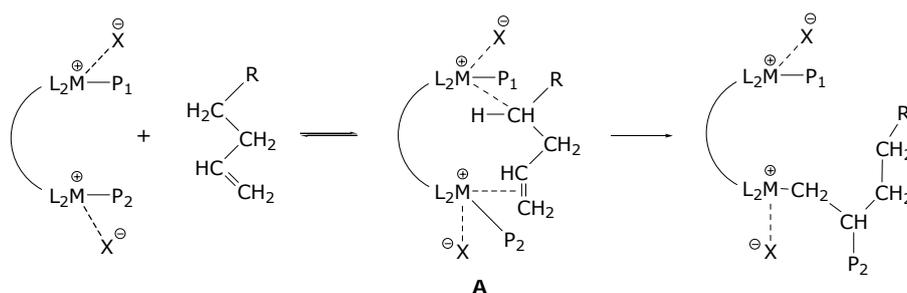
Esquema 1.4. Complejos dinucleares con puentes polisiloxano y polimetileno.

Uno de los estudios más amplio, desarrollado en este campo ha sido llevado a cabo por Marks y colaboradores. En dicho estudio se ha puesto de manifiesto cómo complejos dinucleares de metales del grupo 4 con estructura forzada (**X**),^[41,47] conectados por puentes tipo etileno y/o metileno,^[18] y con ligandos ariloxiiminato (**XI**)^[18,48] (*Esquema 1.5.*) exhiben una clara influencia de su nuclearidad. Esto se traduce en un comportamiento catalítico diferente al mostrado por las especies mononucleares análogas. En procesos de homopolimerización de etileno los complejos dinucleares muestran mayor actividad y aumento del peso molecular y del grado de ramificación del polímero obtenido. Por otro lado, no sólo muestran una actividad mayor en la homopolimerización de estireno^[47] sino que además, permiten una incorporación de estireno uniforme y modulable en la copolimerización con etileno.^[49-52]



Esquema 1.5. Complejos dinucleares empleados en polimerización.

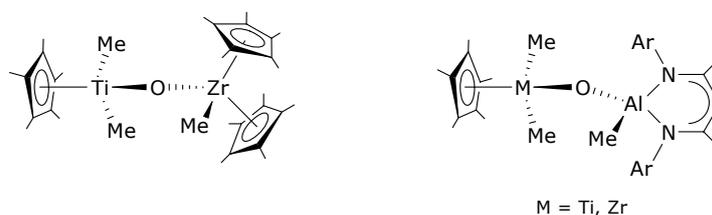
Los autores han demostrado, a través de un extenso y riguroso trabajo de investigación, que este peculiar comportamiento es atribuible a la actuación conjunta de los dos centros activos presentes en la molécula y además, cómo éste decae en sentido inverso al aumento de la distancia intermetálica, en el mismo sentido que disminuye la probabilidad de colaboración entre ambos átomos metálicos. En el **Esquema 1.6.** se ilustra el mecanismo cooperativo propuesto para explicar la mayor incorporación de comonómero en el caso de catalizadores bimetálicos.^[41] La clave es la estabilización de la especie intermedia **A**, originada al coordinarse el comonómero a uno de los centros metálicos, por interacción del segundo centro metálico catiónico con la cadena del comonómero, lo que aumenta la probabilidad de incorporación del mismo. La interacción será diferente en función de la naturaleza de la olefina, interacción agóstica en el caso de una olefina lineal o interacción con el sistema π del anillo fenilo en el caso de estireno.



Esquema 1.6. Mecanismo propuesto para la copolimerización con complejos dinucleares.

Recientemente, Roesky y colaboradores están desarrollando una interesante línea de investigación orientada a la preparación de complejos heterodinucleares que contienen en el esqueleto estructural un grupo M-O-M' (M = metal del grupo 4, M' = metal del grupo 4 o del grupo 13) (**Esquema 1.7.**)^[27,53] Estos complejos se han mostrado como catalizadores eficaces en procesos de hidroformilación y epoxidación de olefinas, polimerización *viva* de ϵ -

caprolactona por apertura de anillo y polimerización de α -olefinas, mostrando un aumento significativo en la actividad al compararla con la exhibida por sus precursores mononucleares. Estudios teóricos han revelado que el átomo de oxígeno puente aumenta la acidez de Lewis de los centros metálicos, la consecuencia es que estas especies requieren una menor cantidad de MAO como cocatalizador lo que supone un importante abaratamiento del proceso.^[54] El resultado más relevante en la polimerización de etileno con estos compuestos es la alta actividad que muestran para la producción de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).



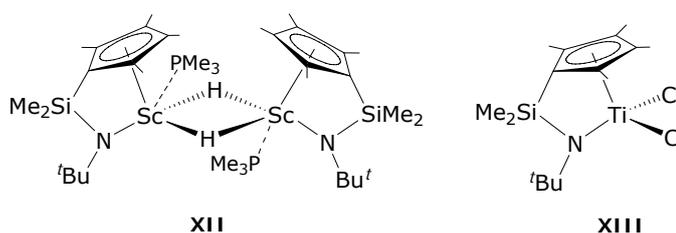
Esquema 1.7. Complejos heterodinucleares con el fragmento M-O-M' en su estructura.

1.3. LIGANDOS CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO DADORES.

Una de las líneas de investigación de mayor actualidad es la del desarrollo de nuevos ligandos auxiliares como alternativas al anillo ciclopentadienilo, que proporcionen prestaciones diferentes y, en ocasiones, mejores que éste en distintos procesos catalíticos de interés.^[2,6,55] Entre ellos se encuentran, ocupando un destacado lugar, los ligandos que contienen como átomos dadores átomos de nitrógeno (aminos, amidos, imidos y nitruros). Esto es así debido al papel crucial que juegan dichas especies en muchas reacciones catalíticas y estequiométricas de gran interés en síntesis orgánica (metátesis de olefinas, reacciones de hidroaminación de olefinas y acetilenos, polimerización de olefinas, etc.) y como precursores de nitruros metálicos, sólidos terciarios M-Si-N y óxidos metálicos.^[56]

1.3.1. Complejos con el ligando *ansa*-ciclopentadienilamido.

Entre los ligandos heterobifuncionales que contienen un grupo amido, los ligandos *ansa*-ciclopentadienilamido ocupan un lugar preferente desde que Bercaw^[57-59] y colaboradores dieron a conocer el primer complejo con el ligando *ansa*-ciclopentadienilsililamido en 1990. El compuesto de escandio **XII** (*Esquema 1.8.*)^[57] es una especie isoelectrónica con los derivados catiónicos de fórmula general $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ (M = metal del grupo 4), comúnmente aceptados como las especies activas en la polimerización de α -olefinas.^[60] De hecho, este complejo actúa como catalizador en la polimerización de olefinas en ausencia de cocatalizador alguno. Poco más tarde Okuda sintetizó el primer compuesto de titanio con estructura forzada **XIII** (*Esquema 1.8.*)^[61] y desde entonces, el interés que genera la química de los compuestos de metales de transición con ligandos *ansa*-ciclopentadienilamido no ha dejado de crecer, como lo demuestra el elevado número de publicaciones científicas, revisiones bibliográficas y patentes relacionadas con este tipo de derivados.^[62-64]

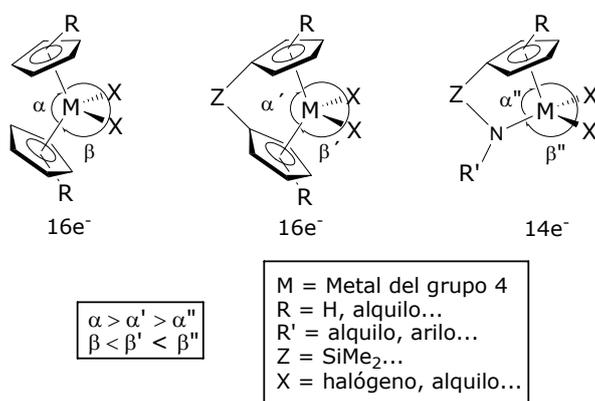


Esquema 1.8. Primeros compuestos con estructura forzada de escandio y titanio.

El notable desarrollo de este área de investigación ha sido estimulado por el extenso uso de los complejos de metales del grupo 4 como precatalizadores alternativos a los clásicos derivados diciclopentadienilo para la polimerización de α -olefinas. De hecho, algunas de estas especies se encuentran actualmente explotadas

comercialmente. El interés industrial de estos sistemas se atribuye a su elevada actividad y a las propiedades novedosas que muestran los polímeros obtenidos. Las diferencias más significativas de estos derivados frente a los sistemas diciclopentadienilo clásicos son una mayor deficiencia electrónica y una menor congestión estérica de la esfera de coordinación del metal.

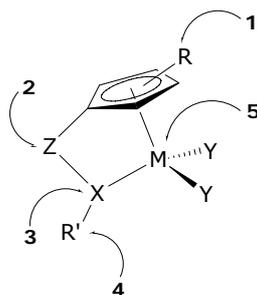
Los compuestos η^5 -ciclopentadienil- κ -amido son especies de 14 electrones frente a los correspondientes sistemas metalloceno de 16 electrones. Por otro lado, el ángulo definido por el centroide del anillo ciclopentadienilo (Cg), el átomo metálico y el átomo de nitrógeno ($\text{Cg-M-N} = \alpha''$) está 25-30° más cerrado que el ángulo α' (Cg-M-Cg) de 125-130°, lo que provoca una apertura de la esfera de coordinación del centro metálico con respecto a los compuestos metalloceno o *ansa*-metalloceno (**Esquema 1.9**).



Esquema 1.9. Comparación entre complejos metalloceno y ciclopentadienil-amido.

Todo ello se traduce en una mayor actividad y una considerable capacidad para incorporar olefinas voluminosas (estireno, 1-hexeno, 1-deceno), cicloolefinas (1,2-ciclopenteno^[65,66] o norboneno^[67-70]) e incluso monómeros de cadena larga con grupos muy voluminosos (3-hexiltiofeno,^[71] silsesquioxano,^[72] fullereno^[73]) en procesos de copolimerización con etileno, sin que por ello decaiga el peso molecular de la poliolefina.

Con objeto de controlar algunos de los parámetros más importantes en el proceso de polimerización (actividad, peso molecular, polidispersidad y estereoregularidad) son múltiples las variaciones estructurales introducidas en estos complejos. Dichas modificaciones incluyen cambios tanto de los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo (R), como del grupo puente Z, de la naturaleza del átomo X enlazado al metal, del grupo R' unido a nitrógeno o del centro metálico (M) (*Esquema 1.10.*).

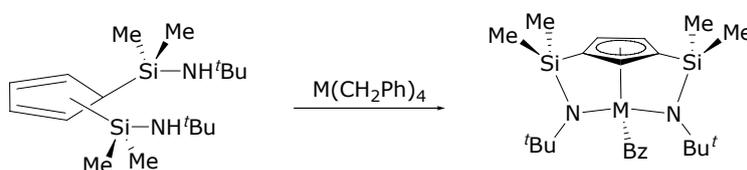


Esquema 1.10. Modificaciones estructurales en complejos de geometría forzada.

A continuación se recogen algunos comentarios en relación con las posibles modificaciones estructurales que se pueden realizar.

Modificaciones estructurales.

1) Modificación de la naturaleza del anillo ciclopentadienilo (**R**). La sustitución del anillo ciclopentadienilo por ligandos indenilo,^[74] fluorenilo,^[75] o por anillos heteroaromáticos^[76,77] son algunos de los ejemplos de las modificaciones realizadas con el objetivo de producir cambios a nivel estérico y electrónico en el centro metálico. Por otro lado, la introducción de sustituyentes en el anillo también permite modificar las propiedades electrónicas y estéricas del sistema. Por ejemplo, la incorporación en el anillo ciclopentadienilo de un segundo grupo $\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu}$, da como resultado un ligando tridentado, que genera complejos de gran interés (**Esquema 1.11.**)^[78-81]



Esquema 1.11. Formación de complejos con dos grupos sililamido.

2) Modificación en la naturaleza y longitud del puente sililamido (**Z**) descrito inicialmente por Bercaw. Además de silicio, se han introducido otros átomos para conectar el anillo ciclopentadienilo con el grupo amido. Por ejemplo, se ha sustituido por boro,^[82] carbono^[83] o fósforo.^[84]

3) Sustitución del grupo amido (**X**), que se coordina como ligando aniónico al metal, por otros grupos ya sean neutros o aniónicos, con átomos dadores de nitrógeno, fósforo,^[85] oxígeno,^[86,87] azufre^[88] o carbono.^[89]

4) Variación del sustituyente (**R'**) del grupo amido unido al metal, pudiendo presentar un extremo susceptible de coordinarse como un ligando neutro lábil.^[90,91]

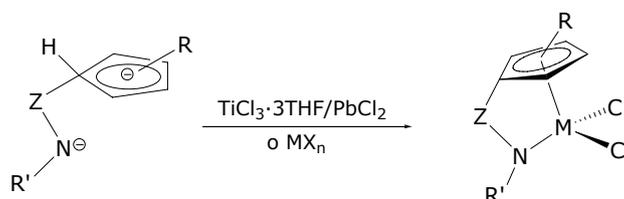
5) Variación del centro metálico (**M**). A pesar de que la mayor parte de la bibliografía se centra en la síntesis de complejos de elementos del grupo 4, existe una gran diversidad en cuanto a los metales empleados. De hecho, existen numerosos ejemplos de complejos de metales de los grupos 3 (Sc, Y),^[92] aunque son pocos los compuestos descritos para elementos de los grupos 5 (V,^[93-95] Nb,^[96,97] Ta^[98,99]), 6 (Cr,^[100] Mo, W^[101]), 7 (Re^[102,103]), etc.

Métodos de síntesis.

Los diferentes métodos empleados en la síntesis de estos complejos se pueden englobar en dos grandes grupos:

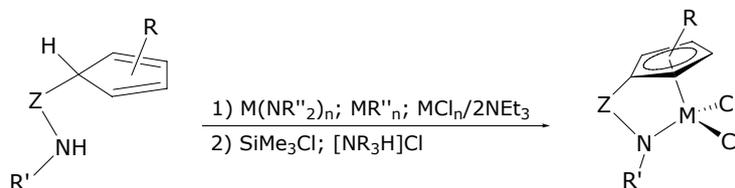
1) *Formación del ligando precursor y posterior reacción de complejación con un metal de transición.*

a) Reacción de metátesis. La sal diluida o reactivo de Grignard^[104] del dianión [(Cp^R)ZNR']²⁻, bien preparada con antelación o *in situ*, reacciona con el haluro metálico adecuado MX_n, vía eliminación de LiCl o MgCl₂ (**Esquema 1.12.**). En el caso concreto de titanio se suele emplear TiCl₃·3THF y posterior oxidación del complejo resultante de Ti(III) por tratamiento con agentes oxidantes como AgCl o PbCl₂.^[74,105]



Esquema 1.12. Formación de derivados ciclopentadienil-amido por reacción de metátesis con la sal diluata del ligando.

b) Reacción de metalación. El precursor neutro $[(Cp^R H)ZNR']$ puede reaccionar con derivados metálicos amida $[M(NR''_2)_4]$, alquilo (MBz_4) o haluro (MCl_4) , con eliminación térmica de amina,^[106] alcano,^[86] o haluro de hidrógeno,^[107] respectivamente (**Esquema 1.13.**). En el último caso es necesaria la presencia de una base capaz de capturar el HCl generado. Los complejos así formados en los dos primeros casos se transforman en el correspondiente derivado haluro por reacción con $SiMe_3Cl$ o $[NR_3H]Cl$.

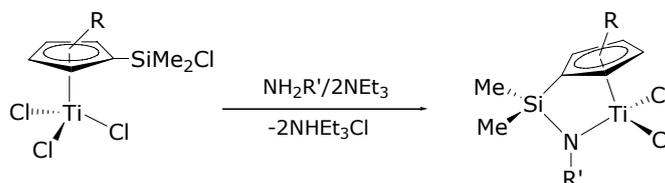


Esquema 1.13. Síntesis de derivados ciclopentadienil-amido por reacción de complejación con el ligando neutro.

2) Generación del ligando ciclopentadienil-amido en la propia esfera de coordinación del metal (efecto plantilla).

Se trata de un enfoque marcadamente diferente para la síntesis de este tipo de complejos que ha sido desarrollado en nuestro grupo de investigación. Consiste en la reacción de un derivado monociclopentadienilo $[M(\eta^5-C_5R_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ con aminas primarias en presencia de una base, por lo general trietilamina, a través de un doble proceso de aminólisis de un enlace M-Cl y del enlace Si-Cl^[108-111] (**Esquema 1.14.**). También se puede obtener el

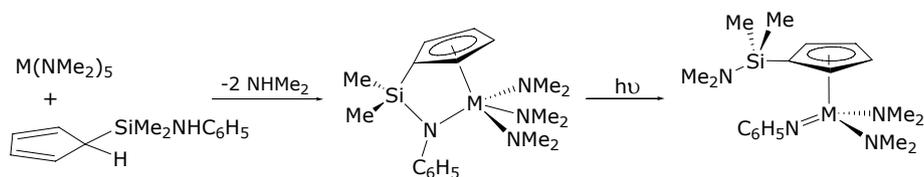
correspondiente complejo de geometría forzada por reacción del derivado monociclopentadienilo con un exceso de amida de litio, LiNHR.



Esquema 1.14. Formación del complejo de geometría forzada por reacción de aminolisis.

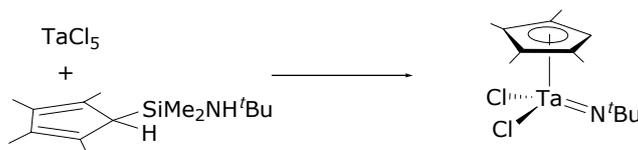
Estos métodos de síntesis han mostrado una elevada eficacia para la preparación de complejos de metales de los grupos 3 y 4. Sin embargo, no han tenido demasiado éxito cuando se han tratado de aplicar a metales del grupo 5. La razón de tal resultado hay que buscarla en la marcada diferencia en estabilidad termodinámica que existe entre el enlace M-imido frente a la del sistema ciclopentadienil-silil-amido-metal. Es precisamente la falta de un método adecuado para la síntesis de estas especies lo que hace que el número de compuestos ciclopentadienil-silil-amido con estructura forzada de metales del grupo 5 se restrinja a un par de ejemplos.^[112,113] En este sentido, algunos de los intentos más significativos de obtención de derivados ciclopentadienil-silil-amido de metales del grupo 5 se citan a continuación:

i) Herrmann exploró la reacción del ligando neutro $C_5H_5(SiMe_2NHC_6H_5)$ con derivados $[M(NMe_2)_5]$ lo que dio lugar en primer término al correspondiente derivado ciclopentadienil-silil-amido. Posteriormente, debido a la escasa estabilidad del mismo, se transforma finalmente en un derivado imido^[98] (**Esquema 1.15.**).



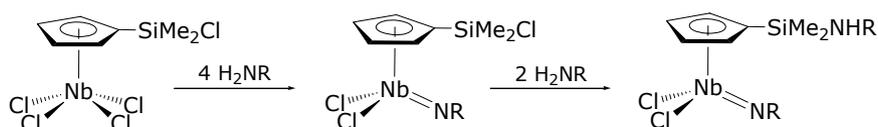
Esquema 1.15. Formación del derivado ciclopentadienil-silil-amido y posterior transformación en el derivado imido.

ii) Chen y colaboradores han comprobado cómo la reacción de $C_5Me_4H(SiMe_2NH^tBu)$ con $TaCl_5$ conduce al derivado imido $[Ta(\eta^5-C_5Me_4H)Cl_2(N^tBu)]^{[114]}$ (**Esquema 1.16.**).



Esquema 1.16. Formación de un derivado imido de tántalo.

iii) En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la reactividad del derivado $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con aminas primarias. Al contrario de lo que sucede para compuestos de metales del grupo 4, la reacción transcurre específicamente a través la aminólisis de dos enlaces Nb-Cl dando lugar a un derivado imido, el más estable termodinámicamente. La presencia de este grupo imido estabiliza los dos enlaces Nb-Cl restantes de modo que, el tercer proceso de aminólisis se orienta hacia el enlace Si-Cl^[112] (**Esquema 1.17.**).



Esquema 1.17. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con aminas primarias.

1.3.2. Derivados imido.

La química de los derivados imido de metales de transición continúa siendo un tema de considerable interés debido a su implicación en diversas transformaciones tanto estequiométricas como catalíticas de gran relevancia en síntesis orgánica.^[115-118] En estos procesos, el papel que juega el ligando imido puede ser únicamente como ligando espectador, donde su función se restringe a la estabilización de fragmentos metálicos altamente reactivos a lo largo del ciclo catalítico, o bien, como centro reactivo implicado directamente en la transformación química. Respecto a la primera de las funciones, el grupo imido actúa como ligando auxiliar en procesos de polimerización de olefinas,^[2,6] de metátesis de olefinas y acetilenos^[119-121] y de polimerización de silanos vía deshidrogenación.^[122,123] Entre los procesos en los que el grupo imido interviene directamente cabe señalar los de activación de enlaces C-H,^[124-127] cicloadición^[128,129] e hidroaminación y aziridinación de olefinas.^[117]

Una faceta importante de los ligandos imido es su versatilidad en cuanto a las diferentes situaciones de enlace que puede presentar con el metal. Esto es así porque la presencia de un sustituyente orgánico unido a nitrógeno permite modificar sus propiedades estéricas y electrónicas, permitiendo estabilizar complejos metálicos con bajos índices de coordinación o en los que el metal se encuentra en elevado estado de oxidación.

El ligando imido puede enlazarse al metal como grupo terminal mediante interacción σ y una o dos interacciones de tipo π pudiendo adoptar diferentes modos de coordinación (*Esquema 1.18.*), en función de las necesidades electrónicas del metal y del sustituyente R del átomo de nitrógeno.

	$\begin{array}{c} \leftarrow \ddots \\ L_n M = \overset{\cdot\cdot}{N} - R \\ \text{(a)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddots \rightarrow \\ L_n M = \overset{\cdot\cdot}{N} - R \\ \text{(b)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ L_n M = \overset{\cdot\cdot}{N} \\ \text{(c)} \quad R \end{array}$
Hibridación átomo de nitrógeno	sp	sp	sp ²
Ángulo de enlace ideal	180°	180°	120°
Interacción con el metal	1σ 2π	1σ 1π	1σ 1π

Esquema 1.18. Modos de coordinación del ligando imido.

En las situaciones **(a)** y **(b)** el ligando imido muestra una disposición prácticamente lineal, indicando que el átomo de nitrógeno adopta una hibridación sp, lo que permite la cesión del par libre del nitrógeno, bien para formar un segundo enlace π con el metal o para interaccionar con el grupo R. La disposición **(a)** es la que comúnmente se encuentra en complejos de metales en alto estado de oxidación en los que su deficiencia electrónica es compensada por la gran capacidad dadora del ligando imido, en esta situación actúa como dador de 4 electrones.^[130] La disposición **(b)** aparece en complejos en los que el nitrógeno está unido a un carbono sp², como cuando el sustituyente del grupo amido es un sistema aromático.^[131] Por último, la disposición **(c)** es propia de complejos de metales en bajo estado de oxidación y, por lo tanto, electrónicamente menos deficientes, en los que el par libre del nitrógeno no participa en la interacción con el metal.

La mayor parte de los complejos imido de elementos del grupo 5, en su máximo estado de oxidación, presentan un ligando imido coordinado al centro metálico con una disposición lineal, comportándose como dador de 4 electrones (disposición **(a)**). En la mayoría de los casos el método de preparación consiste en la reacción del precursor adecuado Cp^RMCl₄ con a) una amida de litio LiNHR,^[132] en presencia de una base como NR₃, b) una amina primaria RNH₂,^[133,134] en presencia o no de una base, o c) una sililamida LiNRSiMe₃.^[135]

El interés de los derivados imido monociclopentadienilo de los metales del grupo 5 radica en la idea que éstos podrían desarrollar una química similar a la observada para los complejos metaloceno de los elementos del grupo 4 $[M'(\eta^5-C_5R_5)_2X_2]$ ($M = Ti, Zr, Hf$), los cuales han demostrado tener interesantes aplicaciones catalíticas.^[136] Esta idea proviene de la relación de isolobalidad entre el fragmento imido ciclopentadienilo $MCp(NR)$ para metales del grupo 5, y el fragmento metaloceno $M'Cp_2$, para metales del grupo 4.^[130,137] Por este motivo la síntesis de derivados imido de diferentes metales de transición de los grupos 4,^[138-142] 5^[130,132,143-148] y 6^[147,149-152] ha recibido una gran atención en los últimos años, aunque hasta la fecha, los estudios catalíticos realizados para estas especies han mostrado una actividad mucho menor en procesos de polimerización de olefinas que los complejos típicos Ziegler-Natta. Sin embargo, mediante la modificación de las condiciones de presión, temperatura y cocatalizador, se ha llegado a obtener un comportamiento catalítico cercano al obtenido para derivados metaloceno, según estudios realizados recientemente por Chen y colaboradores.^[114]

1.4. OBJETIVOS Y DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA.

En base a los antecedentes mencionados, los objetivos planteados para este trabajo de investigación fueron los siguientes:

a) Formación de complejos heterodinucleares Ti/Nb y Ti/Ta, aplicando la misma estrategia sintética empleada en la preparación del complejo $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_{2-\kappa}-N(CH_2)-\}Cl_2]_2$.^[111] Para ello, se ha hecho reaccionar el compuesto $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_{2-\kappa}-N(CH_2)_{2-\kappa}-NH_2\}Cl_2]$ ^[111] con diferentes derivados monociclopentadienilo de elementos del grupo 5, $[MCp^RCl_4]$. Los resultados obtenidos en este estudio orientó nuestro trabajo posterior hacia la consecución del segundo objetivo que se cita a continuación.

b) Estudio de reactividad de los derivados de tipo $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{Me}_5$. $\text{M} = \text{Nb}$; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$) frente a diferentes diaminas. El objetivo es establecer cómo y en qué medida influyen cada uno de los diferentes factores que afectan a las reacciones de aminólisis de los enlaces M-Cl y, en el caso que haya, Si-Cl (naturaleza del metal y de la diamina, funcionalización del anillo ciclopentadienilo o condiciones de reacción) en la naturaleza del producto final obtenido.

c) Estudio de la reactividad de los complejos sintetizados, de acuerdo a los objetivos anteriores, con diferentes reactivos y agentes alquilantes. Nuestro interés se va a centrar, de forma especial, en estudiar el comportamiento químico de éstos frente a distintos ácidos de Lewis.

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 dinucleares, ciclopentadienil-silil-amido e imido en diferentes procesos catalíticos de interés, así como los métodos de síntesis que se emplean para preparar dichos complejos.

En el Capítulo 2 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de reactividad de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_{2-\kappa}\text{-N}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{-NRR}'\}\text{Cl}_2]$ frente a diferentes derivados monociclopentadienilo de elementos del grupo 5 $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ y los procesos de transformación de los complejos dinucleares obtenidos.

El Capítulo 3 se divide en tres apartados, cuyo contenido se resume a continuación:

1) En el primer apartado se presenta un estudio de reactividad de los complejos $[M(Cp^R)Cl_4]$ ($M = Nb, Ta; Cp^R = C_5H_4SiMe_3, C_5Me_5$. $M = Nb; Cp^R = C_5H_4SiMe_2Cl$) con diferentes etilenodiaminas, con el objetivo de sintetizar por métodos directos los productos obtenidos de la transformación de los complejos heterobimetálicos descritos en el Capítulo 2. Este estudio permitirá esclarecer el efecto de los diferentes sustituyentes del anillo ciclopentadienilo y la naturaleza del átomo metálico en los productos finales obtenidos.

2) En el segundo apartado se amplía el estudio a las reacciones del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas de cadena más larga $H_2N(CH)_nNH_2$ ($n \geq 3$). Esto nos permitirá analizar la influencia de los factores estructurales de la amina sobre el compuesto obtenido.

3) En el tercer apartado se presenta un estudio teórico que permitirá analizar las claves en la formación de las diferentes especies obtenidas en la reacción de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas.

En el Capítulo 4 se estudia la reactividad de algunos de los complejos cloro-ciclopentadienil-silil-amido, descritos en el Capítulo 3, frente a diferentes agentes alquilantes. En este mismo capítulo, también se estudia la reactividad de dichos derivados cloruro y alquilo frente a ácidos de Lewis del tipo $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$) y la sal $Li[B(C_6F_5)_4]$.

En el Capítulo 5 se indican las condiciones generales del trabajo de investigación, las técnicas empleadas para la caracterización de los nuevos complejos sintetizados y, finalmente, las descripciones del procedimiento experimental empleado para su preparación.

La Memoria termina con un apartado de Conclusiones generales en el que se recogen las aportaciones más significativas extraídas de los resultados presentados en los capítulos anteriores. También se incluye una selección de espectros de RMN de los complejos preparados, además de un 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:

"Cyclopentadienyl-Silyl-Amido Niobium Complexes Prepared by a Transmetallation Reaction Using $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}')_2\text{Cl}_2]$ ".
M. C. Maestre, V. Taberero, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca. *Organometallics* **2005**, *24*, 5853.

"Synthesis, Characterization and Reactivity of Niobium and Tantalum Complexes Bearing Metal-Nitrogen Bonds. X-Ray Molecular Structure of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\eta\text{-NH}_2\}\text{Cl}_3]$ and the Novel Tetranuclear Niobium Oxo Derivative $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\mu_2\text{-O})\}_4(\text{Cl})_2(\mu_3\text{-O})]$ ".
M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca. *Organometallics* **2007**, *26*, 4243.

"Cyclopentadienyl-Silyl-Amido versus Imido Niobium Complexes. The Role of Additional Amine Functionalities: A Combined Experimental and Theoretical Study".
M. C. Maestre, H. Jacobsen, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca. *Organometallics* **2008**, *27*, 839.

"Synthesis and Thermal Decomposition of Heterobimetallic Titanium-Niobium and Titanium-Tantalum Complexes".

M.C. Maestre, M.E.G. Mosquera, E. Herdtweck, G. Jiménez, T. Cuenca.

XVI FEChem Conference on Organometallic Chemistry; Budapest, Hungary (September 2005).

"Novel Neutral and Cationic Constrained Geometry Niobium Complexes: Synthesis and Reactivity".

M.C. Maestre, G. Jiménez, T. Cuenca.

XXII International Conference on Organometallic Chemistry; Zaragoza, Spain (July 2006).

"Cyclopentadienyl-Silyl-Amido versus Imido Niobium Complexes. The Role of Additional Amino Functionalities".

M.C. Maestre, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca.

XXIII International Conference on Organometallic Chemistry; Rennes, France (July 2008).

"Cyclopentadienyl-Silyl-Amido versus Imido Niobium Complexes. The Role of Additional Amino Functionalities".

M.C. Maestre, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca.

XXVI Reunión del Grupo Especializado en Química Organometálica; Santiago de Compostela, Spain (September 2008).

1.5. BIBLIOGRAFÍA.

[1] G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243.

[2] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.

[3] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.

[4] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.

[5] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

- [6] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
- [7] J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1167.
- [8] W. Kaminsky in *Olefin polymerization catalyzed by metallocenes, Vol. 46* **2002**, pp. 89-159.
- [9] S. J. Park, Y. Y. Han, S. K. Kim, J. S. Lee, H. K. Kim, Y. K. Do, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263.
- [10] L. Luo, T. J. Marks, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 97.
- [11] J. H. Sinfelt, *Accounts Chem. Res.* **1987**, *20*, 134.
- [12] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379.
- [13] L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2659.
- [14] M. Suzuki, H. Furutachi, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 105.
- [15] R. M. Bullock, C. P. Casey, *Accounts Chem. Res.* **1987**, *20*, 167.
- [16] M. J. Chetcuti, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. W. Wilkinson in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 10* Eds. Pergamon: New York, **1994**, pp. 23-84.
- [17] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [18] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12.
- [19] B. G. Ueland, G. C. Lau, R. J. Cava, J. R. O'Brien, P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*.
- [20] A. Sisak, E. Halmos, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1817.
- [21] J. Goux, P. Le Gendre, P. Richard, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3239.
- [22] S. K. Mandal, P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, R. B. Oswald, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594.
- [23] J. R. Hagadorn, M. J. McNevin, G. Wiedenfeld, R. Shoemaker, *Organometallics* **2003**, *22*, 4818.
- [24] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- [25] E. Tzur, A. Ben-Asuly, C. E. Diesendruck, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6422.
- [26] J. P. Morgan, K. Kundu, M. P. Doyle, *Chem. Commun.* **2005**, 3307.
- [27] S. Singh, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2007**, 1360.
- [28] T. G. Gray, A. S. Veige, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9760.

- [29] R. Boca, M. Boca, L. Dlhán, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Papánková, F. Renz, M. Vrbová, R. Werner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3025.
- [30] L. H. Gade, H. Memmler, U. Kauper, A. Schneider, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, C. Galka, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 692.
- [31] C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7410.
- [32] R. C. J. Atkinson, K. Gerry, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, L. J. West, *Organometallics* **2007**, *26*, 316.
- [33] C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
- [34] H. W. Roesky, S. Singh, K. K. M. Yusuff, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3813.
- [35] H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Accounts Chem. Res.* **2004**, *37*, 969.
- [36] D. Coucouvanis, *Accounts Chem. Res.* **1991**, *24*, 1.
- [37] M. T. Olsen, M. Bruschi, L. De Gioia, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12021.
- [38] D. J. Evans, C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268.
- [39] A. Roth, W. Pass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7588.
- [40] S. Köcher, B. Walfort, G. Rheinwald, T. Ruffer, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3213.
- [41] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246.
- [42] S. K. Noh, J. Kim, J. Jung, C. S. Ra, D. H. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 90.
- [43] S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1997**, *35*, 3717.
- [44] S. K. Noh, J. Lee, D.-h. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 53.
- [45] S. K. Noh, M. Lee, D. H. Kum, K. Kim, W. S. Lyoo, D. H. Lee, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 1712.
- [46] S. K. Noh, Y. D. Yang, W. S. Lyoo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2469.
- [47] N. Guo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542.

- [48] B. A. Rodríguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166.
- [49] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4937.
- [50] H. B. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9015.
- [51] L. T. Li, M. V. Metz, H. B. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [52] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.
- [53] P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, B. Nekoueishahraki, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324.
- [54] P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, P. M. V. Sharma, R. B. Oswald, V. Dolle, R. Herbst-Irmer, A. Pal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3346.
- [55] T. Matsugi, T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1264.
- [56] X. H. Yu, Z. L. Xue, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1505.
- [57] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867.
- [58] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74.
- [59] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [60] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [61] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649.
- [62] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [63] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691.
- [64] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411.
- [65] A. R. Lavoie, M. H. Ho, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2003**, 864.
- [66] A. R. Lavoie, R. M. Waymouth, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7147.
- [67] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4669.
- [68] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4674.
- [69] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4681.
- [70] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4684.
- [71] X. C. Zhang, B. Hessen, *Chem. Commun.* **2002**, 2862.
- [72] A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2818.
- [73] X. C. Zhang, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, B. Hessen, *Chem. Commun.* **2005**, 1616.

- [74] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245.
- [75] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789.
- [76] A. J. Ashe, X. G. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 1363.
- [77] S. J. Brown, X. L. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, R. E. V. Spence, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5445.
- [78] J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463.
- [79] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495.
- [80] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, *24*, 2424.
- [81] M. Sudupe, J. Cano, P. Royo, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074.
- [82] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. Burschka, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 702.
- [83] A. Bertuleit, M. Könemann, L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 37.
- [84] V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [85] K. Kunz, G. Erker, S. Doring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181.
- [86] Y. X. Chen, P. F. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958.
- [87] E. Gielens, J. Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 1652.
- [88] J. H. Wang, C. Zheng, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **2003**, *22*, 4839.
- [89] M. H. Lee, J. W. Hwang, Y. Kim, Y. Y. Han, Y. Do, *Organometallics* **2000**, *19*, 5514.
- [90] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836.
- [91] F. Amor, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139.

- [92] J. Gromada, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397.
- [93] P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2944.
- [94] P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10561.
- [95] M. W. Bouwkamp, A. A. Batinas, P. T. Witte, T. Hubregtse, J. Dam, A. Meetsma, J. H. Teuben, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 4071.
- [96] S. Gómez-Ruiz, T. Hoher, S. Prashar, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, *24*, 2061.
- [97] G. Hogarth, P. C. Konidaris, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 149.
- [98] W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357.
- [99] M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5106.
- [100] Y. F. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5284.
- [101] A. K. Hughes, A. J. Kingsley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4139.
- [102] T. F. Wang, C. C. Hwu, C. W. Tsai, Y. S. Wen, *Organometallics* **1998**, *17*, 131.
- [103] T. F. Wang, C. Y. Lai, C. C. Hwu, Y. S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218.
- [104] A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, D. A. Straus, *Organometallics* **1997**, *16*, 2879.
- [105] Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- [106] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169.
- [107] P. J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245.
- [108] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [109] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 447.
- [110] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- [111] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.

- [112] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, *18*, 546.
- [113] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274.
- [114] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [115] L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 3394.
- [116] A. P. Duncan, R. G. Bergman, *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 431.
- [117] A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225.
- [118] R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407.
- [119] F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6201.
- [120] R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2686.
- [121] A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945.
- [122] S. K. Ignatov, N. H. Rees, A. A. Merkoulov, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 296.
- [123] J. Gavenonis, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 31.
- [124] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557.
- [125] J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 903.
- [126] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729.
- [127] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731.
- [128] S. W. Krska, R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11828.
- [129] J. M. McInnes, P. Mountford, *Chem. Commun.* **1998**, 1669.
- [130] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739.
- [131] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 185.
- [132] M. J. Humphries, M. L. H. Green, M. A. Leech, V. C. Gibson, M. Jolly, D. N. Williams, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4044.

- [133] M. L. H. Green, J. T. James, J. F. Saunders, J. Souter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1281.
- [134] A. V. Korolev, A. L. Rheingold, D. S. Williams, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2647.
- [135] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831.
- [136] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 390.
- [137] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711.
- [138] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 669.
- [139] D. J. Arney, M. A. Bruck, S. R. Huber, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3749.
- [140] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1143.
- [141] R. D. Profilet, C. H. Zambrano, P. E. Fanwick, J. J. Nash, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4363.
- [142] K. A. Butakoff, D. A. Lemenovskii, P. Mountford, L. G. Kuzmina, A. V. Churakov, *Polyhedron* **1996**, *15*, 489.
- [143] A. D. Poole, D. N. Williams, A. M. Kenwright, V. C. Gibson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, *Organometallics* **1993**, *12*, 2549.
- [144] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 161.
- [145] A. Antiñolo, M. Fajardo, C. Huertas, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 154.
- [146] A. Schorm, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947.
- [147] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127.
- [148] M. J. Humphries, M. L. H. Green, R. E. Douthwaite, L. H. Rees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555.
- [149] J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1255.
- [150] M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2851.
- [151] N. J. Bailey, J. A. Cooper, H. Gailus, M. L. H. Green, J. T. James, M. A. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3579.
- [152] F. Amor, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, A. Martín, A. I. Pérez, P. Royo, A. V. de Miguel, *Organometallics* **1996**, *15*, 2103.

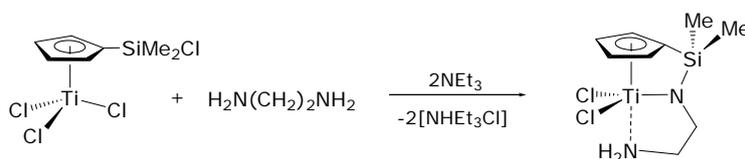
Capítulo 2

Reactividad de complejos $[MCp^RCl_4]$ con $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NRR'\}Cl_2]$

- 2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.
- 2.2. Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ ($M = Nb, Ta$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_3, C_5Me_5$.
 $M = Nb$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_2Cl$) con $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NRR'\}Cl_2]$ ($R = R' = H, Me$; $R = H, R' = Me$). Estudio preparativo.
- 2.3. Determinación del proceso de transformación de los complejos heterobimetálicos Ti/M ($M = Nb, Ta$).
- 2.4. Caracterización espectroscópica de las especies **1-5** por Resonancia Magnética Nuclear.
- 2.5. Bibliografía

2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.

En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo numerosos estudios para conocer y comparar la reactividad de los enlaces Ti-Cl y Si-Cl presentes en el complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$,^[1] preparado y caracterizado previamente también en nuestro grupo. Como resultado de dichos estudios se ha observado que la reactividad que presentan el enlace Si-Cl y uno de los enlaces Ti-Cl, en sus reacciones con agentes alquilantes o protónicos es muy similar, siendo imposible diferenciar, en la mayoría de los casos, la selectividad entre ambos. Un ejemplo de este comportamiento es la reacción del complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ con $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ que da lugar a la formación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$,^[2] como consecuencia de la aminólisis simultánea de los enlaces Si-Cl y Ti-Cl (**Esquema 2.1.**).

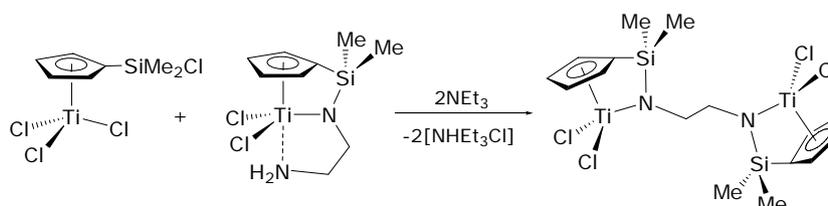


Esquema 2.1. Formación del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$.

La presencia del grupo amino en el compuesto $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ nos llevó a pensar en la utilización del mismo como si de una amina primaria se tratara, en la que los átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno pudieran generar reacciones de aminólisis.

En este sentido, en nuestro grupo de investigación se ha preparado el complejo dinuclear de titanio, de fórmula $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]_2$,^[2] que presenta dos fragmentos organometálicos idénticos conectados a través de los átomos de

nitrógeno amido, mediante una cadena de etileno. Dicho complejo se sintetizó mediante la reacción de [Ti{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NH₂}Cl₂] con [Ti(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₃], en presencia de dos equivalentes de trietilamina, para capturar el cloruro de hidrógeno generado como consecuencia de la aminólisis de un enlace Ti-Cl y del enlace Si-Cl de este último complejo, con doble desprotonación del grupo amino NH₂ (**Esquema 2.2**).



Esquema 2.2. Formación del complejo dinuclear [Ti{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NH}Cl]₂.

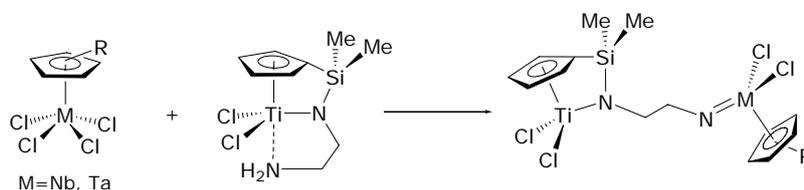
El mismo resultado se obtiene en la reacción directa del complejo [Ti(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₃] con etilendiamina en proporción 2(Ti) : 1(diamina).

Este comportamiento nos permitió comprobar que los protones del grupo amino en el complejo [Ti{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NH₂}Cl₂] muestran cierto carácter ácido de Brønsted y son activos en procesos de aminólisis. A la vista de dicha propiedad, decidimos aplicar la misma estrategia sintética empleada en la preparación del complejo [Ti{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NH}Cl]₂, para la formación de complejos heterodinucleares. La idea original era enfrentar el derivado mononuclear [Ti{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NH₂}Cl₂] a distintos compuestos organometálicos halogenados, con el propósito de obtener, vía aminólisis de enlaces M-Cl, complejos heterodinucleares y estudiar posteriormente su capacidad catalítica. Se partió de la idea de que dos metales diferentes suficientemente próximos en una misma molécula presentan un comportamiento

catalítico diferenciado al de los correspondientes complejos mononucleares, debido a la posible existencia de efectos cooperativos^[3-9] entre ambos centros metálicos.

Por otro lado, uno de los métodos más eficaces, descritos hasta la fecha, para la obtención de derivados amido e imido de los metales del grupo 5 es la reacción de derivados organometálicos halogenados con aminas.^[10-12]

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se planteó el diseño de una nueva estrategia sintética para preparar compuestos heterodinucleares de titanio con metales del grupo 5, concretamente de niobio y tántalo, para lo cual se planteó la reacción del complejo $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ con diferentes derivados monociclopentadienilo de metales del grupo 5. En dichos complejos el átomo de titanio presentaría un ligando *ansa*-ciclopentadienil-silil-amido y el metal del grupo 5 un grupo imido (**Esquema 2.3.**), lo que nos permitiría tener, en la misma molécula, dos centros metálicos potencialmente activos en catálisis con entornos de coordinación y propiedades electrónicas notablemente diferentes.



Esquema 2.3. Posible método de formación de complejos heterodinucleares Ti-Nb y Ti-Ta.

Complejos metálicos que contienen ligandos amido e imido de metales de los grupos 4^[13-15] y 5^[16-24] constituyen un área de investigación de máxima actualidad debido al papel que desempeñan dichas especies en numerosas reacciones catalíticas y

estequiométricas de gran interés en síntesis orgánica, donde estos ligandos pueden actuar bien como ligandos auxiliares^[25-28] o como centros adicionales de reactividad^[29-32] en la molécula.

Con el propósito de alcanzar este objetivo se han realizado las reacciones de derivados monociclopentadienilo de niobio y tántalo $[MCp^RCl_4]$, que contienen diferentes sustituyentes en el anillo ciclopentadienilo, con los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_{2-\kappa}-N(CH_2)_{2-\kappa}-NRR'\}Cl_2]$ ($R = R' = H$ ^[2], Me ^[33]; $R = H$, $R' = Me$ ^[34]), de modo que:

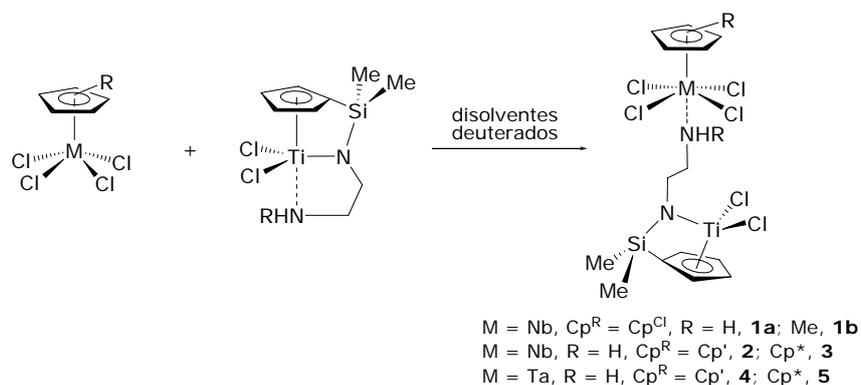
1) Se ha estudiado la influencia tanto de la naturaleza del metal del grupo 5, Nb o Ta, como de la naturaleza del sustituyente del anillo ciclopentadienilo, C_5Me_5 (Cp^*), $C_5H_4SiMe_3$ (Cp') o $C_5H_4SiMe_2Cl$ (Cp^{Cl}), del derivado del metal del grupo 5, en el comportamiento de la reacción.

2) La reacción se ha realizado, inicialmente, con el grupo "NH₂" en el complejo de titanio. Sin embargo, con el fin de esclarecer el camino de reacción a través del cual progresan estas reacciones también se han realizado reacciones con otros sustituyentes en el átomo de nitrógeno del grupo amino.

A continuación se describen los resultados obtenidos en estos estudios.

2.2. Reactividad de $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{Me}_5$. $\text{M} = \text{Nb}$; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$) con $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NRR}'\}\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$). Estudio preparativo.

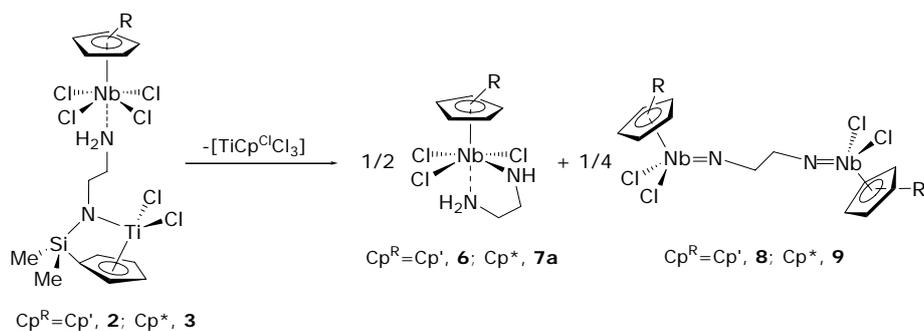
Las reacciones de los complejos de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) con los derivados monociclopentadienilo de niobio y tántalo de fórmula general $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ (Cp'), C_5Me_5 (Cp^*). $\text{M} = \text{Nb}$; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (Cp^{Cl})^[35-39] se llevaron a cabo, en una primera fase del estudio, a escala de tubo de RMN, empleando tubos valvulados para evitar posibles procesos de hidrólisis, y en disolventes deuterados. Esto nos permitió seguir la evolución de dichas reacciones por espectroscopia de RMN y observar los productos generados en éstas. Así, la reacción de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) con la cantidad equimolar de $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$, a temperatura ambiente, da lugar a la formación de los derivados heterobimetálicos $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NHR}\}\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Cl}}$, $\text{R} = \text{H}$, **1a**; $\text{R} = \text{Me}$, **1b**; $\text{M} = \text{Nb}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$, **2**, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, **3**; $\text{M} = \text{Ta}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$, **4**; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, **5**), por coordinación del nitrógeno amino, inicialmente enlazado al átomo de titanio en los compuestos $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_2]$, al metal del grupo 5 en posición *trans* al anillo ciclopentadienilo^[40,41] (*Esquema 2.4*).



Esquema 2.4. Formación de los complejos heterobimetálicos Ti/Nb y Ti/Ta.

A pesar de que estas especies se forman cuantitativamente, según se aprecia por RMN, su inestabilidad térmica y sensibilidad a sufrir procesos de hidrólisis impidió que pudieran ser aisladas y sólo han sido caracterizadas espectroscópicamente. Las especies **1-5**, inicialmente formadas, evolucionan en disolución dando lugar a una serie de productos finales cuya naturaleza depende, como se analizará a continuación, del metal del grupo 5 y del ligando ciclopentadienilo enlazado al mismo. La presencia o ausencia de un enlace Si-Cl en alguno de los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo va a ejercer una influencia importante en el proceso observado.

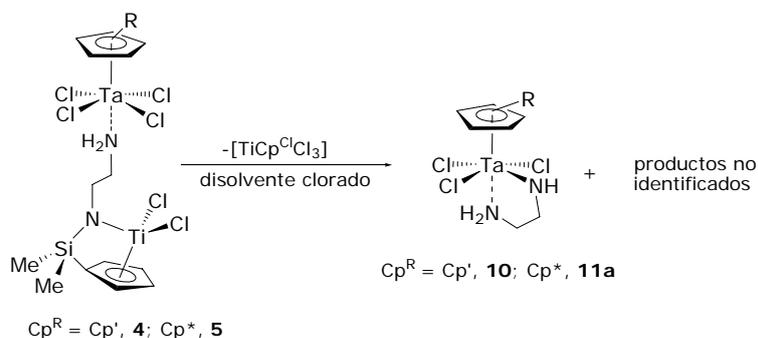
Cuando los derivados de niobio **2** y **3**, en los que no hay enlace Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo, se dejan en disolución de $CDCl_3$ o C_6D_6 a temperatura ambiente, evolucionan limpiamente hacia la formación de una mezcla de tres componentes entre los que se identifica un único complejo de titanio, el derivado $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3]$, y dos nuevos complejos de niobio, el derivado mononuclear amido-amino $[NbCp^RCl_3\{NH(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}]$ ($Cp^R = Cp', \mathbf{6}; Cp^*, \mathbf{7a}$) y el complejo dinuclear μ -bis-imido $[\{NbCp^RCl_2\}_2(\mu-\{N(CH_2)_2N\})]$ ($Cp^R = Cp', \mathbf{8}; Cp^*, \mathbf{9}$) en proporción 0.5(amido-amino):0.25(μ -bis-imido) respecto al complejo de titanio (**Esquema 2.5**).



Esquema 2.5. Productos obtenidos de la transformación de **2** y **3**.

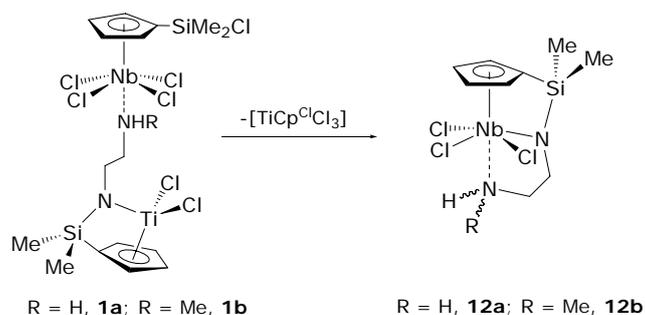
Los derivados análogos de tántalo **4** y **5** son compuestos comparativamente más estables respecto a los complejos de niobio **2** y **3**, lo que se puede atribuir a la menor acidez de Lewis del átomo de tántalo. De hecho, aunque **4** evoluciona en disolución a temperatura ambiente, el complejo **5** se mantiene inalterado durante largos periodos de tiempo y sólo se transforma por tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 50 °C.

La diferente estabilidad térmica que presentan entre sí los complejos **4** y **5** puede atribuirse a la diferencia en la acidez del átomo de tántalo debido a la mayor capacidad electrodonadora del ligando pentametilciclopentadienilo frente al trimetilsililciclopentadienilo. Para ambos complejos el proceso de transformación en disolventes clorados conduce a una mezcla de compuestos. Entre ellos se identifica el derivado de titanio $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ y otros compuestos, entre los que se puede aislar y caracterizar el derivado mononuclear amido-amino de tántalo $[\text{TaCp}^{\text{R}}\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{-NH}_2\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$, **10**; Cp^* , **11a**) junto a una mezcla de productos no identificados (**Esquema 2.6.**). En ningún caso se observó la formación de derivados dinucleares μ -bis-imido análogos a los formados en el caso de niobio.



Esquema 2.6. Evolución de los complejos **4** y **5** en disolventes clorados.

Al igual que sucede en el caso de los complejos **2-5**, los compuestos **1a** y **1b**, que contienen el enlace Si-Cl como sustituyente en el anillo ciclopentadienilo, se transforman limpiamente en disolución ($CDCl_3$ o C_6D_6), a temperatura ambiente. Sin embargo, el resultado obtenido es significativamente diferente al comentado en los casos anteriores. Estos compuestos evolucionan para dar una mezcla equimolar de $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ y el complejo ciclopentadienil-silil-amido de niobio $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NHR\}Cl_3]$ ($R = H$, **12a**, Me , **12b**) (**Esquema 2.7.**) siendo ahora, este tipo de derivado de niobio, el único formado en la reacción. Hay que destacar que los derivados **12a** y **12b** son los primeros ejemplos descritos de complejos ciclopentadienil-silil-amido de niobio con estructura forzada térmicamente estables, en ausencia de un ligando imido en la esfera de coordinación del metal.^[42]



Esquema 2.7. Evolución de los complejos **1a** y **1b** en disolución.

La formación de **12a** y **12b**, a partir de los complejos heterobimetalicos **1a** y **1b**, implica la transferencia del fragmento "N(CH₂)₂NHR" desde titanio hacia niobio y de dos átomos de cloro desde niobio hacia titanio. El resultado obtenido difiere respecto al que se consigue a partir de las especies **2-5**, debido fundamentalmente a la presencia de un punto reactivo adicional, el enlace Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.

Una vez estudiadas estas reacciones espectroscópicamente y analizados los diferentes tipos de complejos que se forman en las mismas, se intentó aislar dichos complejos realizando las reacciones a escala preparativa. Aún cuando el complejo **5** es térmicamente estable en disolución, a temperatura ambiente, no fue posible obtener una muestra analíticamente pura del mismo, a pesar de los numerosos intentos realizados, obteniéndose en todos los casos mezclas intratables de productos de hidrólisis, proceso que se ve favorecido por la presencia de amina en el medio. Los complejos **6-12** formados a partir de los procesos de transformación de los derivados heterobimetalicos **1-5** se han aislado como sustancias analíticamente puras, debido a su diferente solubilidad en los disolventes orgánicos comúnmente utilizados, aunque el rendimiento con el que se consiguen por esta ruta sintética es muy bajo. En el *Capítulo 3* se describen estrategias sintéticas alternativas, más

sencillas, directas y eficaces para la preparación de estos compuestos, con la excepción del derivado μ -bis-imido [$\{\text{NbCp}^*\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-}\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\})$] (**9**), que no se ha podido sintetizar por otro método alternativo. Por ello, la caracterización estructural de estos compuestos se discutirá en el *Capítulo 3*, junto con el resto de los productos descritos en el mismo.

2.3. Determinación del proceso de transformación de los complejos heterobimetálicos Ti/M (M = Nb, Ta).

En este apartado se tratará de esclarecer qué camino de reacción es posible proponer para explicar los procesos de transformación de los derivados heterobimetálicos Ti/M (M = Nb, Ta) y poder justificar el tipo de complejo formado en cada caso. Los dos posibles caminos que se pueden postular para las reacciones de transformación de los complejos **1-5** son:

- A.** Procesos de aminólisis de enlaces M-Cl (M = Nb, Ta), y en su caso Si-Cl, con la consiguiente ruptura de los enlaces Si-N y Ti-N, por el HCl generado en el primer paso del proceso.
- B.** Intercambio directo de ligandos entre titanio y el metal del grupo 5. Se trataría de la transferencia de dos átomos de cloro del metal del grupo 5 a titanio y del fragmento diamina de éste último a niobio o tántalo.

Se ha abordado por separado el estudio de las reacciones de transformación de los complejos heterobimetálicos **1a** y **1b** del resto de derivados **2-5**. Como ya se ha indicado, la presencia del grupo SiMe₂Cl en el anillo ciclopentadienilo, en los primeros, tiene una marcada influencia en su reactividad, lo que se traduce en la obtención de compuestos de una naturaleza notablemente diferente a

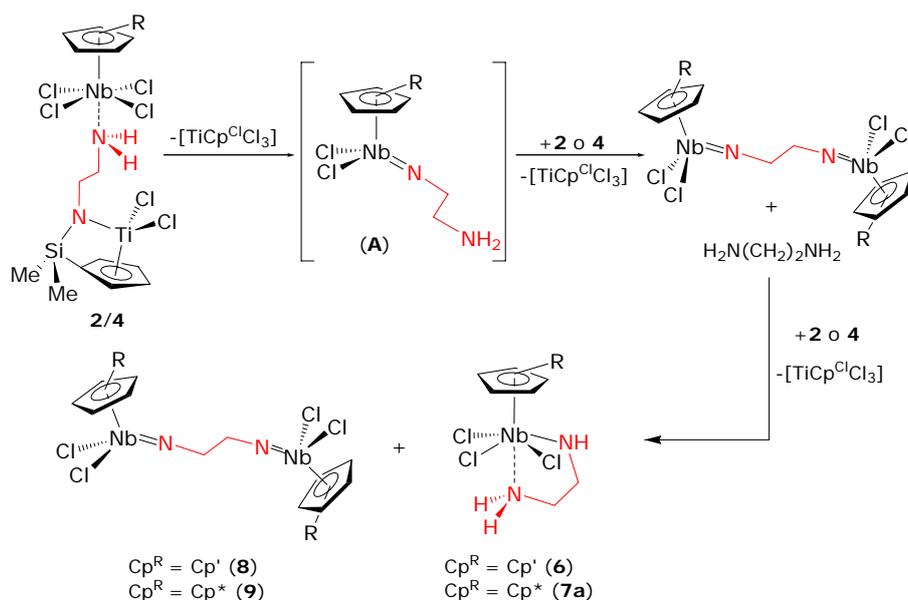
la de los obtenidos a partir de los complejos heterodinucleares en los que el metal del grupo 5 presenta los ligandos Cp* y Cp'.

2.3.1. Compuestos que no presentan enlace Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.

De los resultados obtenidos se deduce que la formación de los productos de evolución a partir de los complejos heterobimetálicos **2-5** conlleva un proceso de redistribución de protones durante dicha transformación. La obtención de los complejos amido-amino y μ -bis-imido puente tiene lugar por la ganancia y pérdida, respectivamente, de uno y dos protones del fragmento inicial "NH₂(CH₂)₂N", lo que conduce a pensar que tales procesos progresan a través de reacciones de aminólisis de enlaces M-Cl.

Además, la proporción en la que se forman los complejos finales de niobio, 0.5(amido-amino):0.25(bis-imido), respecto al compuesto de titanio formado [Ti(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₃] es coherente con esta propuesta.

En el **Esquema 2.8.** se representa una secuencia posible de procesos que explicaría la formación de los compuestos amido-amino y μ -bis-imido de niobio a partir de la transformación de los complejos heterodinucleares Ti/Nb.



Esquema 2.8. Posible proceso de transformación de **2/4** en disolución.

La reacción se iniciaría con la aminólisis de dos enlaces Nb-Cl en las especies **2/4** y la formación del doble enlace Nb=N. Posteriormente, se produciría la ruptura de los enlaces Ti-N y Si-N, presentes en el fragmento de titanio, por acción del cloruro de hidrógeno generado en el primer paso, formándose una especie intermedia imido (**A**) y liberándose $[TiCp^ClCl_3]$. Tal como veremos en el siguiente capítulo, en este tipo de derivados el extremo amina, NH_2 , no se puede coordinar intramolecularmente a niobio por cuestiones estéricas. Sin embargo, este extremo amina presenta una elevada reactividad, por lo que frente a una segunda molécula del producto heterodinuclear inicial **2/4**, se coordinaría de inmediato a niobio, desplazando al fragmento $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2NH_2\}Cl_2]$. Un nuevo proceso de aminólisis de dos enlaces Nb-Cl daría lugar al complejo μ -bis-imido **8/9**, al mismo tiempo que se liberarían dos moléculas de HCl, que por protonólisis de los enlaces Ti-N y Si-N del complejo $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2NH_2\}Cl_2]$, liberado anteriormente, generaría una molécula de etilendiamina.

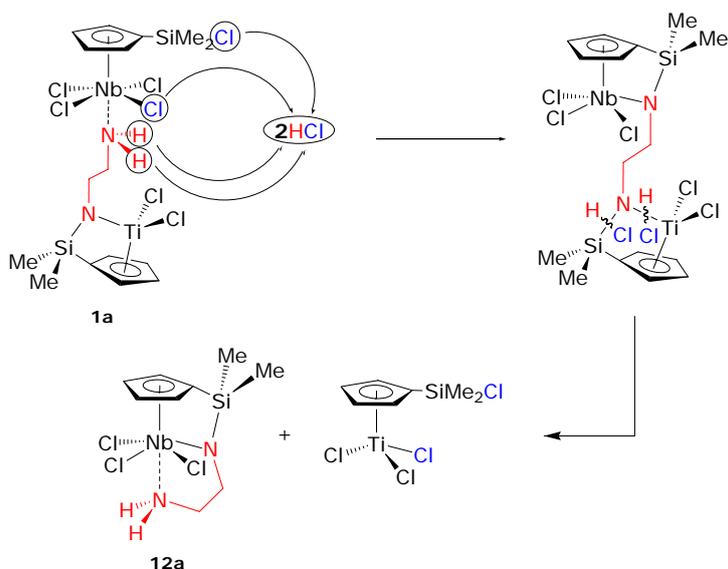
Ahora, la etilenodiamina generada reaccionaría con parte del compuesto heterodinuclear **2/4**, produciendo de nuevo el desplazamiento del fragmento $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$. La aminólisis de uno de los enlaces M-Cl, seguida de la coordinación intramolecular del otro extremo amina da lugar a la formación de los complejos **6** y **7a**.

Para los complejos heterodinucleares Ti/Ta, aunque la transformación no es tan clara, la formación de los derivados amido-amino análogos a los obtenidos en el caso de niobio, sugiere que el proceso que tiene lugar debe ser similar.

2.3.2. Compuestos que presentan enlace Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.

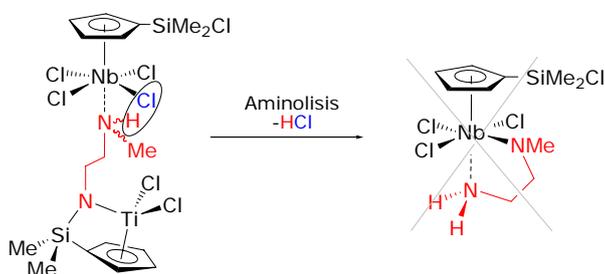
Cuando se analiza el resultado final de la transformación de los derivados heterodinucleares de Ti/Nb, **1a** y **1b**, se observan claras diferencias con los resultados analizados en el apartado anterior.

Inicialmente, la formación del complejo **12a** por evolución del compuesto **1a** podría ser explicada suponiendo un proceso de aminólisis, aunque no ocurre lo mismo cuando se trata de justificar la formación de **12b** a partir del complejo **1b**. Así, la formación del complejo **12a** se puede justificar como consecuencia de la aminólisis de los enlaces Nb-Cl y Si-Cl, lo que supondría la formación de un complejo ciclopentadienil-silil-amido de niobio, y consecuentemente la ruptura de los enlaces Ti-N y Si-N, presentes en el fragmento de titanio, por acción del cloruro de hidrógeno generado en el primer paso (*Esquema 2.9*).



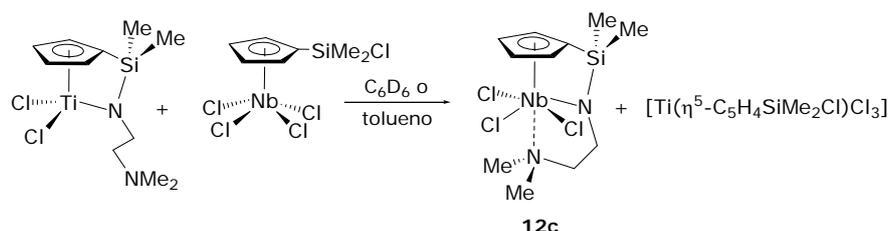
Esquema 2.9. Proceso de aminólisis.

Sin embargo, este mismo esquema de reacción no es adecuado para explicar la formación regioespecífica de **12b** a partir de **1b**, ya que si la reacción transcurriese a través de un proceso de aminólisis se formaría inicialmente un enlace Nb-NMe, que de algún modo debería de permanecer en alguno de los productos finales (**Esquema 2.10**). Sin embargo, especies de niobio que contengan dicho grupo no se observan en ningún momento.



Esquema 2.10. Posible proceso de aminólisis de **1b**.

Para que este tipo de transformación pueda transcurrir a través de un proceso de aminólisis es imprescindible la presencia de átomos de hidrógeno en el nitrógeno amínico. Por ello, para corroborar o descartar este proceso, se realizó la reacción del derivado de niobio $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con el complejo monociclopentadienil-silil-amido de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$.^[33] De este modo, la sustitución de átomos de hidrógeno por grupos metilo en el átomo de nitrógeno del ligando amino debería impedir que tal transformación tuviese lugar, de progresar ésta mediante aminólisis. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, tanto a nivel de tubo de RMN como a nivel preparativo. En ambos casos, el resultado final fue la formación, de manera inmediata y regioespecífica, del compuesto ciclopentadienil-silil-amido de niobio, $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_3]$ (**12c**) junto con el derivado de titanio $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ (*Esquema 2.11.*). Como puede observarse, los productos finales de esta reacción son de la misma naturaleza que cuando la reacción se lleva a cabo con $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_2]$ (R = H, Me).



Esquema 2.11. Reacción de formación de 12c.

A pesar de que en este caso el intermedio aducto dinuclear no se observa espectroscópicamente, la formación del derivado **12c**, análogo a los compuestos **12a-b**, sugiere que el proceso no transcurre a través de aminólisis de enlaces Nb-Cl y Si-Cl, al no existir en la molécula ningún átomo de hidrógeno enlazado al átomo de nitrógeno con carácter protónico, por lo que se propone que la

reacción transcurre a través de un intercambio directo de ligandos o transmetalación.

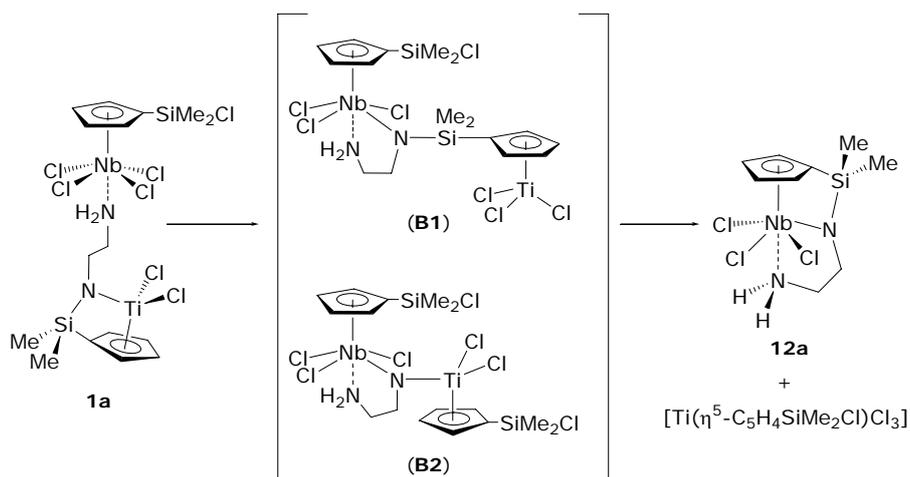
Dentro de esta posibilidad, el intercambio de ligandos puede darse mediante un proceso concertado en una sola etapa o un proceso secuencial en varias etapas. Con el propósito de comprender mejor el proceso, la transformación de **1a** en **12a** se estudió de forma más detallada por espectroscopia de RMN de ¹H durante un periodo de tiempo, a temperatura ambiente. Transcurridas unas horas de reacción, el análisis espectroscópico revela que, junto con las señales correspondientes al producto de partida y a los productos finales, se observa un nuevo conjunto de señales correspondientes a un intermedio de reacción.^a

A pesar de que la naturaleza de este intermedio no puede ser establecida de forma inequívoca a partir de los estudios espectroscópicos, los datos de RMN de la especie intermedia aportan información interesante para poder entender el camino que sigue el proceso. El dato más relevante es la señal ancha observada a 5.20 ppm correspondiente a los dos protones del grupo amino lo que indica que dicho grupo amino permanece inalterado y, a tenor de su desplazamiento químico, coordinado al átomo de niobio a lo largo del proceso.

^aRMN-¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C) del intermedio de reacción: δ 0.71, 0.88 (s, 2x6H, SiMe₂); 3.36, 4.30 (m, 2x2H, CH₂); 5.20 (s.a., 2H, NH₂); 6.67, 6.82, 7.26, 7.40 (m, 4x2H, C₅H₄).

Por otro lado, esta observación concuerda bastante bien con los resultados obtenidos en las reacciones del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con diaminas orgánicas, que se describen en el próximo capítulo, donde se comprueba que la presencia de un extremo amino coordinado a niobio es imprescindible para la formación del derivado ciclopentadienil-silil-amido frente a la opción termodinámicamente más favorable que es la formación de un derivado imido, $\text{Nb}=\text{N}$.^[42,43]

Si tenemos en cuenta la coordinación del extremo amino (NH_2) al átomo de niobio, la longitud de la cadena imposibilitaría la aproximación del fragmento de titanio al enlace Si-Cl, condición necesaria para que se pudiese producir el intercambio de este grupo. Luego el proceso presumiblemente implica, en un primer paso, el intercambio de un átomo de cloro unido a niobio por un grupo amido, Nb-N-X ($X = \text{Ti}$ o Si). Este intercambio podría producirse mediante un proceso de transmetalación intramolecular, lo que preferentemente daría lugar al intermedio silil-amido^[44] (**B1**) o alternativamente, a través de una reacción de deshalosililación lo que conduciría al intermedio imido puente^[45] (**B2**). En cualquier caso, ambos intermedios evolucionarían para convertirse en el producto final a través de la cloración de los enlaces Si-N o Ti-N, respectivamente, por reacción con el enlace Si-Cl^[42,46,47] (*Esquema 2.12.*). Proponemos, por tanto, que este proceso de intercambio de ligandos ha de ser secuencial.



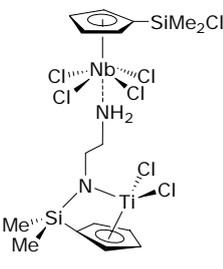
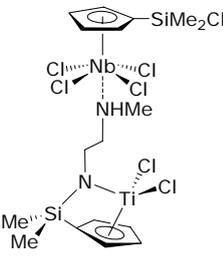
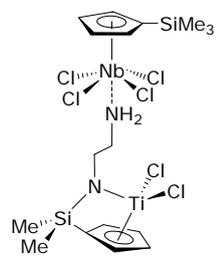
Esquema 2.12. Posibles caminos de reacción en la formación de **12a** a partir de **1a**.

De los resultados comentados se deduce que, el patrón de evolución para los complejos heterodinucleares Ti/M (M=Nb, Ta) depende fundamentalmente tanto del metal del grupo 5 como de la naturaleza de los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo, en particular, de la existencia o no de enlaces Si-Cl en éstos.

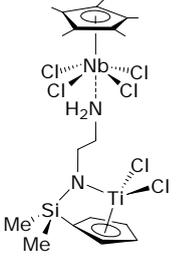
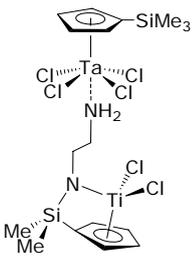
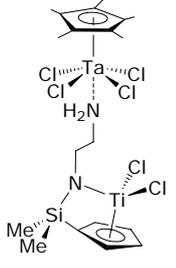
2.4. Caracterización espectroscópica de las especies 1-5 por Resonancia Magnética Nuclear.

En este apartado sólo se va a discutir la caracterización estructural de los complejos heterobimetálicos, mientras que la del resto de especies se tratará en el siguiente capítulo. La caracterización estructural de los complejos **1-5** se ha realizado por espectroscopia de RMN de 1H y, en los casos en los que ha sido posible, también por RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 2.1**). Dada su inestabilidad a temperatura ambiente, estas especies no se pudieron aislar y por consiguiente, caracterizar por análisis elemental de C, H y N.

Tabla 2.1. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$ de los complejos **1a**, **1b**, **2** y **3** en C_6D_6 y **4** y **5** en CDCl_3 .

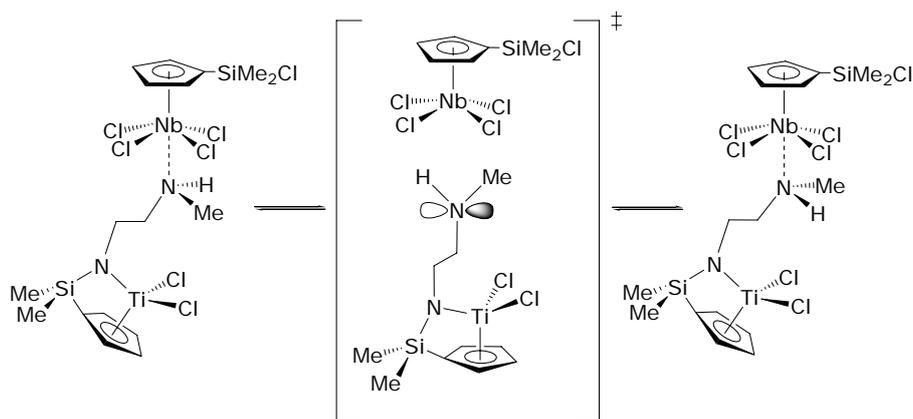
Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p>1a</p>	SiMe_2N	0.16 (s, 6H)	-2.6
	SiMe_2Cl	0.75 (s, 6H)	2.7
	CH_2NH_2	3.48 (m, 2H)	47.7
	TiNCH_2	4.05 (t, 2H, $^3J =$ 5.7 Hz)	57.9
	NH_2	5.16 (s.a., 2H)	
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{SiN-Cipso}$		109.3
 <p>1b</p>	SiMe_2N	0.79 (s, 6H)	-2.6
	SiMe_2Cl	0.92 (s, 6H)	2.8
	NHMe	2.96 (s.a., 3H)	58.4
	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$	3.15, 3.26 (m.a., 2x2H)	45.3, 70.8
	NHMe	5.27 (s.a., 1H)	
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{SiN-Cipso}$		109.2
 <p>2</p>	SiMe_2N	0.18 (s, 6H)	-2.6
	SiMe_3	0.25 (s, 9H)	-0.1
	CH_2NH_2	3.54 (m, 2H)	47.5
	TiNCH_2	4.10 (t, 2H, $^3J =$ 5.8 Hz)	58.0
	NH_2	5.19 (s.a., 2H)	
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{SiN-Cipso}$		109.3
	C_5H_4	6.10, 6.35, 6.63, 6.84 (m, 4x2H)	124.3, 126.4, 132.0, 132.4, 135.1

Continuación **Tabla 2.1.**

 <p style="text-align: center;">3</p>	<p>SiMe₂N C₅Me₅ CH₂NH₂ TiNCH₂ NH₂ C₅H₄</p>	<p>0.20 (s, 6H) 2.05 (s, 15H) 3.55 (m, 2H) 4.11 (t, 2H, ³J = 5.7 Hz) 4.96 (s.a., 2H) 6.11, 6.35 (m, 2x2H)</p>	
 <p style="text-align: center;">4</p>	<p>SiMe₃ SiMe₂N CH₂NH₂ TiNCH₂ NH₂ C₅H₄-Cipso C₅H₄</p>	<p>0.36 (s, 9H) 0.57 (s, 6H) 3.59 (m, 2H) 4.56 (t, 2H, ³J = 5.7 Hz) 4.83 (s.a., 2H) 6.57, 6.79 (m, 2x2H) 7.03 (m, 4H)</p>	<p>0.1 -2.3 46.8 58.5 109.6 124.4, 126.8, 128.5, 128.7, 137.9</p>
 <p style="text-align: center;">5</p>	<p>SiMe₂N C₅Me₅ CH₂NH₂ TiNCH₂ NH₂ C₅H₄SiN-Cipso C₅H₄ C₅Me₅</p>	<p>0.58 (s, 6H) 2.56 (s, 15H) 3.54 (m, 2H) 4.56 (t, 2H, ³J = 6.0 Hz) 4.61 (s.a., 2H) 6.57, 7.01 (m, 2x2H)</p>	<p>-2.1 13.2 46.5 58.8 109.4 124.3, 126.7 132.9</p>

El comportamiento espectroscópico de los derivados heterobimetálicos corresponde a especies con una simetría C_s , lo que está de acuerdo con las estructuras propuestas. Además, todos los complejos heterobimetálicos descritos en este capítulo presentan una serie de características espectroscópicas comunes, como consecuencia de la presencia, en todos ellos, del fragmento organometálico “[Ti{ η^5 -C₅H₄SiMe_{2- κ} -N(CH₂)₂NHR}Cl₂]” en su estructura.

El espectro de RMN de ¹H de este fragmento se caracteriza por la presencia de una única señal para los protones de los dos grupos metilo unidos al átomo de silicio, dos multipletes correspondientes a un sistema de espín AA'BB' para los protones del anillo ciclopentadienilo y otro sistema AA'BB'KK' (NHR = NH₂) o AA'BB'K (NHR = NHMe) para los protones de los grupos metileno y amino de la cadena hidrocarbonada. Una característica notable de los espectros es el desplazamiento de los protones del grupo amino a campo significativamente más bajo que el encontrado para la amina libre ($\delta \approx 1.00$ -1.50) e incluso para los compuestos de partida [Ti{ η^5 -C₅H₄SiMe_{2- κ} -N(CH₂)_{2- κ} -NHR}Cl₂] (R = H, δ 4.30; R = Me, δ 3.94),^[2,34] lo que indica que el grupo amino se encuentra fuertemente coordinado al átomo metálico del grupo 5. Sin embargo, para poder explicar la simetría C_s que muestra el complejo **1b** en disolución, es necesario suponer que el grupo amino se debe encontrar coordinándose/descoordinándose, de manera que se pueda producir la inversión de la configuración del átomo de nitrógeno amino, lo que se traduce en la aparición de un plano de simetría promedio (*Esquema 2.13.*). Si este proceso no se diera, el átomo de nitrógeno sería un centro estereogénico lo que haría que el compuesto fuese quiral, y por tanto, el comportamiento espectroscópico sería diferente al observado experimentalmente.



Esquema 2.13. Equilibrio entre las especies coordinada y descoordinada para **1b**.

En los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ se observa una señal para los átomos de carbono de los grupos metilo del ligando "SiMe₂N" y tres señales para los átomos de carbono del anillo: una para el *Cipso* (directamente unido al átomo de silicio), otra para los dos carbonos más cercanos al átomo de silicio y otra, para los dos átomos de carbono más alejados. Es importante destacar el desplazamiento a campo alto de la señal correspondiente al carbono *ipso* del anillo con respecto al resto de carbonos del mismo, cuyo valor δ 109, es similar al encontrado en el producto de partida $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NHR\}Cl_2]$ (110.2 y 111.2 para los complejos con NHR = NH₂ y NHR = NHMe, respectivamente), lo que confirma que en los compuestos heterobimetálicos se mantiene la disposición ciclopentadienil-silil-amido alrededor del átomo de titanio.

Además de las características generales comentadas, en los espectros de RMN de 1H y de $^{13}C\{^1H\}$ aparecen las señales propias del anillo ciclopentadienilo unido al metal del grupo 5. En el caso de los complejos **1a**, **1b**, **2** y **4**, los espectros de RMN de 1H presentan dos multipletes, que corresponden al sistema de espín AA'BB' característico de los protones del anillo cuando éste se encuentra monosustituido, junto con un singlete asignable a los protones de los

grupos metilo unidos a silicio. Por otro lado, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra tres señales para los átomos de carbono del anillo y una única señal para los grupos metilo unidos a silicio.

Los complejos **3** y **5**, que contienen el anillo pentametilciclopentadienilo, presentan en el espectro de RMN de ^1H , un único singlete en torno a 2.00-2.60 ppm, que integra para 15 protones, correspondiente a los grupos metilo y en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos resonancias alrededor de 13.0 ppm (C_5Me_5) y 133 ppm (C_5Me_5).

Como ya hemos indicado anteriormente, las señales para los protones del grupo amino aparecen a campo bajo con respecto a la resonancia encontrada para el mismo en el complejo de partida, pero además hay que destacar que esta diferencia de desplazamiento es más acentuada en el caso de los complejos de niobio, **1a**, **2** y **3**, que en los de tántalo, **4** y **5**, indicando la fuerte coordinación del grupo NH_2 al centro metálico.

Todos los complejos de niobio y tántalo descritos en este capítulo constituyen tipos de derivados no descritos previamente en la bibliografía, aunque por este procedimiento se obtienen con rendimientos muy bajos. Por ello, decidimos estudiar métodos de síntesis más directos, que son los que se recogen y discuten en el siguiente capítulo.

2.5. Bibliografía.

- [1] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.
- [2] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.
- [3] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4937.
- [4] S. K. Kim, H. K. Kim, M. H. Lee, S. W. Yoon, Y. G. Han, S. Park, J. Lee, Y. K. Do, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 537.
- [5] G. P. Abramo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13966.
- [6] N. Guo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542.
- [7] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788.
- [8] H. B. Li, L. T. Li, D. J. Schwartz, M. V. Metz, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14756.
- [9] L. T. Li, M. V. Metz, H. B. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [10] M. L. H. Green, J. T. James, J. F. Saunders, J. Souter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1281.
- [11] A. V. Korolev, A. L. Rheingold, D. S. Williams, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2647.
- [12] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127.
- [13] H. M. Hoyt, R. G. Bergman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5580.
- [14] P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15005.
- [15] A. Baunemann, Y. Kim, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2006**, 121.
- [16] S. K. Ignatov, N. H. Rees, A. A. Merkoulov, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 296.
- [17] A. Garcés, Y. Pérez, S. Gómez-Ruiz, M. Fajardo, A. Antiñolo, A. Otero, C. López-Mardomingo, P. Gómez-Sal, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3652.
- [18] J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. De la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3602.

- [19] A. Antiñolo, I. Dorado, M. Fajardo, A. Garcés, M. M. Kubicki, C. López-Mardomingo, A. Otero, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1361.
- [20] A. Antiñolo, M. Fajardo, A. Otero, S. Prashar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 17.
- [21] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, J. Ramos, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2008**, *27*, 1417.
- [22] A. Baunemann, D. Bekermann, T. B. Thiede, H. Parala, M. Winter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2008**, 3715.
- [23] L. Postigo, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1305.
- [24] A. Schorm, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947.
- [25] F. Blanc, C. Coperet, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6201.
- [26] J. Dewith, A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1493.
- [27] C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 131.
- [28] R. R. Schrock, R. T. Depue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423.
- [29] J. M. McInnes, A. J. Blake, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3623.
- [30] S. W. Krska, R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11828.
- [31] J. M. McInnes, P. Mountford, *Chem. Commun.* **1998**, 1669.
- [32] J. L. Polse, A. W. Kaplan, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6316.
- [33] J. Okuda, K. E. duPlooy, W. Massa, H. C. Kang, U. Rose, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 275.
- [34] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- [35] A. M. Andreu, F. A. Jalon, A. Otero, P. Royo, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 953.
- [36] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.
- [37] J. de la Mata, R. Fandos, M. Gómez, P. Gómez-Sal, S. Martínez-Carrera, P. Royo, *Organometallics* **1990**, *9*, 2846.

- [38] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1988**, *7*, 2266.
- [39] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144.
- [40] M. V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1995**, *14*, 1901.
- [41] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509.
- [42] W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357.
- [43] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274.
- [44] P. Braunstein, X. Morise, M. Benard, M. M. Rohmer, R. Welter, *Chem. Commun.* **2003**, 610.
- [45] V. C. Gibson, D. N. Williams, W. Clegg, D. C. R. Hockless, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1819.
- [46] C. L. Boyd, T. Toupance, B. R. Tyrrell, B. D. Ward, C. R. Wilson, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 309.
- [47] R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. ThorntonPett, M. Bochmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 4995.

Capítulo 3

Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ con aminas

3.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

3.2. ESTUDIO DE REACTIVIDAD.

Parte I: Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ ($M = Nb, Ta$; $Cp^R = Cp', Cp^$. $M = Nb$; $Cp^R = Cp^{Cl}$) con etilenodiaminas.*

Parte II: Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas $H_2N(CH_2)_nNRR'$ ($n \geq 3$).

Parte III: Estudio teórico.

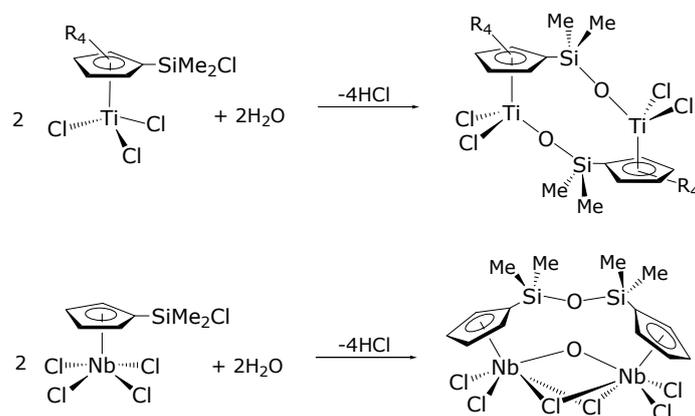
3.3. BIBLIOGRAFÍA.

3.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

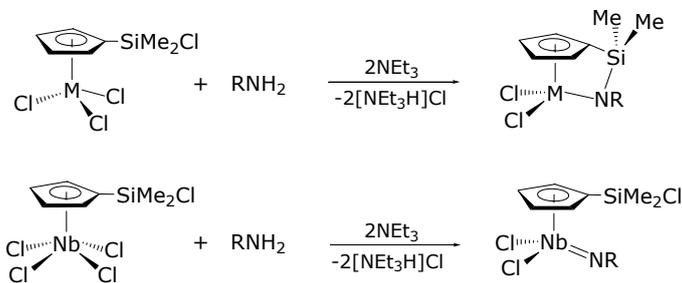
Dado el gran interés de los compuestos finales obtenidos de la transformación de los complejos heterobimetálicos **1-5**, descritos en el capítulo anterior, nos planteamos como nuevo objetivo encontrar una ruta sintética alternativa, más sencilla y directa para la preparación de dichos complejos. En este sentido, entre los métodos de síntesis más eficaces descritos en la bibliografía para la obtención de derivados amido e imido de metales del grupo 5 se encuentran la reacción de metátesis de un haluro metálico con una amida de litio^[1,2] o un imido de magnesio^[3] y la reacción de metalación con exceso de amina primaria.^[4,5]

Por otro lado, como ya se ha comentado, en nuestro grupo de investigación se ha introducido y desarrollado una nueva metodología sintética que ha permitido la preparación de un extenso número de derivados organometálicos con características estructurales y químicas muy interesantes. Estos derivados se han obtenido por reacción de diferentes complejos monociclopentadienilo de elementos de los primeros grupos de transición, de fórmula general $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_n]$ ($n = 3$; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$. $n = 4$; $M = \text{Nb}$), en los que hay enlaces Si-Cl y M-Cl, con diferentes agentes protónicos. Dichas reacciones dan lugar a distintos productos en función de la naturaleza del metal. Algunos de los ejemplos más significativos se indican a continuación:

1) Reacciones de hidrólisis. Independientemente de que el metal sea titanio^[6-9] o niobio,^[3,10,11] los compuestos que se obtienen son de naturaleza dinuclear, aunque de estructura sensiblemente diferente (*Esquema 3.1.*).


Esquema 3.1. Reactividad de $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_n]$ con agua.

2) Reacciones de aminólisis con aminas primarias. Cuando el metal pertenece al grupo 4, la reacción con una amina^[12-14] o diamina^[15-17] primaria transcurre a través de la aminólisis no selectiva de un enlace M-Cl y del enlace Si-Cl, formándose el correspondiente derivado de geometría forzada.^[13,14,18] Por el contrario, si se trata de niobio se forma el derivado termodinámicamente más estable que es el complejo imido, consecuencia de la aminólisis selectiva de dos enlaces Nb-Cl, sin que se vea afectado el enlace Si-Cl^[19] (**Esquema 3.2.**).


Esquema 3.2. Reactividad de $[M(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_n]$ con monoaminas primarias.

Considerando estos antecedentes, se planteó como una ruta sintética alternativa para preparar los productos resultantes de la transformación de los complejos heterobimetálicos **1-5**, la aminólisis de los derivados $[M(Cp^R)Cl_4]$ ($M = Nb, Ta$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_3, C_5Me_5$. $M = Nb$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_2Cl$)^[20-23] con la diamina apropiada $NH_2(CH_2)_nNRR'$, en presencia de una base adicional capaz de retirar el HCl generado.

Teniendo en cuenta la diferente naturaleza de los complejos que se pretende sintetizar, que comprenden tanto especies mononucleares (amido-amino o monociclopentadienil-silil-amido) como dinucleares (μ -bis-imido), es necesario tener en cuenta una serie de factores que son susceptibles de ser modificados con la intención de lograr el control y la selectividad de estos procesos de aminólisis.

1) Naturaleza del metal. Los complejos empleados como productos de partida presentan un centro metálico (niobio o tántalo) en su máximo estado de oxidación de modo que, formalmente, se trata de complejos electrónicamente muy deficientes (14 electrones), por lo que presentan carácter ácido de Lewis.^[24-26] No obstante, la acidez del centro metálico disminuye conforme se desciende en el grupo, en el mismo sentido en el que aumenta la estabilidad del estado de oxidación 5 y la de los enlaces σ M-X. Esta diferencia en la acidez de Lewis del metal se traducirá en un comportamiento sensiblemente diferente entre los compuestos de niobio y tántalo, siendo más estables frente a los procesos de aminólisis los enlaces Ta-Cl que los enlaces Nb-Cl.

2) Funcionalización del anillo ciclopentadienilo.^[12] La introducción de diferentes sustituyentes en el anillo permite modular las propiedades estéricas y electrónicas de este ligando, lo que se traduce en la variación de las propiedades y la reactividad del centro metálico. Cuando el sustituyente que se incorpora al anillo ciclopentadienilo es el grupo $SiMe_2Cl$ se introduce además, en la molécula, un punto adicional de reactividad, el enlace Si-Cl. Experimentalmente se ha comprobado que la presencia de dicho enlace condiciona significativamente la reactividad del complejo, facilitando el acceso a una amplia variedad de compuestos. Entre ellos podemos destacar los catalizadores anclados a soportes sólidos,^[27-30] o los complejos de geometría forzada, que se obtienen mediante la formación de un puente sililamido entre el ligando ciclopentadienilo y el centro metálico.^[13-15,19,31]

3) 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 los mismos, serán determinantes en el desarrollo de la reacción de aminólisis.

4) Condiciones de reacción. Aunque todas las reacciones se realizan a temperatura ambiente y empleando tolueno como disolvente, la variación de la base adicional empleada será un factor importante en algunos casos. En la mayoría de las reacciones la base utilizada es trietilamina, aunque en ocasiones el uso de la propia diamina como base va a permitir la obtención de diferentes resultados.

Atendiendo a la variación de los factores mencionados, el capítulo se va a dividir en diferentes apartados, en los que se tratará 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 la reacción en un sentido u otro.

En el primer apartado se estudiará la reactividad de los complejos $[M(Cp^R)Cl_4]$ ($M = Nb, Ta$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_3, C_5Me_5$. $M = Nb$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_2Cl$) con diferentes etilendiaminas, con el objetivo de sintetizar por métodos directos los productos obtenidos de la transformación de los complejos heterobimetálicos **1-5**. Este estudio permitirá esclarecer el efecto que ejercen los diferentes sustituyentes del anillo ciclopentadienilo y la naturaleza del átomo metálico en los productos finales obtenidos.

En el segundo apartado se ampliará el tratamiento al estudio de las reacciones del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas de cadena más larga $H_2N(CH)_nNH_2$ ($n \geq 3$), lo que permitirá analizar la influencia de los factores estructurales de la amina sobre el compuesto obtenido.

Adicionalmente, se introduce un tercer apartado en el que se trata de justificar, a través de la realización de un estudio teórico, las claves en la formación de las diferentes especies obtenidas en la reacción de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas.

3.2. ESTUDIO DE REACTIVIDAD.

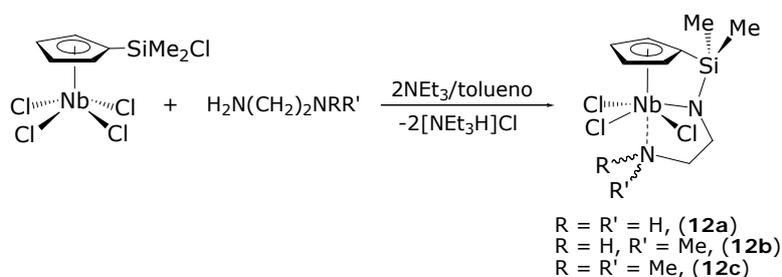
Parte I: Reactividad de $[MCp^RCl_4]$ ($M = Nb, Ta$; $Cp^R = Cp', Cp^*$. $M = Nb$; $Cp^R = Cp^{Cl}$) con etilenodiaminas.

En este apartado del capítulo se trata por separado la reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con respecto al resto de complejos $[MCp^RCl_4]$ ($M = Nb, Ta$; $Cp^R = C_5H_4SiMe_3, C_5Me_5$) por presentar una reactividad diferente asociada a la presencia del enlace Si-Cl, lo que nos permitirá obtener datos en cuanto a la reactividad de ambos tipos de enlace Nb-Cl y Si-Cl.

1.1. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con etilenodiaminas.

1.1.1. Estudio preparativo.

La reacción del derivado $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con un equivalente de la diamina correspondiente $H_2N(CH_2)_2NRR'$ ($R = R' = H, Me$; $R = H, R' = Me$), en presencia de dos equivalentes de trietilamina y a temperatura ambiente, da lugar a la formación de los derivados ciclopentadienil-silil-amido (**12a-c**) $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_{2-\kappa}-NRR'\}Cl_3]$ (*Esquema 3.3.*), descritos en el *Capítulo 2*, como sólidos de color amarillo-verdoso con elevados rendimientos. La trietilamina se emplea como base para capturar el cloruro de hidrógeno generado en la reacción, formándose la sal de amonio correspondiente. En estas especies el grupo amino se encuentra coordinado al átomo de niobio. De hecho, como se analizará más tarde, es esta interacción de enlace la clave en la formación y estabilidad de dichas especies.



Esquema 3.3. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con etilendiaminas.

Los mismos compuestos finales se forman también cuando la reacción se realiza en ausencia de trietilamina, e incluso en defecto de diamina. En estas ocasiones, sólo parte del producto de partida se transforma en el derivado de estructura forzada, en función de la cantidad de diamina empleada, lo que indica que la diamina juega una doble función como agente protonante y como base.

Todos estos complejos son estables en disolución a temperatura ambiente, pudiéndose almacenar en estado sólido durante largos periodos de tiempo sin que se aprecie alteración alguna.

Los complejos **12a-c** son análogos a los obtenidos en nuestro grupo de investigación para titanio,^[15] y que fueron originalmente preparados por Okuda.^[17,32] La característica principal que presentan estos complejos, frente a otros complejos de geometría forzada descritos, es la presencia del grupo amino coordinado en posición *trans* al anillo ciclopentadienilo.

La formación de los derivados **12** hay que verla como resultado de la aminólisis de uno de los enlaces Nb-Cl y del enlace Si-Cl que junto con la doble desprotonación del extremo NH_2 conduce a la formación del derivado ciclopentadienil-silil-amido. Este resultado contrasta con el obtenido por tratamiento del compuesto $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con monoaminas primarias. En este último caso, como se recoge en el *Esquema 3.2.*, se obtiene un complejo imido,^[3,19] resultado de la aminólisis de dos enlaces Nb-Cl. El complejo imido formado en estas reacciones es termodinámicamente más estable que el sistema ciclopentadienil-silil-amido, lo que pone de manifiesto la importancia de la presencia del grupo dador adicional en la formación de los complejos **12**.^[33-35]

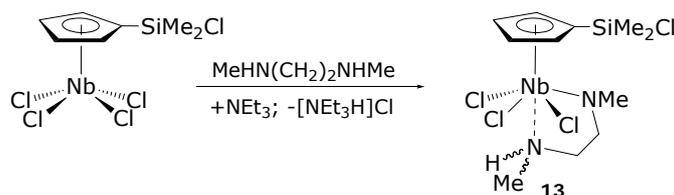
Una característica a destacar de estos compuestos es su notable estabilidad térmica y fotoquímica, en contraste con la inestabilidad de otros complejos ciclopentadienil-silil-amido de elementos del grupo 5 descritos en la bibliografía^[36] en los que, tras su formación, se produce la ruptura del enlace Si-N formándose un derivado imido. Por tanto, se propone que la presencia del grupo amino, debido a su capacidad para coordinarse al átomo metálico, desempeña un papel crítico en la estabilización del sistema ciclopentadienil-silil-amido final, tanto desde un punto de vista estérico como electrónico. De hecho, la caracterización estructural de estas especies confirma cómo en estos complejos el grupo amino se encuentra fuertemente coordinado a niobio, tanto en estado sólido como en disolución.

Estudios teóricos de DFT realizados indican que la coordinación intramolecular del grupo amina adicional proporciona una gran estabilidad al sistema. Dicha estabilización no se restringe al sistema ciclopentadienil-silil-amido sino que también sería válido para los derivados imido. Sin embargo, mientras que para el primero el que el

grupo amina se encuentre conectado al átomo de nitrógeno amido, Nb-N(amido) no supone ningún inconveniente, en el caso del derivado imido la coordinación del grupo amina impondría una importante distorsión en la geometría de coordinación del grupo imido. Esto supone un marcado debilitamiento de dicho enlace Nb-N(imido), lo que se traduce en que el complejo imido no se estabiliza por coordinación del grupo amina.

Tratando de esclarecer el camino de reacción de estos procesos, se han realizado una serie de reacciones que se describen a continuación.

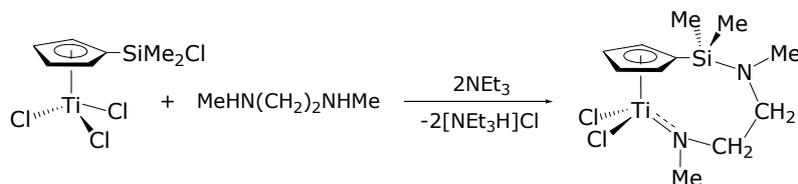
En primer lugar, se exploró la reacción del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con *N,N'*-dimetiletilenodiamina y un equivalente de trietilamina, a temperatura ambiente, obteniéndose como producto de reacción el derivado amido-amino $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3\{\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (**13**) (*Esquema 3.4.*), como un sólido de color rojo, con un elevado rendimiento.



Esquema 3.4. Formación del complejo amido-amino 13.

Como se verá más tarde, el compuesto **13** es isoestructural con los obtenidos en la reacción de distintas etilenodiaminas con derivados monociclopentadienilo de niobio sin el sustituyente SiMe_2Cl en el anillo. Dicho resultado es notablemente diferente al obtenido en la reacción de esta diamina con el complejo de titanio $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$. En este último caso se produce también la

aminólisis del enlace Si-Cl formándose el complejo ciclopentadienilamido de estructura no forzada^[15] (**Esquema 3.5**).



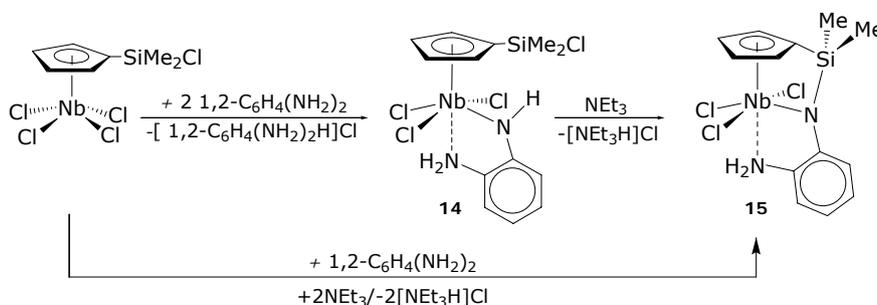
Esquema 3.5. Reactividad de $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3]$ con $MeHN(CH_2)_2NHMe$.

El resultado obtenido sugiere que, en el caso de la reacción con el derivado de niobio, una vez que se produce el primer proceso de aminólisis del enlace Nb-Cl, el segundo extremo amina se coordina fuertemente a niobio impidiendo que alcance al enlace Si-Cl y que, por lo tanto, se pueda producir la aminólisis de éste, a pesar de añadir un exceso de NEt_3 .

Posteriormente, con el objetivo de confirmar que la coordinación del grupo amino en posición *trans* al anillo ciclopentadienilo es la responsable de la estabilización, y por tanto de la formación de estos sistemas silil-amido-amino, se llevaron a cabo las reacciones del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con 1,2-fenilenodiamina, 2-metoxietilamina y alilamina, en las que gradualmente se produce una disminución de la basicidad en el extremo susceptible de coordinarse.

La reacción del derivado de niobio $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con dos equivalentes de 1,2-fenilenodiamina, en ausencia de trietilamina, permite aislar y caracterizar el complejo amido-amino $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3\{NH(2-C_6H_4-k-NH_2)\}]$ (**14**) (**Esquema 3.6**), como consecuencia de la aminólisis selectiva del enlace Nb-Cl y coordinación al centro metálico del otro grupo NH_2 de la diamina. Posteriormente, y en una segunda etapa del proceso, en presencia de

una base más fuerte como la trietilamina, se produce la aminólisis del enlace Si-Cl dando lugar al derivado de geometría forzada $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\kappa\text{-NH}_2)\}\text{Cl}_3]$ (**15**) (*Esquema 3.6*). El mismo resultado se obtiene por reacción directa del derivado $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con 1,2-fenilenodiamina en presencia de dos equivalentes de trietilamina.

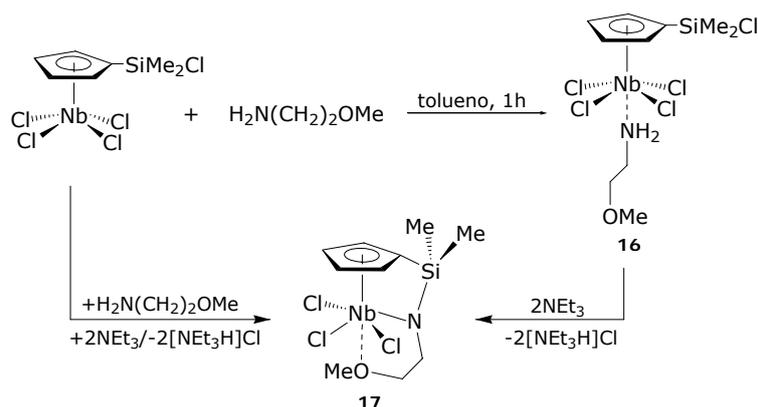


Esquema 3.6. Reactividad de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

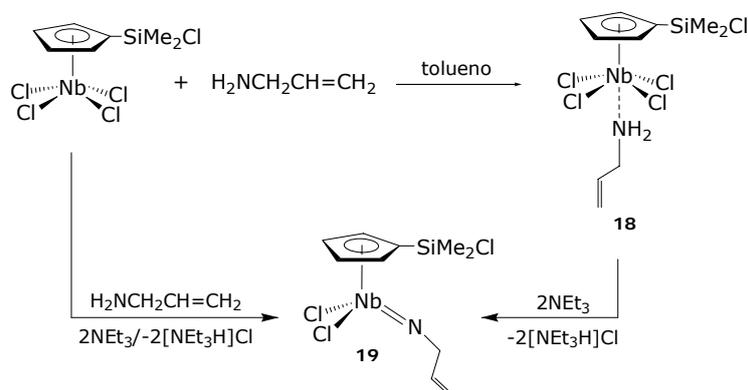
Este resultado representa una prueba concluyente de que la coordinación del extremo amina al átomo de niobio precede y orienta el segundo proceso de aminólisis hacia la ruptura del enlace Si-Cl y la formación del sistema ciclopentadienil-silil-amido.

Finalmente, la reacción del derivado $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con aminas cuyo otro extremo es aún menos básico como es el caso de la 2-metoxietilamina o la alilamina, en ausencia de trietilamina, permite observar la formación de los aductos $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\{\kappa\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}]$ (**16**) y $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4(\kappa\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**18**) respectivamente, por coordinación del grupo NH_2 al átomo de niobio (*Esquemas 3.7. y 3.8.*). La posterior adición de dos equivalentes de trietilamina fuerza el proceso de doble aminólisis originándose el compuesto ciclopentadienil-silil-amido $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-OMe}\}\text{Cl}_3]$ (**17**), como consecuencia de la reacción de un enlace Nb-Cl y del enlace Si-Cl, y el derivado imido

$[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2(NCH_2CH=CH_2)]$ (**19**) resultante, ahora, de la reacción de aminólisis de dos enlaces Nb-Cl, permaneciendo inalterado el enlace Si-Cl. La diferente naturaleza del producto final se explica en función de la desigual capacidad que muestran los dos grupos, éter y olefina, para coordinarse al centro metálico, apreciable en el caso del primero, por lo que se forma el correspondiente compuesto de estructura forzada, y prácticamente inexistente para el extremo olefínico, lo que conduce a la formación del derivado imido.



Esquema 3.7. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con 2-metoxietilamina.

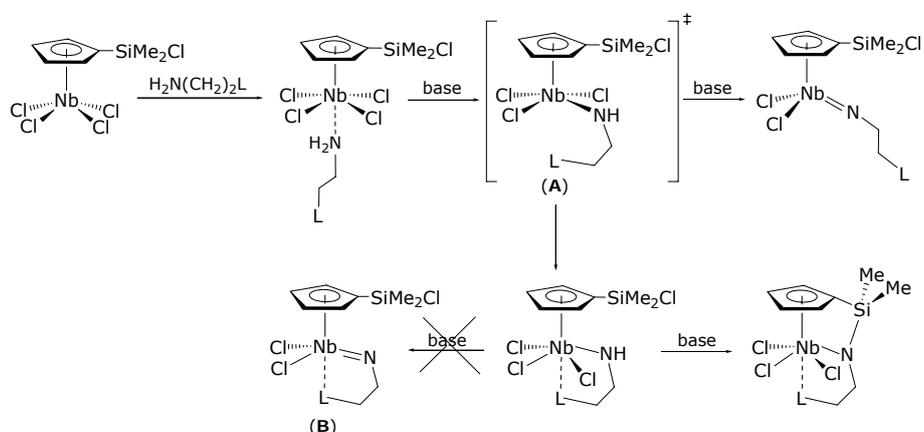


Esquema 3.8. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con alilamina.

En ambos casos, el producto final se puede obtener directamente si la reacción se realiza en presencia de dos equivalentes de trietilamina o con exceso de la propia amina.

Todos estos compuestos se obtienen con altos rendimientos, en el caso de los compuestos **16** y **17** se aíslan como sólidos (de color rojo y amarillo, respectivamente) analíticamente puros, mientras que el derivado imido **19** se obtiene como un aceite de color naranja.

A partir de los resultados obtenidos en estas reacciones, se puede proponer una secuencia de pasos por los que transcurre este tipo de procesos (*Esquema 3.9.*).



Esquema 3.9. Propuesta de camino de reacción en la formación de derivados imido o ciclopentadienil-silil-amido de niobio.

- La reacción se inicia con la coordinación de la amina al átomo de niobio, a través de su extremo amino más protonado, dando lugar a un intermedio aducto de estructura análoga a la de los complejos **16** y **18**.

- A continuación, se produce la aminólisis de uno de los enlaces Nb-Cl dando lugar a la correspondiente especie intermedia amido (**A**) (*Esquema 3.9*).

- A partir de la especie intermedia (**A**), dependiendo de la capacidad del grupo L para coordinarse intramolecularmente, el proceso puede seguir dos caminos de reacción diferentes.

- Bajo condiciones en las que el grupo funcional L no se puede coordinar, la reacción progresa a través de la ruptura de un segundo enlace Nb-Cl, proceso termodinámicamente más favorable que la aminólisis del enlace Si-Cl, generando el correspondiente derivado imido. Este proceso tiene lugar en el caso de la alilamina, debido a la escasa capacidad de coordinación del extremo olefina.

- Por el contrario, la coordinación del grupo L a niobio para formar un intermedio amido-amino, análogo a los complejos **13** y **14**, proporciona una gran estabilidad al sistema, introduciendo una marcada preferencia energética hacia la ruptura del enlace Si-Cl y formación del complejo ciclopentadienil-silil-amido.

- A partir del complejo amido-amino se podría sugerir la aminólisis del segundo enlace Nb-Cl para dar un derivado imido-amino (**B**) (*Esquema 3.9*). Sin embargo, esta disposición genera una tensión (de acuerdo con los cálculos teóricos realizados) demasiado elevada en el sistema metalacido, lo que debilita los enlaces Nb=N(imido) y Nb-N(amino) haciendo que dicha coordinación resulte energéticamente muy desfavorable.

1.1.2. Caracterización estructural.

Todos los complejos descritos en este apartado se han caracterizado por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y análisis elemental de C, H y N. Además, los complejos **12c** y **13** se estudiaron por difracción de rayos-X de monocristal.

Los datos de análisis elemental de C, H y N de todos los compuestos descritos en este apartado, así como del resto de complejos que se presentan en este capítulo se recogen en el *Capítulo 5*, donde se describen las condiciones experimentales de las reacciones. En este apartado sólo discutiremos los datos de caracterización espectroscópica y de difracción de rayos-X.

✓ ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

A continuación se enumeran y comentan los datos espectroscópicos más significativos, extraídos de los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , para el establecimiento de la estructura de estos compuestos.

RMN- ^1H :

➤ *Desplazamiento químico de los protones del grupo amino NHR* ($R = \text{H}, \text{Me}$). Dicho desplazamiento químico es un dato fundamental a la hora de establecer la coordinación del grupo amino al centro metálico. La resonancia debida a estos protones, cuando el grupo amino se encuentra coordinado, se desplazará a campo notablemente más bajo que en la respectiva amina libre.

➤ *Desplazamiento químico de los protones de los grupos metilo $SiMe_2$.* Este dato resulta útil para establecer si el átomo de cloro, inicialmente sobre el átomo de silicio, permanece unido a éste o se ha sustituido por un grupo amido. La sustitución de un átomo de cloro por un grupo mejor dador vía interacción $N(p\pi)$ - $Si(d\pi)$, aumenta la densidad electrónica en torno al átomo de silicio y con ello el apantallamiento de los protones de los grupos metilo $SiMe_2X$. Las resonancias de los protones de los grupos metilo unidos a silicio en derivados ciclopentadienil-silil-amido ($\delta_{promedio} \approx 0.05$ en C_6D_6 y 0.50 en $CDCl_3$) aparecen desplazadas a campo alto respecto a los desplazamientos encontrados en derivados imido en los que el grupo $SiMe_2Cl$ permanece inalterado ($\delta_{promedio} \approx 0.50$ en C_6D_6 y > 0.75 en $CDCl_3$).

RMN- ^{13}C :

➤ *Desplazamiento del **C**ipso del anillo ciclopentadienilo.* En complejos ciclopentadienil-silil-amido, la resonancia debida al átomo de carbono *ipso* del anillo aparece a campo considerablemente más alto que los restantes carbonos del anillo, y por tanto, es un dato indicativo de la disposición quelato del ligando en este tipo de compuestos.

RMN- ^{29}Si :

➤ *Desplazamiento del átomo de silicio del grupo $C_5H_4SiMe_2X$.* La espectroscopia de RMN de ^{29}Si nos proporciona una información decisiva para la caracterización de estos complejos, ya que en los compuestos que presentan el ligando ciclopentadienil-silil-amido se produce un desplazamiento significativo a campo alto de la resonancia correspondiente al átomo de silicio, si se compara con los

desplazamientos observados para compuestos con sustituyentes clorosililo en el anillo.^[11,37]

A continuación discutiremos el comportamiento espectroscópico de los complejos **12-19**, lo que nos va a permitir corroborar las estructuras propuestas para los mismos.

Las características espectroscópicas de RMN de ^1H de los complejos **12a**, **12c**, **14** y **15**, donde ambos sustituyentes del átomo de nitrógeno amínico son iguales, están de acuerdo con una simetría C_S para dichos complejos (*Tabla 3.1.*). Todos ellos presentan dos multipletes para los protones del anillo ciclopentadienilo correspondientes a un sistema de espín AA'BB', junto con un singlete para los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio. En cambio, los datos espectroscópicos para **12b** y **13**, en los que los sustituyentes del grupo amino son diferentes, están de acuerdo con especies que no muestran plano de simetría. Esto se pone de manifiesto por la existencia de un multiplete para cada uno de los protones del anillo ciclopentadienilo, correspondientes a un sistema de espín ABCD, y una señal para cada uno de los grupos metilo unidos a silicio (*Tabla 3.1.*). Este patrón espectroscópico indica que se trata de especies quirales, consecuencia de la fuerte coordinación del grupo amino al átomo de niobio, que impide la racemización del átomo de nitrógeno, lo que junto a la diferente naturaleza de los sustituyentes de dicho grupo hace que el átomo de nitrógeno se comporte como un centro estereogénico. Otro dato que apoya esta interacción de enlace Nb-N(amino) es el desplazamiento a campo bajo tan pronunciado, respecto de la amina libre (en torno a 1 ppm), de la resonancia correspondiente a los protones de dicho grupo. Esta resonancia aparece en la zona comprendida entre 5.00-5.50 ppm para los complejos **12a**, **12b** y **13**, valores prácticamente iguales a los observados en los aductos **16** y **18** (5.09 y 4.92 ppm,

respectivamente), que se discutirán posteriormente. En el caso de los complejos **14** y **15** dicha resonancia aparece a campo más bajo (6.48 y 9.43, respectivamente) que en los complejos mencionados anteriormente.

Una característica espectroscópica del complejo **14** es el elevado desplazamiento químico (δ 11.33) al que aparece el átomo de hidrógeno del grupo amido, más elevado que el encontrado para otros complejos similares del grupo 5.^[5,38,39] Esto se atribuye a la disposición quelato del ligando fenilen-amido-amino, que junto con la geometría triangular plana del átomo de nitrógeno amido, fuerza al átomo de hidrógeno a situarse relativamente próximo al ligando ciclopentadienilo, en la zona de desapantallamiento debida a la anisotropía magnética del anillo (**Figura 3.1.**). Tal disposición se puede observar en el estudio de difracción de rayos-X del complejo análogo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_3\{NH(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}]$ (**6**) que se discute posteriormente en este capítulo.

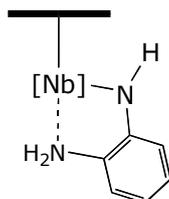
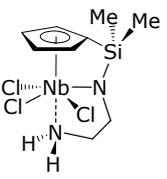
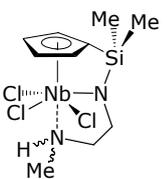
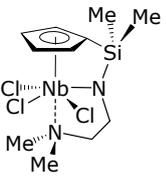
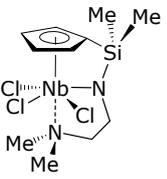
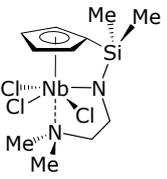
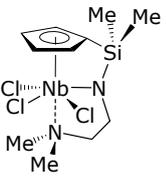
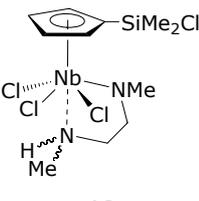
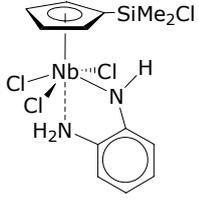
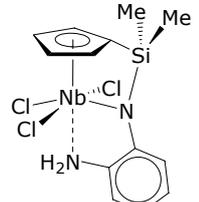


Figura 3.1. Disposición del átomo de hidrógeno amido próximo al anillo ciclopentadienilo.

Tabla 3.1. Datos de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$ de los complejos **12-15** en CDCl_3 .

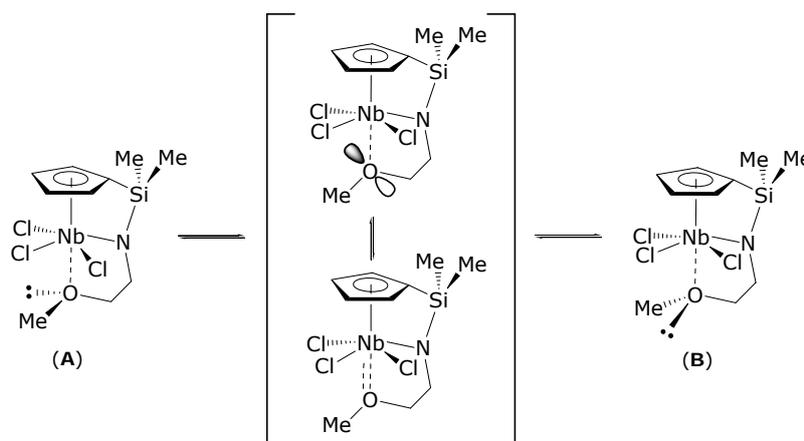
Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 12a	SiMe_2	0.52 (s, 6H)	-4.4
	CH_2NH_2	3.68 (m, 2H)	45.7
 12b	NbNCH_2	4.04 (t, 2H, $^3J = 6.0$ Hz)	60.0
	NH_2	5.12 (s.a., 2H)	
RMN- ^{29}Si : -8.5	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		102.8
	C_5H_4	6.96, 7.02 (m, 2x2H)	125.3, 128.4
 12c	SiMe_2	0.48, 0.52 (s, 2x3H)	-4.9, -3.8
	NHMe	3.11 (d, 3H, $^3J = 5.7$ Hz)	40.8
 12c	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$	3.44, 3.47, 3.79, 3.92 (m, 4x1H)	55.6, 55.7
	NHMe	5.43 (s.a., 1H)	
RMN- ^{29}Si : -8.4	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		103.8
	C_5H_4	6.87, 6.95, 6.99, 7.05 (m, 4x1H)	124.3, 127.3 127.4, 128.6
 12c	SiMe_2	0.53 (s, 6H)	-4.5
	NMe_2	3.07 (s, 6H)	52.9
 12c	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	3.30, 3.93 (t, 2x2H, $^3J = 5.7$ Hz)	55.3, 62.8
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		103.4
RMN- ^{29}Si : -9.3	C_5H_4	6.92, 7.03 (m, 2x2H)	125.1, 130.9

Continuación **Tabla 3.1.**

 <p style="text-align: center;">13</p>	<p>SiMe₂ NHMe CH₂NHMe NbNMe NbNCH₂ NHMe C₅H₄</p>	<p>0.88, 0.89 (s, 2x3H) 3.06 (d, 3H, ³J = 4.8 Hz) 3.17, 3.67 (m, 2x1H) 3.92 (s, 3H) 3.89, 4.00 (m, 2x1H) 5.18 (s.a., 1H) 6.54, 6.57, 6.71, 6.79 (m, 4x1H)</p>	<p>2.6, 2.8 41.2 51.9 59.6 68.4 118.8, 119.3, 126.5, 126.9 133.1</p>
<p style="text-align: center;">RMN-²⁹Si: 12.6</p>	<p>C₅H₄-Cipso</p>		
 <p style="text-align: center;">14</p>	<p>SiMe₂ NH₂ C₅H₄ 3,6-C₆H₄ 4,5-C₆H₄ NbNH</p>	<p>0.81 (s, 6H) 6.48 (s.a., 2H) 6.88, 7.13 (m, 2x2H) 6.63, 7.32 (d, 2x1H, ³J = 7.7 Hz) 7.05, 7.21 (m, 2x1H) 11.33 (s.a., 1H)</p>	<p>3.2 123.0, 124.6 115.9, 125.7 126.2, 128.7 131.6</p>
<p style="text-align: center;">RMN-²⁹Si: 18.7</p>	<p>C₅H₄-Cipso C₆H₄-Cipso</p>		<p>123.4, 153.5</p>
 <p style="text-align: center;">15</p>	<p>SiMe₂ C₅H₄ 3,6-C₆H₄ 4,5-C₆H₄ NH₂ C₅H₄-Cipso C₆H₄-Cipso</p>	<p>0.68 (s, 6H) 6.89, 7.06 (m, 2x2H) 6.39, 7.09 (d, 2x1H, ³J = 7.7 Hz) 6.97, 7.02 (m, 2x1H) 9.43 (s.a., 2H)</p>	<p>-3.2 125.6, 125.9 114.6, 123.3 126.4, 126.6 103.3 137.6, 152.1</p>
<p style="text-align: center;">RMN-²⁹Si: -9.2</p>			

Los espectros de RMN de ¹H a temperatura ambiente de los complejos **16-19** (**Tabla 3.2.**) aparentemente están de acuerdo con

especies que presentan un plano de simetría, comportamiento esperado en el caso de los aductos **16** y **18**, y el derivado imido **19**, pero no así para el complejo de geometría forzada **17**. Una forma de justificar el comportamiento espectroscópico de **17** es proponiendo que el grupo éter no se encuentra coordinado a niobio. No obstante, el desplazamiento de los protones del grupo metilo *OMe* a campo más bajo (≈ 1 ppm), en el complejo **17** que en el **16**, en el cual este desplazamiento es prácticamente el mismo que el encontrado para la 2-metoxietilamina libre, apunta a que en **17** existe una interacción de enlace entre el átomo de oxígeno y el centro metálico. Por otro lado, como se ha comentado, la coordinación del grupo dador, en este caso el grupo éter, es condición imprescindible para que se forme el sistema ciclopentadienil-silil-amido en la esfera de coordinación del átomo de niobio. Luego, para explicar este comportamiento espectral se propone que el átomo de oxígeno se encuentra coordinado a niobio y se produce la interconversión, en la escala de tiempos de RMN, entre las dos estructuras enantioméricas (**A** y **B**) que se muestran a continuación (*Esquema 3.10.*).

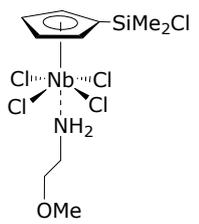


Esquema 3.10. Representación del equilibrio entre las posibles conformaciones enantioméricas del complejo 17.

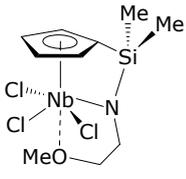
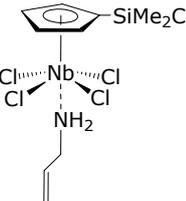
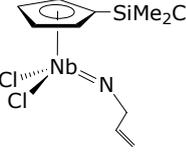
Este equilibrio conformacional es causado por la rápida inversión de la configuración del átomo de oxígeno, que en el estado fundamental presenta una disposición piramidal y se comporta como un centro estereogénico. La racemización del átomo de oxígeno progresa a través de un estado de transición en el que el átomo de oxígeno adopta una geometría trigonal plana, se establezca o no una interacción π O-Nb,^[40] aunque en nuestro caso resulta poco probable que se produzca dicha interacción.

En los complejos **16** y **18**, el pronunciado desplazamiento a campo bajo ($\delta \approx 5.09$ y 4.97 ppm) de la resonancia ancha debida a los protones NH_2 , respecto a los desplazamientos observados en las aminas libres, en torno a 1.20 ppm, confirma que el ligando se coordina al átomo de niobio a través del extremo amina.

Tabla 3.2. Datos de RMN de 1H , ^{13}C y ^{29}Si δ (ppm) y J (Hz) de los complejos **16-19** en $CDCl_3$.

Compuesto	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$
 <p style="text-align: center;">16</p>	$SiMe_2$	0.88 (s, 6H)	2.1
	CH_2OMe	3.40 (s, 3H)	58.2
	NCH_2CH_2OMe	3.62 (m, 4H)	44.3, 71.8
	NH_2CH_2	5.09 (s.a., 2H)	
	C_5H_4	7.27, 7.39 (m, 2x2H)	131.4, 132.0
	$C_5H_4-Cipso$		136.6
RMN- ^{29}Si			
			15.1

Continuación **Tabla 3.2.**

 <p style="text-align: center;">17</p>	<p>SiMe₂ CH₂CH₂</p> <p>CH₂OMe C₅H₄-Cipso C₅H₄</p>	<p>0.35 (s, 6H) 3.90, 4.41 (t, 2x2H, ³J = 5.8 Hz)</p> <p>4.22 (s, 3H)</p> <p>7.00, 7.03 (m, 2x2H)</p>	<p>-5.6 53.9, 77.3 64.3 103.7 124.7, 128.1</p>
<p>RMN-²⁹Si -10.5</p>			
 <p style="text-align: center;">18</p>	<p>SiMe₂ NH₂CH₂ NH₂CH₂ CH₂CH=CH₂</p> <p>CH₂CH=CH₂ C₅H₄</p> <p>C₅H₄-Cipso</p>	<p>0.88 (s, 6H) 4.01 (m, 2H) 4.97 (s.a., 2H) 5.29, 5.35 (dm, 2x1H, ³J = 17.2, 10.4 Hz)</p> <p>6.05 (m, 1H)</p> <p>7.27, 7.40 (m, 2x2H)</p>	<p>2.9 47.9 118.5 135.7 132.7, 133.9 137.2</p>
<p>RMN-²⁹Si: 14.9</p>			
 <p style="text-align: center;">19</p>	<p>SiMe₂ NCH₂</p> <p>CH₂CH=CH₂ C₅H₄</p> <p>C₅H₄-Cipso</p>	<p>0.71 (s, 6H) 4.54 (d, 2H, ³J = 7.1 Hz) 5.18, 5.35 (dm, 2x1H, ³J = 17.9, 10.1 Hz)</p> <p>5.84 (m, 1H)</p> <p>6.60, 6.77 (m, 2x2H)</p>	<p>2.2 67.8 116.4 133.5 113.5, 120.9 136.9</p>
<p>RMN-²⁹Si: 15.9</p>			

Además de los datos comentados anteriormente, en los espectros de todas estas especies aparecen las resonancias asignables a los protones de los grupos metileno de la cadena hidrocarbonada y las correspondientes al resto de sustituyentes de los grupos amino. En el caso de los complejos **12a** y **16** los protones correspondientes a la cadena $CH_2CH_2NH_2$ aparecen como un sistema de espín AA'BB'KK', mientras que para los complejos **12c** y **17** el espectro muestra un sistema AA'BB' además de las señales correspondientes a los grupos metilo unidos al átomo de nitrógeno u oxígeno. Los espectros de los compuestos **14** y **15** muestran un sistema de espín ABCD para los protones aromáticos del anillo fenileno, junto a una única resonancia para los protones NH_2 . Para los compuestos que presentan el sistema alilo, se observa un juego de señales característico para dicho grupo (un multiplete para el protón olefínico interno y dos dobletes de multipletes para los protones olefínicos terminales, en los que ${}^3J_{HHtrans} \approx 17.0-18.0 > {}^3J_{HHcis} \approx 10.0-10.5$ Hz). En cambio, para los complejos **12b** y **13**, de acuerdo con su quiralidad, se aprecia el desdoblamiento diastereotópico de los protones metilénicos del fragmento NCH_2CH_2NHMe , de los protones del anillo y de los grupos metilo unidos a silicio.

Los datos de resonancia magnética nuclear que permiten establecer inequívocamente la naturaleza de estos complejos son, por un lado, los desplazamientos químicos de la resonancia debida al *Cipso*,^[14,16,41,42] observada en RMN de ${}^{13}C$, y por otro lado, las resonancias debidas al átomo de silicio en el espectro de RMN de ${}^{29}Si$.^[15,24,36] En la **Tabla 3.3**. se recogen, de forma comparativa, los valores encontrados para los desplazamientos del *Cipso* del anillo ciclopentadienilo, así como los datos observados en el espectro de RMN de ${}^{29}Si$ de todos los compuestos descritos en este apartado, y que ya se habían incorporado a las **Tablas 3.1.** y **3.2.**

Tabla 3.3. Datos de RMN de ^{13}C y ^{29}Si $\delta(\text{ppm})$ de los complejos **12-19** en CDCl_3 .

Complejo	Cipso	RMN- ^{29}Si	Complejo	Cipso	RMN- ^{29}Si
12a	102.8	-8.5	15	103.3	-9.2
12b	103.8	-8.4	16	136.6	15.1
12c	103.4	-9.3	17	103.7	-10.5
13	133.1	12.6	18	137.2	14.9
14	123.4	18.7	19	136.9	15.9

Para los complejos **12a-c**, **15** y **17**, tanto los valores de desplazamiento químico del carbono *ipso*, en RMN de ^{13}C (alrededor de 103 ppm), como de ^{29}Si (intervalo entre -8.4 y -10.5 ppm) indican que se trata de especies ciclopentadienil-silil-amido. Los valores de los desplazamientos químicos encontrados en los espectros de RMN de ^{29}Si de los compuestos de geometría forzada (**12a-c**, **15** y **17**) son similares a los descritos para otros compuestos análogos del grupo 5^[43] y para el derivado de titanio $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}\text{Cl}_2]$,^[15] pero difieren de forma significativa (aproximadamente unos 10 ppm) de los datos recogidos para complejos de geometría forzada del tipo $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-NR}')\text{Cl}_2]$ (-20 ppm)^[44] (M = metal del grupo 4).

Para el resto de compuestos, **13**, **14**, **16**, **18** y **19**, los valores de estos desplazamientos químicos (> 12 ppm para silicio) son coherentes con los que cabría esperar para sistemas que presentan un ligando ciclopentadienilo sustituido con un grupo SiMe_2Cl .

✓ DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Además del estudio estructural realizado en disolución, las estructuras en estado sólido de los complejos **12c** y **13** fueron establecidas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

- Estudio cristalográfico de $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NMe_2\}Cl_3]$ (**12c**).

El enfriamiento de una disolución saturada del complejo **12c** en tolueno a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio cristalográfico por difracción de rayos-X. En la *Tabla 3.4*. se recoge una selección de las distancias y los ángulos de enlace más importantes, mientras que en la *Figura 3.2*. se representa la estructura molecular del complejo.

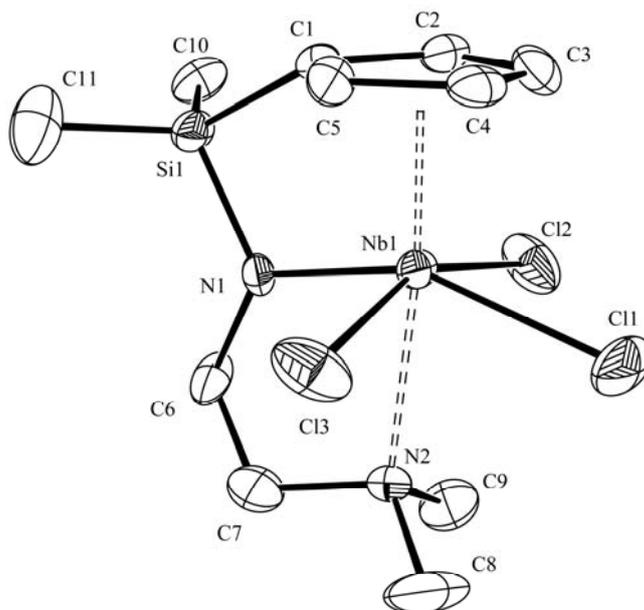


Figura 3.2. Diagrama ORTEP del complejo **12c** con elipsoides del 50% de probabilidad.

La estructura molecular de **12c** indica que se trata de una especie de geometría *pseudo*-octaédrica en torno al átomo de niobio, donde el plano ecuatorial estaría definido por los tres átomos de cloro y por el nitrógeno amido, mientras que las posiciones apicales están ocupadas por el anillo ciclopentadienilo y el nitrógeno amino. El ligando tridentado $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2$ adopta una disposición *mer*, con el grupo amino localizado en posición *trans* al anillo ciclopentadienilo, donde el ángulo Cg-Nb(1)-N(2) (Cg = centroide del anillo) se encuentra cercano a la linealidad ($\approx 173^\circ$).

Tabla 3.4. Distancias y ángulos de enlace para el complejo **12c**.

Distancias de enlace (Å)			
Nb(1)-Cg	2.15	N(1)-Si(1)	1.762(2)
Nb(1)-N(1)	1.996(2)	N(1)-C(6)	1.482(4)
Nb(1)-Cl(2)	2.484(3)	N(2)-C(8)	1.483(8)
Nb(1)-Cl(1)	2.4854(9)	N(2)-C(7)	1.497(6)
Nb(1)-Cl(3)	2.488(3)	N(2)-C(9)	1.507(11)
Nb(1)-N(2)	2.515(3)	C(6)-C(7)	1.457(7)
Ángulos (°)			
Cg-Nb(1)-N(2)	173.0	C(7)-N(2)-C(9)	107.7(5)
Cg-Nb(1)-N(1)	99.7	C(7)-N(2)-Nb(1)	102.4(3)
C(6)-N(1)-Si(1)	123.8(2)	C(8)-N(2)-Nb(1)	116.3(4)
C(6)-N(1)-Nb(1)	125.71(18)	C(9)-N(2)-Nb(1)	116.6(5)
Si(1)-N(1)-Nb(1)	110.31(12)	C(7)-C(6)-N(1)	108.7(4)
C(8)-N(2)-C(7)	108.8(6)	C(6)-C(7)-N(2)	112.7(5)
C(8)-N(2)-C(9)	104.7(4)		

Cg: centroide del anillo ciclopentadienilo

La característica estructural más relevante de los derivados ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada, es el cierre del ángulo Cg-Nb(1)-N(1) impuesto por el carácter quelato del ligando. En el complejo **12c** el valor de dicho ángulo es 99.7° , comparable al ángulo encontrado para el complejo de geometría forzada $[\text{Nb}(\eta^5\text{-}$

$C_5H_4SiMe_2-\kappa-NAr)(NAr)Cl]$ (100.76°),^[3] y sensiblemente más agudo que los mostrados en complejos monociclopentadienilo de niobio descritos, en los que el átomo de nitrógeno no está conectado al anillo a través de un puente silil-amido ($106.60-116.67^\circ$).^[39]

La coplanaridad de los átomos Nb(1), Si(1), N(1) y C(6) confirma la geometría triangular plana del átomo de nitrógeno amido (la suma de los ángulos en torno al átomo N(1) es 359.82°). Esto, junto con la corta distancia de enlace Nb(1)-N(1), cuyo valor ($1.996(2)$ Å) se encuentra en el intervalo de valores aceptado para derivados amido de niobio en los que se admite contribución de enlace múltiple Nb-N ($1.935-2.102$ Å),^[38,44-46] apuntan la existencia de una cierta interacción $N(p\pi)-Nb(d\pi)$. Otra consecuencia de la estructura forzada del compuesto **12c** es la notable distorsión del entorno tetraédrico que presenta el átomo de silicio [C(10)-Si(1)-C(11) : 114.68° , C(10)-Si(1)-N(1) : $112.5(4)^\circ$, C(10)-Si(1)-C(1) : $113.3(5)^\circ$ y C(1)-Si(1)-N(1) : $90.02(12)^\circ$]. Además, la distancia N(1)-Si(1) de $1.762(2)$ Å es sólo ligeramente más larga que las encontradas para diferentes sililaminas^[47] y para el derivado de niobio $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2NH^tBu)Cl_2(N^tBu)]$ (distancia Si-N = $1.719(9)$ Å),^[19] lo que indica que dicha interacción muestra cierto carácter de enlace múltiple.

La coordinación del átomo de nitrógeno del grupo amino a niobio se muestra claramente en la estructura. La distancia de enlace Nb-N(2) de $2.515(3)$ Å cae en el margen superior del intervalo establecido para enlaces dativos N-Nb encontrados en bibliografía ($2.10-2.51$ Å).^[5,35,48,49] Esta elongación contribuye, posiblemente, a minimizar la tensión de enlace en el metalacilo formado. Los valores de los ángulos encontrados en torno al átomo de nitrógeno N(2) [$104.7(4)^\circ$, $107.7(5)^\circ$ y $108.8(6)^\circ$] son cercanos a los esperados para un entorno tetraédrico y consistentes con una hibridación sp^3 .

- Estudio cristalográfico de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3\{\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (**13**).

Al mantener una disolución del complejo **13** en benceno deuterado, a temperatura ambiente, se pudo obtener, por lenta cristalización, cristales de color rojo para su estudio por difracción de rayos-X. Dado que la calidad de los cristales no fue la idónea para obtener valores adecuados de los índices de acuerdo, no se han podido comparar los datos estructurales con los obtenidos en otros compuestos similares, sin embargo, los resultados obtenidos confirman la estructura molecular de **13** (*Figura 3.3.*). Las distancias y ángulos de enlace más representativos se recogen en la *Tabla 3.5.*

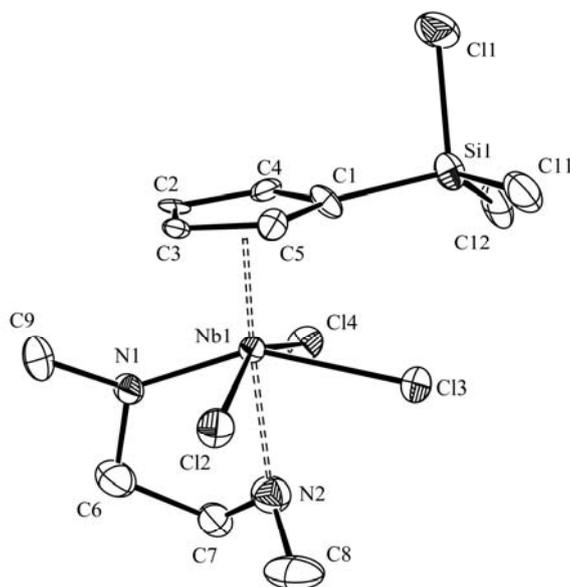


Figura 3.3. Diagrama ORTEP del complejo **13** con elipsoides del 50% de probabilidad.

Tabla 3.5. Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo 13.

Distancias de enlace (Å)			
Nb(1)-Cg	2.14	Nb(1)-N(2)	2.33(2)
Nb(1)-N(1)	2.011(18)	N(1)-C(6)	1.47(3)
Nb(1)-Cl(2)	2.515(5)	N(2)-C(7)	1.23(5)
Nb(1)-Cl(3)	2.511(5)	C(6)-C(7)	1.73(5)
Nb(1)-Cl(4)	2.502(5)		
Ángulos (°)			
Cg-Nb(1)-N(1)	106.6	C(8)-N(1)-C(9)	107.0(17)
Cg-Nb(1)-N(2)	184.3	N(1)-Nb(1)-N(2)	75.9(7)
C(9)-N(1)-Nb(1)	131.2(14)		

Cg: centroide del anillo ciclopentadienilo

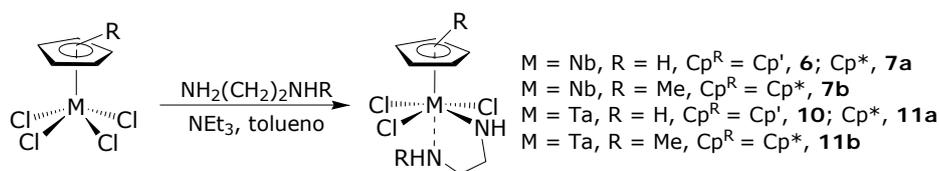
Se trata de una especie mononuclear con una geometría de coordinación *pseudo*-octaédrica alrededor del átomo de niobio, con el nitrógeno amino virtualmente *trans* al anillo ciclopentadienilo. El nitrógeno amino se localiza en la posición axial [Cg-Nb-N(2) \approx 184.3°]. Los ligandos amido y amino presentan distintos tipos de enlace con el metal, lo que se demuestra por las diferencias en las distancias Nb-N, así como por el entorno de coordinación de los átomos de nitrógeno. La corta distancia de enlace Nb-N(1) (2.011(18) Å) se encuentra dentro del intervalo descrito para enlaces Nb-N con un significativo carácter de doble enlace (1.935-2.102 Å). Por otro lado, el átomo de nitrógeno N(1) presenta un entorno plano con una suma de ángulos cercana a los 360° y, por tanto, con una hibridación sp^2 , lo que sugiere una apreciable interacción $N(\rho\pi)$ - $Nb(d\pi)$. La coordinación del grupo NHMe se refleja en la distancia Nb-N(2) de 2.33(2) Å, dentro del intervalo descrito para un enlace sencillo (2.10-2.51 Å).

1.2. Reactividad de derivados $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}', \text{Cp}^*$) con etilenodiaminas.

A lo largo de este apartado se van a discutir los resultados obtenidos del estudio de la reactividad de los compuestos $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{Me}_5$) con etilenodiaminas. Lo que se pretende es establecer la influencia tanto del centro metálico, como de los diferentes sustituyentes del anillo ciclopentadienilo en el complejo final obtenido. En el *apartado 1.1.* discutido anteriormente se ha observado cómo la presencia de un enlace Si-Cl en el grupo sustituyente del anillo ciclopentadienilo marca, de una forma determinante, la reactividad de los complejos de niobio. Posteriormente, uno de nuestros objetivos ha sido analizar y estudiar la reactividad en complejos en los que este enlace Si-Cl no existe.

1.2.1. Estudio preparativo.

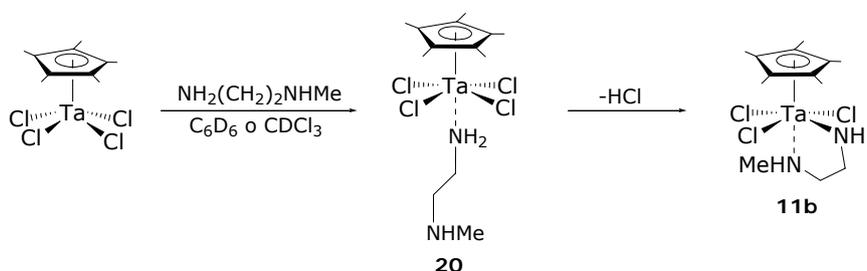
Las reacciones de aminólisis de los complejos $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*, \text{Cp}'$),^[21,50-52] con etilenodiaminas **en proporción 1(M):1(diamina)**, en disolventes aromáticos, permiten la obtención de los derivados mononucleares amido-amino descritos en el *Capítulo 2*, $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{R} = \text{H}, \text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}', \mathbf{6}$; $\text{Cp}^*, \mathbf{7a}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*, \mathbf{7b}$; $\text{M} = \text{Ta}, \text{R} = \text{H}, \text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}', \mathbf{10}$; $\text{Cp}^*, \mathbf{11a}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*, \mathbf{11b}$) (*Esquema 3.11.*), como sólidos de color verde (**6**), naranja (**7a** y **7b**) o amarillo (**10**, **11a** y **11b**) con buenos rendimientos.



Esquema 3.11. Reacciones de aminólisis de $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$.

Los mismos productos finales se forman cuando las reacciones se llevan a cabo en ausencia de trietilamina e incluso en defecto de diamina, aunque en estos casos queda producto de partida sin reaccionar.

Cuando la reacción de $[TaCp^*Cl_4]$ con un equivalente de *N*-metiletilenodiamina, $NH_2(CH_2)_2NHMe$, en ausencia de NEt_3 , fue estudiada por RMN de 1H se observó la formación regioespecífica del intermedio aducto $[TaCp^*Cl_4\{\kappa-NH_2(CH_2)_2NHMe\}]$ (**20**), el cual lentamente se convierte en el derivado amido-amino final **11b** (*Esquema 3.12*), corroborando que el primer paso en estos procesos, tal y como se había propuesto, es la coordinación de la diamina al átomo metálico y que es el grupo amino coordinado el que participa en el proceso de aminólisis posterior.



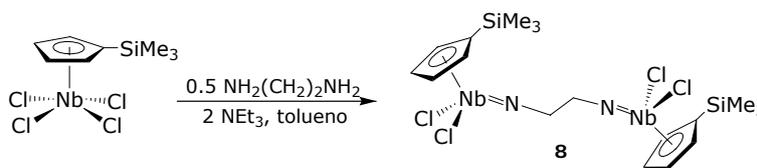
*Esquema 3.12. Formación del aducto **20** y posterior transformación en **11b**.*

Además, la constatación de que la diamina se coordina al átomo de tántalo exclusivamente a través del extremo amina menos sustituido proporciona una clave importante a la hora de entender el sentido de muchos de los procesos estudiados a lo largo del presente trabajo. En este sentido, se ha observado que la disminución del número de átomos de hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno amino implica una disminución de la tendencia de este grupo a coordinarse. El origen de dicho efecto cabría atribuírselo tanto a la disminución de la nucleofilia de dicho grupo, según aumenta el requerimiento

estérico de los sustituyentes, como a la menor capacidad para establecer enlaces de hidrógeno, lo que se ha comprobado que contribuye a estabilizar la interacción Nb-N.^[53,54]

La presencia del segundo extremo amina con capacidad coordinante resulta clave, de nuevo, a la hora de determinar el curso de la reacción ya que, una vez formado el derivado amido, la coordinación de este grupo estabiliza el sistema amido-amino, impidiendo que se produzca la aminólisis de un enlace M-Cl (M = Nb, Ta) adicional. De hecho, en ninguno de los casos, cuando la reacción se lleva a cabo en las condiciones descritas, fue viable obtener el derivado imido mononuclear por aminólisis de un segundo enlace M-Cl, independientemente del exceso de trietilamina empleado, al contrario de lo que sucede cuando estas reacciones se realizan con monoaminas.

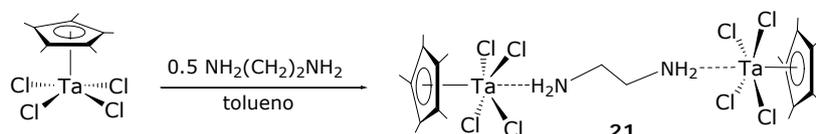
Es importante destacar que cuando se usa una cantidad de amina menor se observan comportamientos claramente diferenciados. Así, por tratamiento de $[\text{NbCp}'\text{Cl}_4]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) **con medio equivalente** de etilendiamina en tolueno y en presencia de la cantidad apropiada de NEt_3 , fue posible la obtención del complejo μ -bis-imido dinuclear $[(\text{NbCp}'\text{Cl}_2)_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\}]$ (**8**) (*Esquema 3.13.*), como un sólido de color amarillo. El compuesto **8** se forma como consecuencia de un proceso intermolecular que supone la doble desprotonación de ambos extremos NH_2 de la diamina.



*Esquema 3.13. Formación del derivado μ -bis-imido **8**.*

Sin embargo, cuando esta misma reacción se realiza con el complejo análogo de niobio que posee el anillo ciclopentadienilo permetilado, $[NbCp^*Cl_4]$, el proceso se detiene en el correspondiente derivado amido-amino **7a** y no se observa la formación del complejo dinuclear **9** análogo a **8**. Este hecho es debido a la menor acidez del átomo de niobio como consecuencia del mayor poder electrodonador del anillo pentametilciclopentadienilo.

La formación de derivados μ -bis-imido dinucleares tampoco se observa cuando se trata de derivados de tántalo, lo que de nuevo pone de manifiesto la diferente tendencia que muestran los enlaces Nb-Cl y Ta-Cl a sufrir procesos de aminólisis como resultado de la diferente acidez que presentan ambos metales. Las reacciones de los derivados monociclopentadienilo de tántalo con etilendiaminas nunca progresan más allá del complejo amido-amino, ni siquiera cuando se realizan con defecto de la diamina y exceso de trietilamina. Incluso, en ausencia de NEt_3 , el tratamiento de $[TaCp^*Cl_4]$ con 0.5 equivalentes de etilendiamina permite la obtención del aducto dinuclear $[(TaCp^*Cl_4)_2(\mu-\{NH_2(CH_2)_2NH_2\})]$ (**21**), como un sólido cristalino de color naranja, con un elevado rendimiento (*Esquema 3.14*). Este complejo ha sido aislado y completamente caracterizado por RMN y análisis elemental.

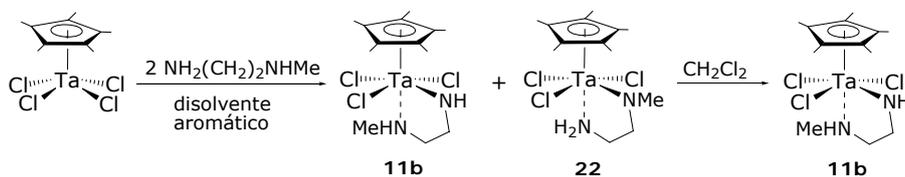


Esquema 3.14. Formación del aducto dinuclear 21.

Aunque es lógico esperar que el primer paso en la formación del complejo μ -bis-imido de niobio **8** sea la formación de un intermedio aducto dinuclear análogo a **21**, la formación de este tipo de aductos no se ha observado en ningún caso para niobio. Cuando

las reacciones se realizan en ausencia de trietilamina, en todos los casos se obtiene el correspondiente compuesto amido-amino de niobio.

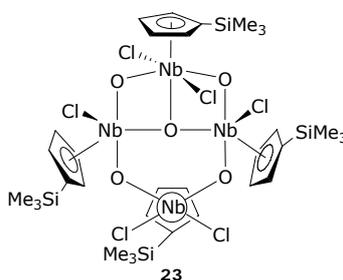
El resultado final de este tipo de reacciones también está influenciado por la naturaleza de la base empleada para la captación del HCl generado durante el proceso de aminólisis. Así, la reacción de $[\text{TaCp}^*\text{Cl}_4]$ **con dos equivalentes** de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$, en un disolvente aromático, conduce a una mezcla de los dos posibles isómeros **11b** y $[\text{TaCp}^*\text{Cl}_3\{\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (**22**) si bien, el producto predominantemente mayoritario es el complejo **11b**. Además, cuando dicha mezcla se disuelve en un disolvente clorado el complejo **22** se transforma totalmente en el isómero **11b** (*Esquema 3.15.*).



Esquema 3.15. Formación de los isómeros 11b y 22.

La mayoría de estos complejos se forman cuantitativamente, aunque sólo los derivados amido-amino y aductos amino son perfectamente manejables utilizando las técnicas de Schlenk y atmósfera inerte convencionales y se pudieron aislar analíticamente puros. En cambio, los complejos μ -bis-imido (**8** y **9** sintetizados según se describe en el Capítulo 2, y **8** obtenido de forma directa como se describe en este apartado) son extremadamente sensibles frente a la humedad y todos los intentos por obtener datos adecuados para su análisis elemental resultaron infructuosos. De hecho, los intentos realizados por cristalizar **8** no fueron satisfactorios, obteniéndose siempre mezclas de productos de hidrólisis, cuyo

componente principal es el complejo oxo de niobio tetranuclear $[\{NbCp^*Cl(\mu_2-O)\}_4(Cl)_2(\mu_3-O)]$ (**23**) (*Esquema 3.16.*). Aunque el complejo **23** no pudo ser caracterizado por RMN debido a que presenta baja solubilidad en todos los disolventes deuterados de uso común, su estructura pudo ser establecida mediante difracción de rayos-X. La naturaleza tetranuclear del complejo **23** es un hecho relevante ya que los productos de hidrólisis de los complejos monociclopentadienilo de niobio bajo condiciones suaves conducen a óxidos dinucleares,^[21,55,56] lo que nos hace pensar que este comportamiento inusual pueda deberse a la naturaleza dinuclear del complejo **8**.



Esquema 3.16. Oxocomplejo 23.

1.2.2. Caracterización estructural.

Todos los complejos descritos en este apartado se han caracterizado por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y análisis elemental de C, H y N. Los complejos **6** y **23** han sido caracterizados también por difracción de rayos-X de monocristal. A continuación se discuten los aspectos más relevantes relacionados con la caracterización espectroscópica y difracción de rayos-X.

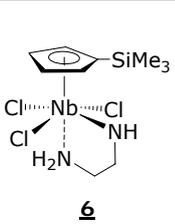
✓ ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

El comportamiento espectroscópico de RMN de estos compuestos se encuentra de acuerdo con las estructuras propuestas. A partir del estudio de estas especies por RMN de ^1H , podemos establecer la simetría C_s de los compuestos **6**, **7a**, **10**, **11a** y **22** en disolución (*Tabla 3.6.*).

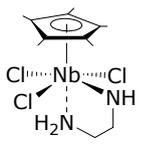
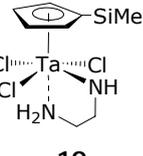
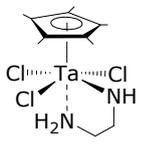
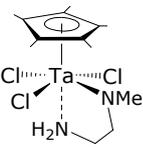
En los complejos **6** y **10**, que presentan un ligando trimetilsililciclopentadienilo, la presencia de un plano de simetría hace que los protones del anillo sean químicamente equivalentes, aunque no magnéticamente, por lo que aparecen como un sistema de espín AA'BB'. En cuanto al espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los átomos de carbono del anillo dan tres señales, una para el *Cipso* (directamente unido al átomo de silicio), otra para los dos carbonos más próximos al átomo de silicio y otra, para los dos átomos de carbono más alejados.

Para los complejos **7a**, **11a** y **22** con el ligando pentametilciclopentadienilo, se observa para dicho anillo un singlete en el espectro de RMN de ^1H y dos resonancias en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_5Me_5 y C_5Me_5).

Tabla 3.6. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$ de los complejos **6**, **7a**, **10** y **11a** en CDCl_3 y del complejo **22** en C_6D_6 .

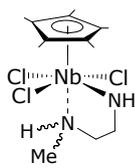
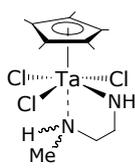
Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p style="text-align: center;">6</p>	SiMe_3	0.38 (s, 9H)	0.1
	CH_2NH_2	3.63 (m, 2H)	43.9
	TaNHCH_2	4.10 (m, 2H)	61.7
	NH_2	5.12 (s.a., 2H)	
	C_5H_4	6.66, 6.95 (m, 2x2H)	123.7, 123.9
	NbNHCH_2	10.23 (s.a., 1H)	
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		128.7

Continuación **Tabla 3.6.**

 <p style="text-align: center;">7a</p>	<p>C_5Me_5 CH_2NH_2 $TaNHCH_2$ NH_2 $NbNHCH_2$ C_5Me_5</p>	<p>2.22 (s, 15H) 3.35 (m, 2H) 4.07 (m, 2H) 5.07 (s.a., 2H) 8.96 (s.a., 1H)</p>	<p>13.0 43.6 60.8 127.6</p>
 <p style="text-align: center;">10</p>	<p>$SiMe_3$ CH_2NH_2 $TaNHCH_2$ NH_2 C_5H_4 $TaNHCH_2$ $C_5H_4-Cipso$</p>	<p>0.35 (s, 9H) 3.60 (m, 2H) 4.33 (m, 2H) 4.87 (s.a., 2H) 6.43, 6.75 (m, 2x2H) 8.45 (s.a., 1H)</p>	<p>0.1 43.7 57.2 121.3, 121.4 125.6</p>
 <p style="text-align: center;">11a</p>	<p>C_5Me_5 CH_2NH_2 $TaNHCH_2$ NH_2 $TaNHCH_2$ C_5Me_5</p>	<p>2.29 (s, 15H) 3.54 (m, 2H) 4.24 (m, 2H) 4.84 (s.a., 2H) 7.35 (s.a., 1H)</p>	<p>12.4 43.6 59.9 124.2</p>
 <p style="text-align: center;">22</p>	<p>C_5Me_5 CH_2NH_2 $TaNMe$ $TaNMeCH_2$ NH_2CH_2 C_5Me_5</p>	<p>2.14 (s, 15H) 2.45 (m, 2H) 3.13 (s, 3H) 3.53 (t, 2H, $^3J = 6.0$ Hz) 4.26 (s.a., 2H)</p>	<p>12.9 42.1 52.9 67.7 126.4</p>

En los compuestos **6**, **7a**, **10**, **11a** y **22** los protones correspondientes a la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ aparecen como un sistema de espín AA'BB'KK', mientras que los espectros de RMN de ^1H de **7b** y **11b** (Tabla 3.7.) se ajustan a lo esperado para especies quirales, observándose un multiplete por cada uno de los protones diastereotópicos de los dos grupos metileno de la cadena. Este comportamiento espectroscópico indica la fuerte coordinación del grupo amino NHMe al metal (el protón NHMe aparece como una señal ancha, mientras que los protones del grupo metilo NHMe lo hacen como un doblete), lo que impide la racemización del átomo de nitrógeno.^[15] El desplazamiento a campo bajo de los protones del grupo amino para los complejos **6**, **7**, **10**, **11** y **22** avala dicha interacción de enlace.

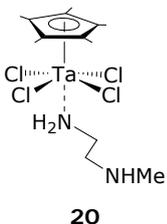
Tabla 3.7. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$ de los complejos **7b** y **11b** en CDCl_3 .

Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p>7b</p>	C_5Me_5	2.12 (s, 15H)	13.2
	CH_2NHMe	3.06 (d, 3H, $^3J = 5.6$ Hz)	40.7
	CH_2NHMe	3.21, 3.34 (m, 2x1H)	53.9
	NbNHCH_2	3.90 (m, 2x1H)	57.0
	NHMe	5.30 (s.a., 1H)	
	NbNHCH_2	8.99 (s.a., 1H)	
	C_5M_5		127.5
 <p>11b</p>	C_5Me_5	2.29 (s, 15H)	12.6
	CH_2NHMe	3.17 (d, 3H, $^3J = 6.0$ Hz)	40.5
	CH_2NHMe	3.25, 3.46 (m, 2x1H)	53.2
	TaNHCH_2	4.07, 4.16 (m, 2x1H)	54.9
	NHMe	5.02 (s.a., 1H)	
	TaNHCH_2	7.40 (s.a., 1H)	
	C_5Me_5		124.2

El protón del grupo amido aparece a campo considerablemente más bajo ($\delta \geq 8$ en el caso de Nb y para Ta $\delta > 7$) si comparamos con otros complejos alquilamido de estos mismos metales (generalmente en $\delta \approx 6-8$ y $\delta \approx 5$, respectivamente).^[38] Dicho comportamiento espectroscópico se puede atribuir, de nuevo, a la disposición quelato del ligando amido-amino que fuerza al protón del grupo amido a aproximarse al anillo ciclopentadienilo, experimentando la influencia de su anisotropía magnética.^[57-59] La caracterización estructural de **6** por difracción de rayos-X confirma esta observación.

El espectro de RMN de 1H del complejo **20** (*Tabla 3.8.*), además de la resonancia propia de los protones de los grupos metilo del ligando pentametilciclopentadienilo, muestra un juego de señales paralelo al de la *N*-metiletilenodiamina, aunque algunos de los desplazamientos químicos difieren notablemente de los de la diamina libre, lo que confirma que se trata del correspondiente aducto. El dato más relevante es la diferencia de desplazamiento entre los protones de ambos grupos NH_2 y $NHMe$ a campo bajo (δ 5.14) y alto (δ 0.03), respectivamente, lo que indica que la coordinación al átomo de tántalo se produce a través del primero de ellos.

Tabla 3.8. Datos de RMN de 1H y ^{13}C δ (ppm) de los complejos **20** en C_6D_6 .

Compuesto	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$
 20	CH_2NHMe	0.03 (s.a., 1H)	
	CH_2NHMe	1.92 (m, 2H)	35.5
	CH_2NHMe	1.93 (s.a., 3H)	44.1
	C_5Me_5	2.35 (s, 15H)	13.2
	$TaNH_2CH_2$	3.36 (m, 2H)	52.1
	$TaNH_2CH_2$	5.14 (s.a., 2H)	
	C_5Me_5		132.4

A pesar de que el complejo **9** no se ha obtenido mediante el proceso de aminólisis de $[\text{NbCp}^*\text{Cl}_4]$, en este apartado se va a discutir su caracterización estructural dadas sus similitudes con el compuesto **8**.

El comportamiento espectroscópico de **8**, **9** y **21** (*Tabla 3.9.*) es similar y relativamente sencillo debido a la elevada simetría de estos compuestos, de acuerdo a su naturaleza dinuclear consistente en dos fragmentos metálicos espectroscópicamente equivalentes, en los que cada uno de ellos posee simetría C_s . El espectro de RMN de ^1H muestra, junto con las señales características para el ligando Cp^R , un singlete a δ 3.63, 3.97 y 3.67 para **8**, **9** y **21**, respectivamente, cuya integral se corresponde con los cuatro protones de los dos grupos metileno de la cadena. Adicionalmente, el espectro del compuesto **21** muestra una señal ancha a campo bajo asignable a los cuatro protones de los dos grupos amino.

Tabla 3.9. Datos de RMN ^1H y ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ de los complejos **8** y **9** en C_6D_6 y **21** en CDCl_3 .

Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
8	SiMe_3	0.22 (s, 18H)	-0.6
	CH_2CH_2	3.63 (s, 4H)	67.1
	C_5H_4	6.23, 6.39 (m, 2x4H)	113.7, 122.7
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-Cipso}$		134.6
9	C_5Me_5	1.78 (s, 30H)	
	CH_2CH_2	3.97 (s, 4H)	

Continuación **Tabla 3.9.**

Compuesto	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$
<u>21</u>	C_5Me_5	2.58 (s, 30H)	13.4
	CH_2CH_2	3.67 (m, 4H)	46.5
	NH_2	4.50 (s.a., 4H)	
	C_5Me_5		133.0

✓ DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

- Estudio cristalográfico de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_3\{NH(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}]$ (**6**).

Los cristales de **6** adecuados para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron por cristalización en benceno. De hecho, el cristal contiene media molécula de benceno por cada molécula de **6** en la red. La estructura molecular está representada en la **Figura 3.4.** y los valores más relevantes de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 3.10.**

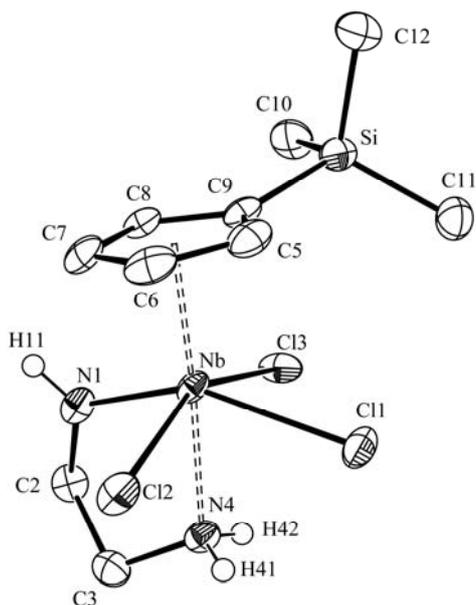


Figura 3.4. Diagrama ORTEP del complejo **6** con elipsoides del 50% de probabilidad.

Tabla 3.10. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo **6**.

Distancias de enlace (Å)			
Nb-Cg	2.139	Nb-Cl(1)	2.5114(12)
Nb-N(1)	1.992(4)	Nb-Cl(2)	2.4880(12)
Nb-N(4)	2.255(5)	Nb-Cl(3)	2.4868(12)
N(1)-C(2)	1.467(7)	N(4)-H(41)⋯Cl(3)	2.57(5)
N(4)-C(3)	1.480(7)	N(4)-H(42)⋯Cl(2)	2.72(6)
C(2)-C(3)	1.507(7)		
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Nb-N(1)	102.5	C(2)-N(1)-H(11)	120(3)
Cg-Nb-N(4)	176.3	C(3)-N(4)-Nb	112.9(3)
Nb-N(1)-C(2)	122.9(3)	C(3)-N(4)-H(41)	115(3)
Nb-N(1)-H(11)	117(3)	C(3)-N(4)-H(42)	111(4)

La estructura de **6** es similar a la discutida anteriormente para el complejo análogo **13**. Se trata de una especie mononuclear en la que el átomo de niobio presenta un entorno de coordinación *pseudo*-octaédrico, con el átomo de nitrógeno amino en posición *trans* al anillo ciclopentadienilo.

La distinta naturaleza del enlace que presentan los ligandos amido y amino con el metal se pone de manifiesto por las diferencias en las distancias Nb-N, así como por el entorno de coordinación de los átomos de nitrógeno. El átomo de nitrógeno amido se encuentra en el plano ecuatorial. Esta disposición permite el solapamiento entre el orbital *p* lleno del nitrógeno N(1) y el único orbital de niobio que queda con carácter aceptor π , situado en dicho plano. La corta distancia de enlace Nb-N(1) (1.992(4) Å) se encuentra dentro del intervalo descrito para enlaces Nb-N con un significativo carácter de enlace doble (1.935-2.102 Å).^[38,39,45,46] Además, este átomo de nitrógeno presenta un entorno plano, con una suma de ángulos cercana a los 360° y, por tanto, con una hibridación sp^2 , lo que está de acuerdo con una apreciable interacción $N(p\pi)$ - $Nb(d\pi)$. La coordinación del grupo NH_2 se refleja tanto en el valor de la distancia Nb-N(4) de 2.255(5) Å, que se encuentra dentro del intervalo descrito para un enlace sencillo (2.10-2.51 Å),^[5,35,48,49] como en el entorno tetraédrico del átomo de nitrógeno, lo que confirma una hibridación sp^3 .

El ángulo Cg-Nb-N(1) es más agudo (102.5°) que el correspondiente ángulo encontrado en derivados monociclopentadienilo de niobio con un grupo amido monodentado, cuyos valores caen, normalmente, en el intervalo comprendido entre 106.60° y 116.17°.^[19,39,60] Este hecho se ha de atribuir a la disposición quelato del ligando amido-amino y al pequeño tamaño del sustituyente de éste, el átomo de hidrógeno. Luego, es esta

disposición del ligando amido-amino la que obliga al átomo de nitrógeno amido a desplazarse fuera del plano descrito por los tres átomos de cloro, hacia el anillo ciclopentadienilo. Como consecuencia de esto, el átomo de hidrógeno se sitúa lo suficientemente próximo al ligando ciclopentadienilo como para experimentar la anisotropía magnética de éste, como ya se ha comentado anteriormente en la discusión espectroscópica sobre su comportamiento estructural en disolución.

Considerando el valor de la suma de los radios de van der Waals para H y Cl, ($1.2 + 1.75 = 2.95 \text{ \AA}$), el contacto intermolecular $X-H\cdots Y$ se clasifica como fuerte cuando la distancia es $\leq 2.52 \text{ \AA}$, intermedio en el intervalo $2.52-2.95 \text{ \AA}$ y débil en el margen $2.95-3.15 \text{ \AA}$.^[61,62] En este sentido, son particularmente relevantes los enlaces de hidrógeno observados en **6**, que aunque de intensidad media [$2.57(5)$ y $2.72(6) \text{ \AA}$], sin embargo, son lo suficientemente importantes como para inducir una determinada ordenación de las moléculas en estado sólido.^[63,64] De esta manera, las moléculas de **6**, unidas a través de puentes de hidrógeno ($N-H\cdots Cl$), forman cadenas infinitas que se propagan a lo largo del eje cristalográfico *b* (**Figura 3.5.**). Cada molécula dona dos $N-H\cdots Cl$ enlaces de hidrógeno y acepta otros dos.

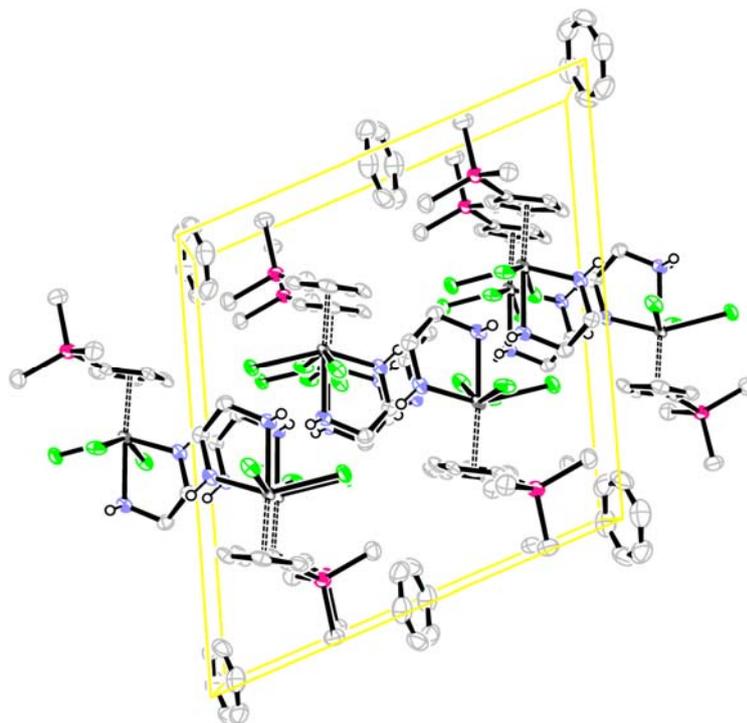


Figura 3.5. Representación de la ordenación molecular de **6** a lo largo del eje *b*.

- Estudio cristalográfico de $[\{NbCp^*Cl(\mu_2-O)\}_4(Cl)_2(\mu_3-O)]$ (**23**).

A pesar de la dificultad, debido a su baja solubilidad, para caracterizar el complejo **23** por RMN, afortunadamente su estructura se pudo establecer sin ambigüedad alguna por difracción de rayos-X.

El análisis por difracción de rayos-X del complejo **23** revela que se trata de una especie oxo tetranuclear de niobio con estructura asimétrica (**Figura 3.6.**). El cristal contiene media molécula de *n*-hexano (altamente desordenado) por cada molécula de complejo en la red. Es uno de los pocos ejemplos descritos de derivados oxo de

niobio o tántalo con más de tres átomos metálicos.^[50,55,56,65-67] Una selección de distancias y ángulos se enumeran en la **Tabla 3.11**.

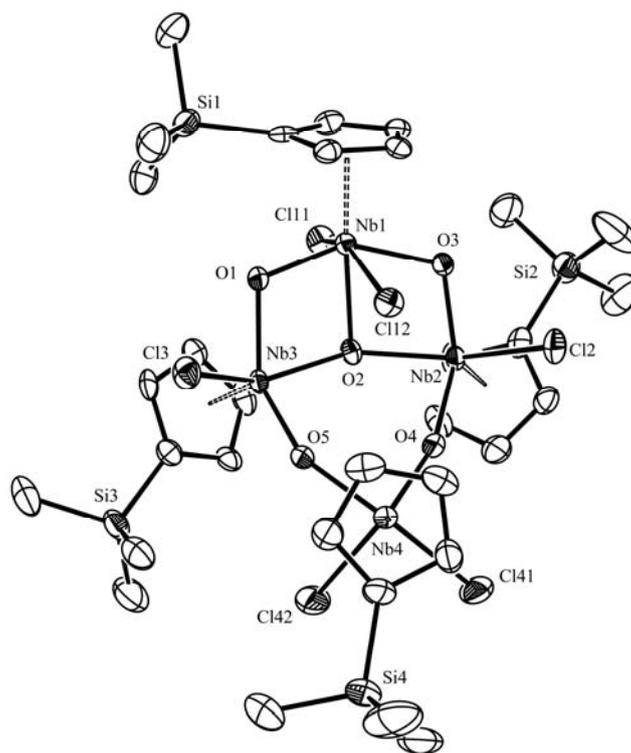


Figura 3.6. Diagrama ORTEP del complejo **23** con elipsoides del 50% de probabilidad.

Tabla 3.11. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo **23**.

Distancias de enlace (Å)			
Nb(1)-O(1)	1.885(3)	Nb(3)-O(1)	1.992(3)
Nb(1)-O(3)	1.999(3)	Nb(3)-O(2)	2.032(3)
Nb(1)-O(2)	2.164(3)	Nb(3)-O(5)	1.843(3)
Nb(1)-Cl(11)	2.4363(13)	Nb(3)-Cl(3)	2.4175(14)
Nb(1)-Cl(12)	2.5806(12)	Nb(4)-O(4)	1.813(3)
Nb(2)-O(3)	1.870(3)	Nb(4)-O(5)	2.000(3)
Nb(2)-O(4)	2.023(3)	Nb(4)-Cl(41)	2.4246(16)
Nb(2)-O(2)	2.052(3)	Nb(4)-Cl(42)	2.4111(15)
Nb(2)-Cl(2)	2.3976(14)		
Ángulos de enlace (°)			
Nb(1)-O(1)-Nb(3)	110.68(16)	Nb(2)-O(3)-Nb(1)	107.09(15)
Nb(3)-O(2)-Nb(2)	145.62(16)	Nb(4)-O(4)-Nb(2)	161.93(19)
Nb(3)-O(2)-Nb(1)	98.94(13)	Nb(3)-O(5)-Nb(4)	155.05(19)
Nb(2)-O(2)-Nb(1)	95.16(13)		

La estructura tricíclica del compuesto **23** se encuentra definida por dos unidades NbCp'Cl y dos NbCp'Cl₂ conectadas a través de cuatro grupos oxo doble-puente periféricos y un grupo oxo triple-puente interanular. El núcleo central de la estructura recuerda a los encontrados en varios óxidos de titanio tetranucleares, $[\{TiCp^R(\mu_2-O)\}_4(X)_2(\mu_2-O)]$,^[68,69] los cuales se describen con estructura de mariposa. Sin embargo, en este caso, el puente oxo interno conecta tres de los cuatro átomos de niobio (μ_3-O), provocando una distorsión considerable lo que se hace patente en el achatamiento y planaridad de una de las alas. En este sentido, la estructura central de **23** se puede definir como de mariposa asimétrica, donde una de las alas está definida por un anillo de seis miembros Nb₃O₃, mientras que la otra consiste en dos anillos de cuatro miembros (Nb₂O₂) fusionados, que comparten un fragmento NbO.

La distinta geometría de coordinación que muestran los dos átomos de niobio de las puntas de las alas, Nb(1) y Nb(4), es consecuencia de la presencia del grupo oxo triple-puente. Mientras que Nb(4) es un centro pentacoordinado con disposición *cis*, Nb(1) muestra un entorno *pseudo*-octaédrico con los dos átomos de cloro mutuamente en *trans* y el oxígeno μ_3 -O en posición axial. Otras consecuencias estructurales de la presencia del enlace Nb(1)-O(2) son el cierre de los ángulos Nb(1)-(μ_2 -O)-Nb(adyacente) [107.09(15) y 98.94(13)°] y la contracción de las distancias Nb(1)-Nb(adyacente) [3.1132(7) y 3.1902(7) Å] respecto a los correspondientes valores en torno a Nb(4) [161.93(19) y 155.05(19)°; 3.1132(7) y 3.1902(7) Å]. Tanto los valores de los ángulos Nb(1)-(μ_2 -O)-Nb(adyacente) como de las distancias Nb(1)-Nb(adyacente) son similares a los encontrados en sistemas oxo trinucleares de niobio.^[50,55,56,70]

El átomo de oxígeno triplemente conectado muestra una geometría piramidal marcadamente distorsionada, poco usual, con dos ángulos considerablemente más agudos [Nb(1)-O(2)-Nb(3), 98.94(13)°; Nb(1)-O(2)-Nb(2), 95.16(13)°] que el tercero [Nb(2)-O(2)-Nb(3), 145.62(16)°]. Mientras que los dos primeros valores son normales para grupos μ_3 -O, el último es incluso más abierto que los encontrados para grupos μ_2 -O en estos derivados. Tal asimetría se manifiesta también en las distancias Nb-(μ_3 -O). El átomo de oxígeno se encuentra 0.1 Å más cerca de los átomos de niobio de la *bisagra* de la mariposa (el valor promedio 2.042 Å) que del átomo de niobio de la punta del ala (2.164(3) Å), dentro del intervalo normal para un enlace covalente dativo O-Nb. Los oxígenos doble-puente en el núcleo estructural son notablemente asimétricos. Para cada centro de niobio, una de las distancias es entre 0.12 y 0.20 Å más larga que la otra. Las distancias cortas y largas se van alternando a lo largo del perímetro del núcleo estructural. Las distancias largas se encuentran en el intervalo de valores encontrados en compuestos oxo

trinucleares de niobio, mientras que las cortas lo son incluso más que las encontradas en derivados oxo dinucleares de niobio en los que se ha propuesto una significativa contribución π .^[56]

Las distancias Nb-Cl son razonablemente similares. La única excepción es la distancia Nb(1)-Cl(12) cuyo valor de 2.5806(12) Å es considerablemente superior a las restantes, cuyo valor promedio es de 2.417 Å. Además, este átomo de cloro se desvía 0.557 del plano definido por los átomos Nb(1), O(2) y Nb(4) que divide el sistema Nb₄O₅, aproximándose al átomo de niobio Nb(2).

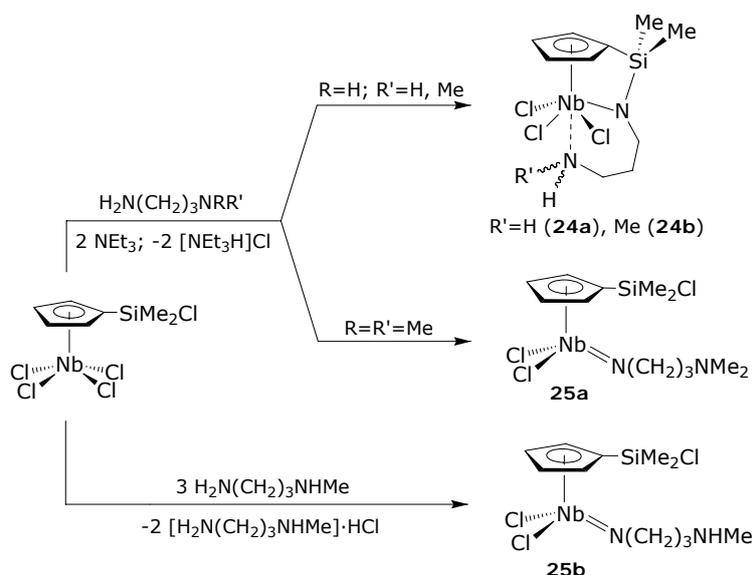
Parte II: Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas $H_2N(CH_2)_nNRR'$ ($n \geq 3$).

Para comprobar la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada de la diamina en la naturaleza del producto final, se llevaron a cabo las reacciones del complejo $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con diaminas en las que la cadena carbonada presenta tres o más grupos metileno $NH_2(CH_2)_nNRR'$ ($n = 3, R = R' = H, Me; R = H, R' = Me; n = 4, 5, R = R' = H$). Dichas reacciones permitieron, fundamentalmente, la obtención de compuestos tipo amino e imido dinucleares y ciclopentadienil-silil-amido-amino mononucleares.

II.1. Estudio preparativo.

Cuando tratamos $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con un equivalente de 1,3-propanodiamina o *N*-metil-1,3-propanodiamina, en tolueno y en presencia de dos equivalentes de NEt_3 , obtenemos los correspondientes derivados ciclopentadienil-silil-amido-amino $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_3]$ ($\text{R} = \text{H}$, **24a**; Me , **24b**), que se aíslan como sólidos amarillos con un alto rendimiento. Al igual que sucede con las etilendiaminas, la reacción transcurre con la aminólisis de enlaces Nb-Cl y Si-Cl y la doble desprotonación del grupo NH_2 . Sin embargo, en la reacción con *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina, se obtiene un sólido de color verde que se identifica como el derivado imido mononuclear $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]$ (**25a**) (*Esquema 3.17*). Este compuesto se forma por eliminación de dos moléculas de HCl como consecuencia de la aminólisis de dos enlaces Nb-Cl, permaneciendo el enlace Si-Cl sin reaccionar. Este resultado contrasta con el obtenido en la reacción con *N,N*-dimetiletilendiamina, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, en la que se obtiene el derivado ciclopentadienil-silil-amido-amino **12c**.

Cuando estas mismas reacciones se llevan a cabo con un exceso de la diamina [proporción molar 1(Nb):3(diamina)], en ausencia de trietilamina (la propia diamina es empleada a su vez como base), el resultado obtenido depende de la diamina empleada. Así, en el caso de la 1,3-propanodiamina y la *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina, los complejos obtenidos son los mismos que cuando se emplea NEt_3 como base, **24a** y **25a**, respectivamente. Sin embargo, en el caso de la *N*-metil-1,3-propanodiamina el resultado es notablemente diferente ya que, se obtiene el derivado imido mononuclear $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}]$ (**25b**), en lugar del compuesto ciclopentadienil-silil-amido-amino **24b** (*Esquema 3.17*).



Esquema 3.17. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con $H_2N(CH_2)_3NRR'$.

Si comparamos el comportamiento observado en las reacciones con propanodiaminas y frente a los resultados encontrados en las reacciones análogas con las correspondientes etilenodiaminas, podemos deducir que difiere claramente en función de la naturaleza de la diamina que se emplea. Este hecho se debe atribuir a la diferente capacidad del segundo grupo amina a coordinarse intramolecularmente al átomo metálico. Dicha capacidad coordinativa depende principalmente de dos factores estructurales de las diaminas, la longitud de la cadena hidrocarbonada y la naturaleza de los sustituyentes del nitrógeno amínico.

➤ Longitud de la cadena hidrocarbonada.

El emplear propanodiaminas, en lugar de etilenodiaminas, se traduce en un aumento del tamaño del anillo quelato formado en el proceso de coordinación intramolecular. Un anillo de cinco eslabones se convierte en uno de seis, lo que por lo general influye sensiblemente en la estabilidad termodinámica de los complejos.^[71-74] De hecho, del estudio teórico realizado sobre nuestros sistemas se concluye que el aumento del tamaño del metalaciclo en un eslabón se traduce en una desestabilización del sistema metalaciclo resultante del orden de 19 kJ/mol, consecuencia de un aumento significativo de la energía de tensión en el anillo. Sin embargo, la contribución de la entropía es poco relevante, al contrario de lo que sucede en otros sistemas análogos descritos en la bibliografía.^[75,76]

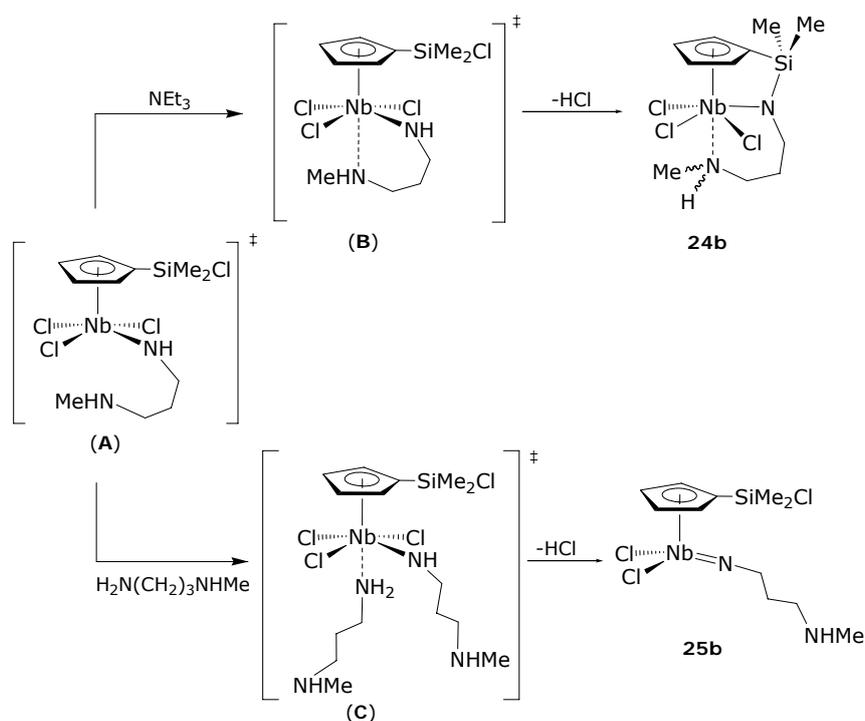
Por otro lado, según aumenta la longitud de la cadena, la diamina presenta una mayor tendencia a coordinarse intermolecularmente en lugar de intramolecularmente, probablemente debido a la disminución de la repulsión estérica entre los dos fragmentos metálicos, al situarse éstos más lejanos.

➤ Naturaleza de los sustituyentes del nitrógeno aminico.

Como se ha observado experimentalmente, una reducción del número de átomos de hidrógeno en el átomo de nitrógeno provoca una disminución de la tendencia del grupo amina a coordinarse al centro metálico. El origen de este efecto puede atribuirse por un lado, a la disminución de la nucleofilia del grupo amina, según aumenta el requerimiento estérico de sus sustituyentes, y por otro lado, a una menor capacidad para formar enlaces de hidrógeno con los átomos de cloro unidos al metal, $N-H \cdots Cl-Nb$, que contribuyen a estabilizar la interacción Nb-N.^[53,54]

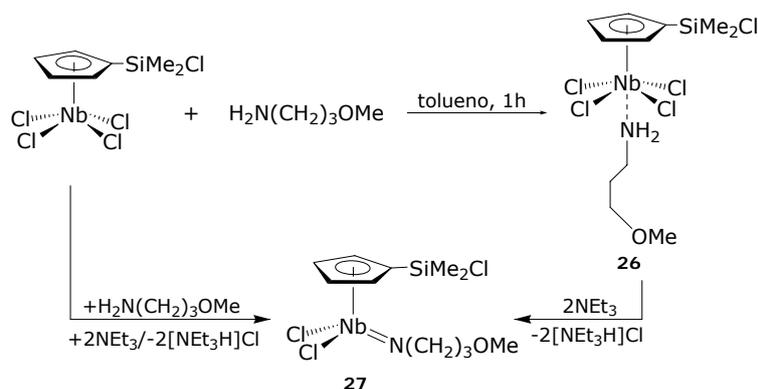
Por tanto, considerando la 1,3-propanodiamina y la *N*-metil-1,3-propanodiamina, la facilidad que presenta el grupo amina a coordinarse supera el desfavorable efecto que supone el aumento de la energía de tensión del metalacido resultante. Como consecuencia de ello, se produce la formación de los derivados ciclopentadienil-silil-amido **24a-b**, debido a la coordinación intramolecular del grupo amina, al igual que sucedía en las reacciones con etilenodiaminas. Sin embargo, en el caso de la *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina, la combinación de ambos factores estructurales desfavorables, el aumento de la longitud de la cadena y la presencia de dos grupos metilo en el átomo de nitrógeno, dificultan la coordinación intramolecular del grupo amina a lo largo del proceso dando lugar, por lo tanto, al correspondiente derivado imido **25a**.^[3,19]

En el caso de la *N*-metil-1,3-propanodiamina, los diferentes resultados obtenidos (en presencia de NEt_3 o exceso de diamina), se pueden atribuir a la distinta capacidad coordinativa de los tres diferentes grupos funcionales amina presentes en el medio (NEt_3 , NH_2 o $NHMe$). Cuando se emplea como base NEt_3 , una vez formado el intermedio amido (**A**) (*Esquema 3.18.*), es el extremo $NHMe$ del ligando el que se coordina al átomo de niobio (**B**), conduciendo por lo tanto al derivado ciclopentadienil-silil-amido **24b**. Sin embargo, en la reacción con exceso de diamina, una vez formado el intermedio amido (**A**), la mayor capacidad para coordinarse del extremo NH_2 de la diamina libre hace que sea éste el que se coordine al átomo de niobio, formándose el intermedio (**C**). De modo que, en este caso, el segundo proceso de aminólisis se produce sobre un enlace Nb-Cl adicional originando el derivado imido **25b**.



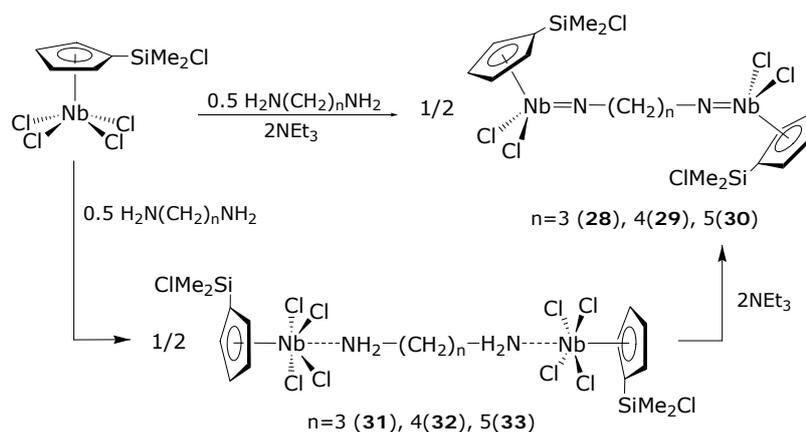
Esquema 3.18. Posibles caminos de reacción en la obtención de **24b** y **25b**.

El estudio de la reactividad de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con un equivalente de 3-metoxipropilamina permite observar, al igual que sucede con la 2-metoxietilamina, la coordinación de la misma al centro metálico a través del grupo amino, dando lugar a la formación del aducto $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\{\kappa\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OMe}\}]$ (**26**) (*Esquema 3.19*). Sin embargo, en este caso la adición de dos equivalentes de NEt_3 sobre una disolución de **26** en tolueno conduce a la formación del derivado imido $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}\}]$ (**27**), por la misma razón que en la reacción con *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina. El mismo resultado se obtiene cuando la reacción se hace directamente en presencia de dos equivalentes de NEt_3 o con tres equivalentes de 3-metoxipropilamina.



Esquema 3.19. Reactividad de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con 3-metoxipropilamina.

A la vista de los resultados discutidos, se planteó el estudio de las reacciones de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ frente a diaminas de mayor longitud de cadena. Así, el tratamiento de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con un equivalente de las diaminas no sustituidas $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 4, 5$) en tolueno y en presencia de NEt_3 , condujo cuantitativamente, en todos los ensayos, a la formación de los derivados dinucleares μ -bis-imido $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2\}_2(\mu-\{N(CH_2)_nN\})]$ ($n = 4, \mathbf{29}$; $5, \mathbf{30}$) (*Esquema 3.20.*), que tras el adecuado tratamiento se obtuvieron como sustancias puras con buenos rendimientos. De acuerdo con lo comentado anteriormente, la formación de derivados imido se justifica por el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada que dificulta la coordinación intramolecular del segundo grupo amina, como consecuencia de la baja estabilidad que presentaría el metalacilo resultante.



Esquema 3.20. Reactividad de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 3, 4, 5$).

Por otro lado, para justificar la formación exclusiva de los derivados dinucleares, independientemente de la proporción de la diamina empleada, incluso en exceso de ésta, hay que admitir que, una vez coordinado el primer grupo NH_2 , el segundo extremo amina se situaría lo suficientemente alejado como para que se vea favorecido el contacto con un segundo fragmento metálico.

Con el propósito de confirmar esta suposición, se planteó ver qué sucedía si estas reacciones se llevaban a cabo en proporción $1(\text{Nb}):0.5(\text{diamina})$ y en ausencia de trietilamina. Así, las reacciones de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con medio equivalente de diamina, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 4, 5$), conducen a los aductos dinucleares $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\}_2(\mu\text{-}\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2\})]$ ($n = 4, \mathbf{32}$; $5, \mathbf{33}$) (**Esquema 3.20.**) junto con un sólido blanco insoluble que no ha podido ser identificado, lo que provoca que el rendimiento con el que se obtienen dichos complejos no supere el 50 %. No obstante, una vez que estos complejos se aíslan, se transforman cuantitativamente (según se aprecia por RMN de ^1H) en el correspondiente derivado imido dinuclear (**29** o **30**), por tratamiento con la cantidad apropiada de NEt_3 . Este hecho experimental apunta a que el primer paso de reacción es la coordinación intermolecular de la diamina,

demostrando que a mayor longitud de cadena de la diamina, más favorable es la coordinación intermolecular.

En vista de estos resultados y teniendo en cuenta los obtenidos en las reacciones con el complejo análogo de titanio, $[Ti(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3]$,^[14] también se estudió la reacción de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ con 1,3-propanodiamina en proporción molar 1(Nb):0.5(diamina) en ausencia y presencia de trietilamina. La primera de las reacciones permite aislar el correspondiente aducto dinuclear $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4\}_2(\mu-\{NH_2(CH_2)_3NH_2\})]$ (**31**), mientras que si la reacción se realiza en presencia de NEt_3 , el producto obtenido es el complejo dinuclear μ -bis-imido $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2\}_2(\mu-\{N(CH_2)_3N\})]$ (**28**) (*Esquema 3.20*). El mismo resultado se obtiene cuando una disolución del aducto dinuclear **31** se trata con la cantidad adecuada de NEt_3 .

Para niobio la frontera que delimita la preferencia entre la coordinación intra- e intermolecular se establece para la 1,3-propanodiamina. Para diaminas más cortas, como las etilenodiaminas, la coordinación intramolecular es energéticamente la más favorable (la entalpía de formación del sistema quelato es 21 kJmol^{-1} más estable). En cambio, para diaminas más largas $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 4, 5$) la coordinación intermolecular es la más favorable, (para la 1,4-butanodiamina la diferencia de estabilidad es de 38 kJmol^{-1} a favor de la formación del aducto dinuclear). En el caso de la 1,3-propanodiamina la diferencia entre ambas situaciones es lo suficientemente pequeña ($\approx 10 \text{ kJmol}^{-1}$), como para que el curso de la reacción, y por tanto la naturaleza del producto final, dependa a su vez de otros factores como son la naturaleza de los sustituyentes del segundo grupo amina, la base empleada y la estequiometría de la reacción.

II.2. Caracterización estructural.

La caracterización de los compuestos descritos en este apartado se ha realizado en base a datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{29}Si , de análisis elemental de C, H, N y en el caso concreto de los complejos **24a** y **32** también fue posible determinar su estructura molecular por difracción de rayos-X.

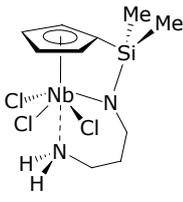
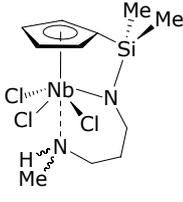
✓ ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **24a**, **25a**, **25b**, **26** y **27** (*Tablas 3.12.* y *3.13.*) presentan un sistema de espín AA'BB' para los protones del anillo ciclopentadienilo, una señal para los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio y tres multipletes para los protones de los grupos metileno del fragmento orgánico $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ (L = NRR', OMe), de acuerdo con la simetría C_s de dichas moléculas en disolución. Para los complejos **24a** y **26**, además se propone una interacción de enlace entre el grupo amino y el centro metálico, debido al desplazamiento a campo bajo de los protones del grupo NH_2 (4.81 y 5.50 ppm, respectivamente), con respecto al encontrado para la amina libre (alrededor de 1.10 ppm en ambos casos). Por el contrario, para los complejos imido **25a-b**, se descarta la coordinación intramolecular de dicho grupo al metal, debido a la simetría C_s que muestran en disolución y al desplazamiento a campo alto del protón del grupo NHMe (0.82 ppm) en **25b**.

Para el complejo **24b**, el espectro de RMN de ^1H (*Tabla 3.12.*) muestra un sistema de espín ABCD para los protones del anillo y dos señales para los protones de los grupos metilo unidos a silicio, además del desdoblamiento de las señales para los protones diastereotópicos de los grupos metileno de la cadena hidrocarbonada,

apareciendo cada uno de ellos como un multiplete. Estas características estructurales confirman la coordinación del grupo amino al metal ya que, debido a dicha coordinación y la presencia de dos sustituyentes diferentes en el átomo de nitrógeno, hacen del mismo un centro estereogénico.

Tabla 3.12. Datos de RMN de 1H , ^{13}C y ^{29}Si δ (ppm) y J (Hz) de los complejos **24a-b** y **25a-b** en $CDCl_3$.

Compuesto	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$
 <p>24a</p>	$SiMe_2$ $CH_2CH_2CH_2$	0.53 (s, 6H) 2.09, 3.42, 3.70 (m, 3x2H)	-4.5 27.4, 40.8, 56.1
	NH_2 $C_5H_4-Cipso$ C_5H_4	4.81 (s.a., 2H) 7.04, 7.05 (m, 2x2H)	107.3 126.2, 127.9
RMN-^{29}Si -12.8			
 <p>24b</p>	$SiMe_2$ $CH_2CH_2CH_2$	0.50, 0.53 (s, 2x3H) 1.92, 2.28, 3.02, 3.60, 3.72, 3.83 (m, 6x1H)	-5.3, -5.1 24.0, 49.5, 55.5
	$NHMe$ $NHMe$ $C_5H_4-Cipso$ C_5H_4	2.98 (d, 3H, $^3J = 6.3$ Hz) 4.72 (s.a., 1H) 6.94, 6.98, 7.10 (m, 4x1H)	42.1 106.6 126.2, 126.6, 127.3, 128.9
RMN-^{29}Si -11.9			

Continuación **Tabla 3.12.**

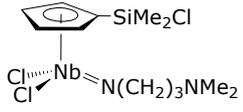
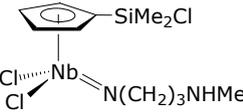
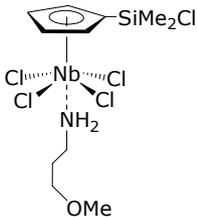
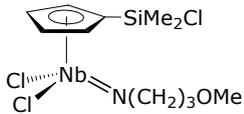
 <p style="text-align: center;">25a</p>	<p>SiMe₂ CH₂NMe₂ NMe₂ CH₂CH₂CH₂ NbNCH₂ C₅H₄</p>	<p>0.73 (s, 6H) 1.89 (m, 2H) 2.57 (s, 6H) 2.89 (m, 2H) 4.08 (m, 2H)</p>	<p>1.3 57.6 45.7 28.0 63.7</p>
<p style="text-align: center;">RMN-²⁹Si 15.3</p>	<p>C₅H₄ C₅H₄-Cipso</p>	<p>6.62, 6.79 (m, 2x2H)</p>	<p>114.4, 122.8 128.0</p>
 <p style="text-align: center;">25b</p>	<p>SiMe₂ NHMe CH₂CH₂CH₂ NHMe CH₂NHMe NbNCH₂ C₅H₄</p>	<p>0.74 (s, 6H) 0.82 (s.a., 1H) 2.06 (m, 2H) 2.71 (s.a., 3H) 3.13 (m, 2H) 4.23 (m, 2H)</p>	<p>2.8 29.8 34.9 47.8 66.3</p>
<p style="text-align: center;">RMN-²⁹Si 16.2</p>	<p>C₅H₄ C₅H₄-Cipso</p>	<p>6.59, 6.76 (m, 2x2H)</p>	<p>123.8, 122.4 132.4</p>

Tabla 3.13. Datos de RMN de 1H , ^{13}C y ^{29}Si δ (ppm) de los complejos **26** y **27** en $CDCl_3$.

Compuesto	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$
 <p style="text-align: center;">26</p>	SiMe ₂	0.88 (s, 6H)	2.8
	CH ₂ CH ₂ CH ₂	1.93, 3.59, 3.61 (m, 3x2H)	31.6, 45.7, 72.7
	OMe	3.31 (s, 3H)	59.9
	NH ₂	5.50 (s.a., 2H)	
	C ₅ H ₄	7.25, 7.38 (m, 2x2H)	132.0, 132.8
RMN- ²⁹ Si	C ₅ H ₄ -Cipso		136.8
14.8			
 <p style="text-align: center;">27</p>	SiMe ₂	0.72 (s, 6H)	2.7
	CH ₂ CH ₂ CH ₂	1.92, 3.47, 4.03 (m, 3x2H)	58.7, 63.2, 69.4
	OMe	3.32 (s, 3H)	30.9
	C ₅ H ₄	6.53, 6.63 (m, 2x2H)	113.8, 121.5
RMN- ²⁹ Si	C ₅ H ₄ -Cipso		123.2
15.9			

El estudio espectroscópico de los complejos **28-33** (*Tablas 3.14.* y *3.15.*) es relativamente sencillo debido a la elevada simetría que muestran estas especies dinucleares. En todos los casos se trata de especies que poseen dos fragmentos organometálicos espectroscópicamente equivalentes con simetría local C_s , conectados a través de una cadena hidrocarbonada de diferente longitud. El espectro de RMN de 1H de estos compuestos consiste en una única señal para los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio, un sistema de espín AA'BB' para los protones del anillo ciclopentadienilo y un juego de multipletes para los protones de los grupos metileno de la cadena carbonada. Para los complejos **28**, **31** y **29**, **32** los grupos metileno aparecen como dos multipletes con una relación de integrales 4:2 y 4:4, respectivamente, y para los

compuestos **30** y **33** aparecen como tres multipletes con una relación 4:4:2. Además, en los espectros de los compuestos **31-33**, aparece una señal ancha, entre 4.60 y 4.80 ppm, correspondiente a los protones de los grupos NH_2 .

Tabla 3.14. Datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si $\delta(\text{ppm})$ de los complejos **28-30** en C_6D_6 .

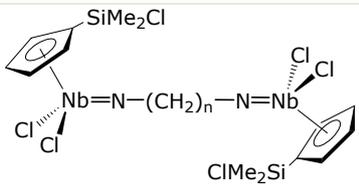
		^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p style="text-align: center;">$n=3$ (28), 4 (29), 5 (30)</p>		RMN-^{29}Si: 16.1 (28) 15.9 (29) 16.0 (30)	
	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
28	SiMe_2	0.55 (s, 12H)	2.9
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.40 (m, 2H)	33.9
	NbNCH_2	3.68 (m, 4H)	63.3
	C_5H_4	5.95, 6.31 (m, 2x4H)	114.6, 122.3
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		118.0
29	SiMe_2	0.55 (s, 12H)	2.6
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.52 (m, 4H)	29.5
	NbNCH_2	3.64 (m, 4H)	66.1
	C_5H_4	6.01, 6.34 (m, 2x4H)	114.2, 121.8
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		119.3
30	SiMe_2	0.54 (s, 12H)	2.6
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.36 (m, 4H)	31.3
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.44 (m, 2H)	24.7
	NbNCH_2	3.66 (m, 4H)	66.7
	C_5H_4	5.96, 6.32 (m, 2x4H)	114.3, 121.6
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		118.9

Tabla 3.15. Datos de RMN de 1H , ^{13}C y ^{29}Si $\delta(ppm)$ de los complejos **31-33** en C_6D_6 .

 $n=3$ (31), 4 (32), 5 (33)		RMN- ^{29}Si	
	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$
31	$CH_2CH_2CH_2$	0.26 (m, 2H)	34.4
	$SiMe_2$	0.77 (s, 12H)	2.7
	$NbNH_2CH_2$	3.01 (m, 4H)	42.7
	NH_2	4.62 (s.a., 4H)	
	C_5H_4	6.64, 6.66 (m, 2x4H)	132.0, 132.5
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		136.3
32	$CH_2CH_2CH_2CH_2$	0.42 (m, 4H)	29.2
	$SiMe_2$	0.78 (s, 12H)	2.8
	$NbNCH_2$	3.05 (m, 4H)	45.6
	NH_2	4.63 (s.a., 4H)	
	C_5H_4	6.68, 6.70 (m, 2x4H)	132.1, 132.5
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		136.3
33	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$	0.55 (m, 2H)	23.6
	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$	0.63 (m, 4H)	31.9
	$SiMe_2$	0.78 (s, 12H)	2.7
	$NbNCH_2$	3.16 (m, 4H)	45.6
	NH_2	4.76 (s.a., 4H)	
	C_5H_4	5.67, 6.69 (m, 2x4H)	132.1, 132.5
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		136.3

Los datos de RMN de ^{13}C y ^{29}Si están de acuerdo con las estructuras propuestas. De nuevo, los más relevantes son los desplazamientos químicos de las resonancias correspondientes al *Cipso* y al átomo de silicio. En este sentido, la estructura forzada de los complejos **24** se confirma por el desplazamiento a campo alto de la resonancia del *Cipso* respecto a los del resto de carbonos del anillo,

a diferencia de lo que sucede en los compuestos **25-33**. También se produce el desplazamiento a campo alto de la señal correspondiente al átomo de silicio (≈ -12 ppm) comparándolas con las observadas para el resto de compuestos que presentan un grupo clorosililo en el anillo ciclopentadienilo (≈ 15 ppm).

✓ DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

- *Estudio cristalográfico de $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_3-\kappa-NH_2\}Cl_3]$ (**24a**).*

Cristales del complejo **24a**, adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, se obtuvieron por cristalización de una disolución de benceno deuterado que contenía una mezcla del mismo y del complejo **28**. La estructura molecular se representa en la **Figura 3.7** y la lista de los ángulos y distancias más relevantes se recoge en la **Tabla 3.16**.

La geometría de coordinación en torno al átomo de niobio se puede describir como *pseudo*-octaédrica. El plano ecuatorial está definido por el átomo de nitrógeno amido y los tres átomos de cloro, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por el anillo ciclopentadienilo y el nitrógeno amino.

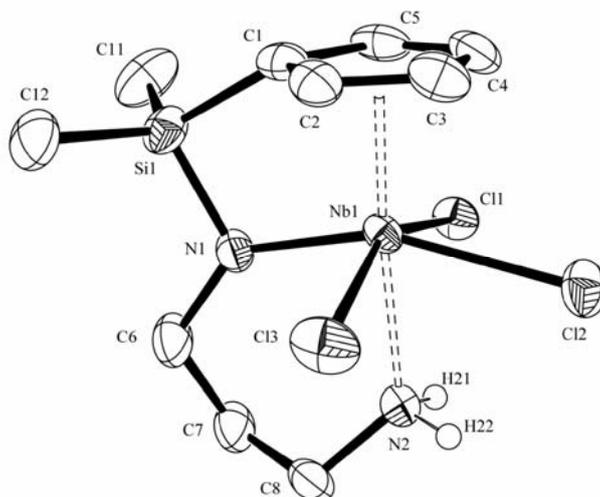

 Figura 3.7. Diagrama ORTEP del complejo **24a** con elipsoides del 50% de probabilidad.

 Tabla 3.16. Distancias y ángulos de enlace para **24a**.

Distancias de enlace (Å)			
Nb(1)-Cg	2.15	C(7)-C(8)	1.509(4)
Nb(1)-N(1)	2.005(2)	C(8)-N(2)	1.491(4)
Nb(1)-N(2)	2.284(3)	Nb(1)-Cl(1)	2.5003(12)
N(1)-C(6)	1.480(4)	Nb(1)-Cl(2)	2.5498(10)
C(6)-C(7)	1.525(5)	Nb(1)-Cl(3)	2.4802(16)
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Nb(1)-N(1)	101.0	Si(1)-N(1)-Nb(1)	108.40(12)
Cg-Nb(1)-N(2)	184.7	N(1)-C(6)-C(7)	116.1(3)
Nb(1)-N(1)-C(6)	134.7(2)	C(6)-C(7)-C(8)	112.2(3)
Si(1)-N(1)-C(6)	115.98(19)	C(7)-C(8)-N(2)	109.2(3)

Cg: centroide del anillo ciclopentadienilo.

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 **12c** a **24a**, son significativas. Los parámetros estructurales muestran claras evidencias de que el anillo de seis eslabones presente en **24a** está más tensionado que el

metalacido de cinco en el complejo **12c**, lo que está de acuerdo con el comportamiento químico analizado anteriormente. En el compuesto **24a** los valores de los ángulos en la unidad "N(CH₂)₃NH₂" se alejan en mayor grado de los valores ideales con respecto a los encontrados en el complejo **12c**. Por ejemplo, los valores de los ángulos en torno al átomo de nitrógeno amido en **24a** [108.40(12)^o, 115.98(19)^o y 134.7(2)^o] se alejan en mayor medida de los valores correspondientes a una geometría triangular plana que en **12c** [110.31(12)^o, 123.8(2)^o y 125.71(18)^o]. Además, se produce una mayor apertura de los ángulos Nb(1)-N(1)-C(6) [134.7(2)^o] y N(1)-C(6)-C(7) [116.1(3)^o] con objeto de acomodar la unidad CH₂ extra de la cadena carbonada (para **12c** los ángulos Nb(1)-N(1)-C(6) y N(1)-C(6)-C(7) son de 125.71(18)^o y 108.7(4)^o, respectivamente).

El ángulo Cg-Nb-N(amido) en **24a**, de 101.0^o, es comparable al encontrado en el complejo análogo **12c** de 99.7^o. Sin embargo, el ángulo Cg-Nb-N(amino) está significativamente más abierto en **24a** (184.7^o) que en **12c** (173.0^o), consecuencia de la mayor longitud de la cadena hidrocarbonada de la diamina. En cuanto a las distancias Nb-N(amido), sus valores son similares en ambos complejos (2.005(2) Å en **24a** y 1.996(2) Å en **12c**) y comparables a los de los enlaces Nb-N que muestran notable carácter de enlace doble (intervalo 1.935-2.102 Å).^[38,39,45,46] Sin embargo, la distancia Nb-N(amino) en **24a** (2.284(3) Å) es sensiblemente más corta que en **12c** (2.515(3) Å) y prácticamente idéntica a la del complejo amido-amino **6** (2.255(5) Å), dentro del intervalo normal para enlaces dativos N···Nb (2.10-2.51 Å).^[5,35,48]

- Estudio cristalográfico de $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4\}_2(\mu-NH_2(CH_2)_4NH_2)]$ (**32**).

Cristales del complejo **32**, adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, se obtuvieron por enfriamiento a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ de una disolución de tolueno del mismo. La estructura molecular contiene dos moléculas de tolueno por cada molécula de **32**. La lista de los ángulos y distancias más relevantes se recoge en la **Tabla 3.17**. (al ser totalmente simétrica se recogen solamente los datos de la mitad de la molécula).

La estructura molecular de **32** (**Figura 3.8.**) confirma la coordinación intermolecular de la 1,4-butanodiamina, que se encuentra puenteando a dos átomos de niobio. Se trata de una especie dinuclear con ambas unidades moleculares " $Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4$ " conectadas por una cadena $NH_2(CH_2)_4NH_2$ que adopta una disposición de *cigüeña*, en la cual los dos fragmentos metálicos están relacionados por un centro de inversión. Es importante destacar que se trata de uno de los escasos ejemplos donde dos metales de transición de los primeros grupos se encuentran conectados a través de una diamina.^[77,78]

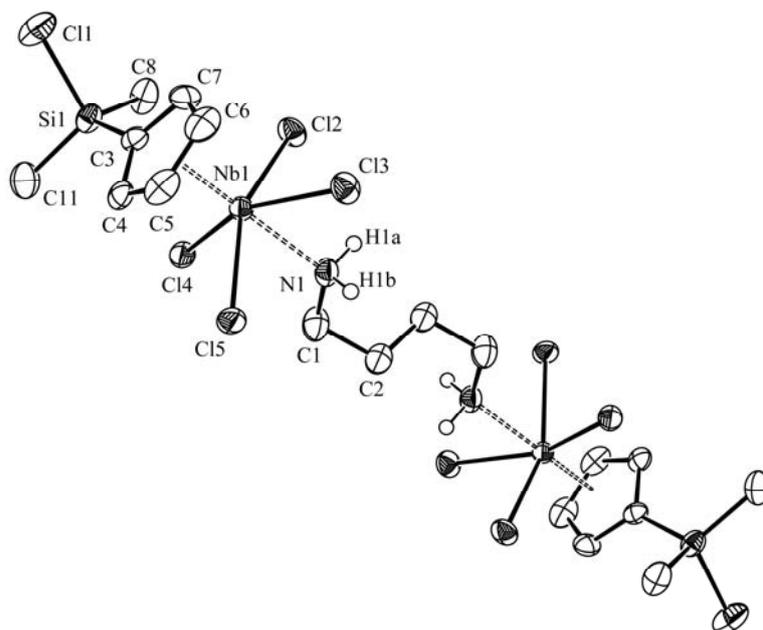


Figura 3.8. Diagrama ORTEP del complejo **32** con elipsoides del 50% de probabilidad.

Tabla 3.17. Distancias y ángulos de enlace para **32**.

Distancias de enlace (Å)			
Nb(1)-Cg	2.14	Nb-Cl(2)	2.4306(9)
Nb(1)-N(1)	2.340(3)	Nb-Cl(3)	2.4481(10)
N(1)-C(1)	1.494(5)	Nb-Cl(4)	2.4266(9)
C(1)-C(2)	1.553(5)	Nb-Cl(5)	2.4388(9)
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Nb(1)-N(1)	177.2	N(1)-C(1)-C(2)	113.8(3)
Nb(1)-N(1)-C(1)	126.2(2)		

Cg: centroide del anillo ciclopentadienilo

Los átomos de niobio se encuentran en un entorno *pseudo*-octaédrico, con los átomos de cloro en las posiciones ecuatoriales, mientras que las posiciones apicales están ocupadas por el anillo ciclopentadienilo y el grupo NH_2 ($Cg-Nb(1)-N(1) = 177.2^\circ$). Los átomos de cloro unidos a niobio, de ambas unidades, presentan una disposición eclipsada, mientras que los grupos $SiMe_2Cl$ de los anillos están orientados en sentido opuesto.

El valor de la distancia $Nb(1)-N(1)$ ($2.340(3) \text{ \AA}$) se encuentra en el intervalo típico para un enlace sencillo $Nb-N$ ($2.10-2.51 \text{ \AA}$)^[79] y es intermedio a los encontrados en los compuestos **24a** ($2.284(3) \text{ \AA}$) y **12c** ($2.515(3) \text{ \AA}$) para los grupos amino. A su vez, el átomo de nitrógeno presenta una geometría tetraédrica sensiblemente distorsionada, consecuencia de la apertura del ángulo $Nb(1)-N(1)-C(1)$, cuyo valor de $126.2(2)^\circ$ se aleja significativamente del valor ideal para una hibridación sp^3 , probablemente para favorecer el alejamiento de la cadena carbonada del plano ecuatorial, minimizando la repulsión estérica entre ésta y los ligandos cloro situados en dicho plano. Por otro lado, las distancias $N\cdots Cl$ son del orden de la suma de radios de van der Waals lo que puede atribuirse a la existencia de enlaces de hidrógeno $N-H\cdots Cl$, aunque no se puede excluir que se deba únicamente a cuestiones de empaquetamiento.

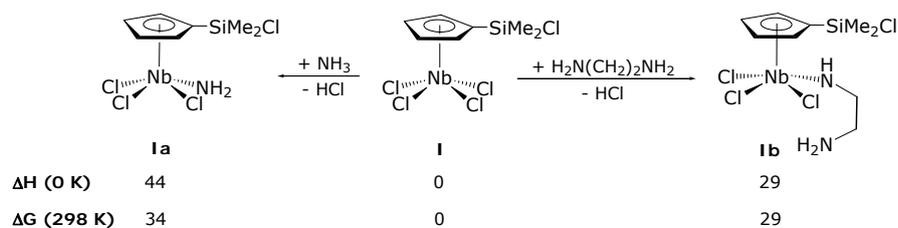
Parte III: Estudio teórico.

El estudio teórico que se comenta a continuación fue realizado por el Dr. Heiko Jacobsen de la Universidad de Tulane (Nueva Orleans), y tiene como objetivo dar una explicación a los resultados obtenidos en el tratamiento de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con mono- y diaminas primarias, en diferentes condiciones de reacción. Este estudio está basado en la teoría del funcional de la densidad y comprende el estudio computacional de las estructuras y energías en estado gaseoso de modelos, de las cuales se extraen los argumentos necesarios para explicar los diferentes resultados obtenidos en las reacciones con aminas.

III.1. Formación del complejo amido inicial.

Hemos comentado que las reacciones descritas implican, inicialmente, la coordinación de la amina al átomo del metal del grupo 5, para producir seguidamente la aminólisis de uno de los enlaces M-Cl y generar un derivado amido. Resulta, por tanto, inmediato el estudiar la energía de este primer proceso.

En el *Esquema 3.21*, se muestran las entalpías de reacción ΔH a 0 K, así como las energías libres de reacción ΔG a 298 K (valores en kJ/mol) para la formación de los complejos amido **Ia** y **Ib**, por reacción de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con amoníaco y etilendiamina, respectivamente.



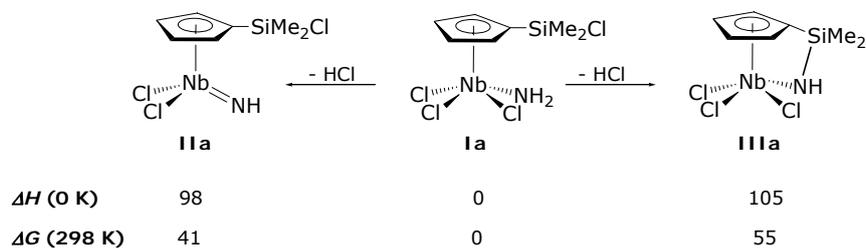
Esquema 3.21. Datos de ΔH (kJ/mol) a 0 K y ΔG (kJ/mol) a 298 K para la formación de **Ia** y **Ib**

En ambos casos se trata de procesos endotérmicos, aunque la formación de **Ib** es ligeramente más favorable, en términos de entalpía y energía libre, que la formación de **Ia**. Sin embargo, como las reacciones se llevan a cabo en tolueno y en presencia de exceso de trietilamina, el HCl generado en el proceso de aminólisis es convertido en sal de amonio $[NEt_3H]Cl$ que precipita de la disolución de tolueno. Se propone que la formación de esta sal insoluble es la que proporciona el impulso termodinámico necesario para que pueda progresar la reacción. Este mismo argumento es aplicable a otros pasos de reacción que implican la eliminación de HCl.

III.2. Formación de complejos ciclopentadienil-silil-amido frente a formación de complejos imido.

Una vez formado el complejo amido es importante conocer qué sucede con el segundo hidrógeno ácido que todavía queda sobre el nitrógeno amido. La tendencia es a generar la aminólisis de un segundo enlace M-Cl, formándose el derivado imido, o forzar la aminólisis del enlace Si-Cl, lo que conduciría al derivado ciclopentadienil-silil-amido. El cálculo teórico que se muestra a continuación nos permite explicar el diferente comportamiento observado frente a aminas o diaminas.

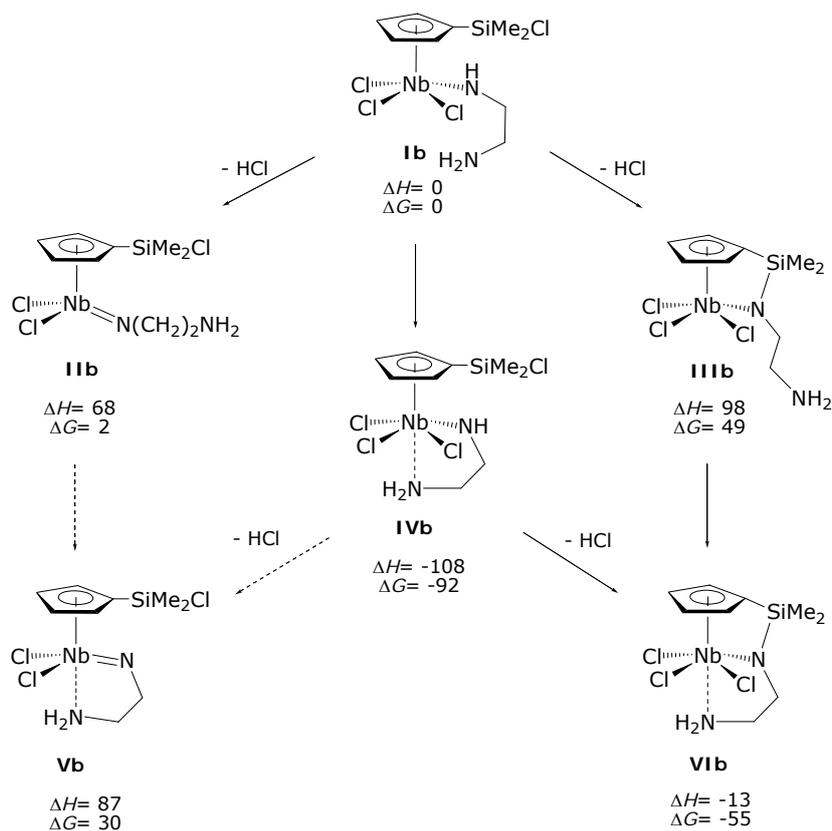
La eliminación de una segunda molécula de HCl, a partir de la especie **Ia**, conduce a la formación del correspondiente complejo imido **IIa** o ciclopentadienil-silil-amido **IIIa** (*Esquema 3.22.*).



Esquema 3.22. Datos de ΔH (kJ/mol) a 0 K y ΔG (kJ/mol) a 298 K para la formación de **IIa** y **IIIa**.

Si se evalúan las energías de **IIa** y **IIIa** frente a la del complejo **Ia** (*Esquema 3.22.*), tanto la formación del derivado imido **IIa** como la del compuesto ciclopentadienil-silil-amido **IIIa** resultan ser reacciones endotérmicas. En términos de energía libre, la formación de **IIa** transcurre con una preferencia energética de 14 kJ/mol (ΔG) sobre la formación de **IIIa**.

Las mismas tendencias cualitativas se encuentran en la formación de los compuestos imido y ciclopentadienil-silil-amido **IIb** y **IIIb** que se forman a partir del complejo **Ib** (*Esquema 3.23.*). De nuevo, el complejo imido **IIb** está energéticamente favorecido frente al ciclopentadienil-silil-amido **IIIb** por 30 kJ/mol (ΔH) y 47 kJ/mol (ΔG). Si lo comparamos con los productos obtenidos a partir de **Ia**, la preferencia por el derivado imido **IIb** es incluso más marcada.



Esquema 3.23. Datos de ΔH (kJ/mol) a 0 K y ΔG (kJ/mol) a 298 K para la formación de **IIb-VIb**.

Sin embargo, los complejos **Ib**, **IIb** y **IIIb** podrían ser estabilizados significativamente por coordinación intramolecular del grupo NH_2 al átomo de niobio, lo que conduciría a la formación de los complejos **IVb**, **Vb** y **VIb**, respectivamente. En este sentido, la formación de **IVb**, por coordinación intramolecular del extremo amina al complejo **Ib**, constituye un proceso exotérmico comparado con la formación endotérmica de los compuestos imido **IIb** y amido **IIIb**.

Por tanto, teniendo en cuenta estos resultados, proponemos que a partir de **Ib** el camino de reacción debe transcurrir con formación de **IVb**, de modo que el segundo proceso de aminólisis, en el caso de

las reacciones con diaminas, se produce después de la coordinación intramolecular del grupo dador amina.

A partir de **IVb** sólo la formación del complejo **VIb**, estabilizado por coordinación del grupo amina, resulta un proceso exotérmico ($\Delta H = -13$ kJ/mol), además de exergónico ($\Delta G = -55$ kJ/mol). En cambio, la aminólisis de un segundo enlace Nb-Cl para dar lugar al derivado imido **Vb** resulta ser un proceso endotérmico ($\Delta H = 87$ kJ/mol) y endergónico ($\Delta G = 30$ kJ/mol).

De todo lo comentado, se puede concluir que, la estabilidad adicional que proporciona al sistema la coordinación intramolecular del grupo NH_2 representa la razón fundamental para explicar que la reacción de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con diaminas conduzca preferentemente a los complejos ciclopentadienil-silil-amido, en lugar de a los derivados imido.

En la **Figura 3.9**, se muestran las geometrías optimizadas para los complejos **IVb**, **Vb** y **VIb**. De especial interés es la geometría del metalociclo de cinco miembros formado entre el átomo de niobio y los ligandos quelato amido-amino e imido-amino.

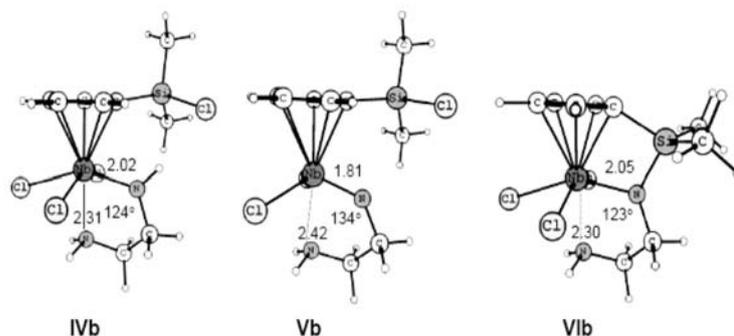
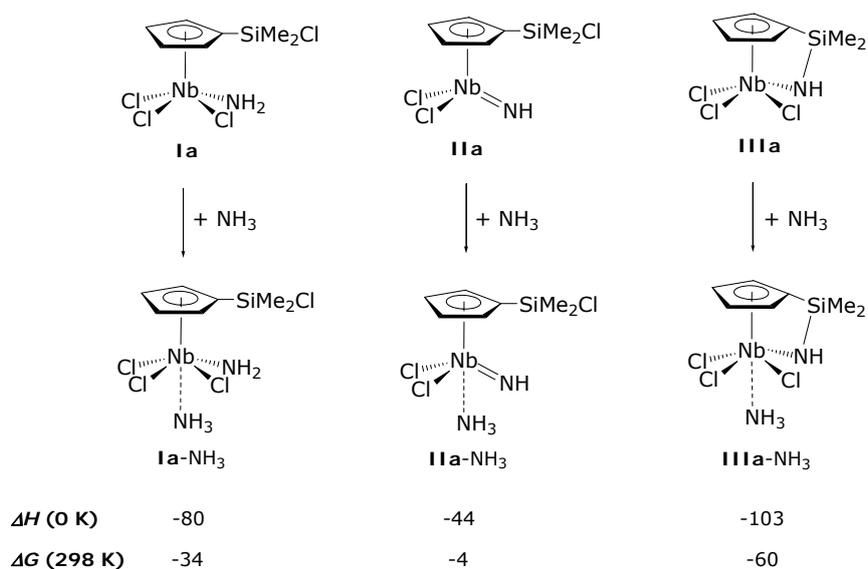


Figura 3.9. Geometrías optimizadas para los complejos **IVb**, **Vb** y **VIb** junto con una selección de distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$).

En los complejos amido **IVb** y **VIb** las distancias Nb-N(amido) son similares (2.02 y 2.05 Å, respectivamente) mientras que, en el compuesto **Vb** la distancia Nb-N es más corta, de 1.81 Å, indicando el carácter doble del enlace entre el metal y el átomo de nitrógeno. Considerando el valor de los ángulos Nb-N-C alrededor del átomo de nitrógeno amido o imido, se encuentra que los valores para **IVb** y **VIb** (124° y 123°, respectivamente) son próximos al valor ideal para una hibridación sp^2 . Sin embargo, el ángulo Nb-N-C en torno al átomo de nitrógeno imido en **Vb** es más cerrado (134°) que el encontrado para el complejo **IIb** (171°), en el que el grupo dador no está coordinado, lo que indica que dicha coordinación está considerablemente desfavorecida para una hibridación sp del nitrógeno imido. Además, en **Vb** la distancia entre el átomo de nitrógeno del grupo amino y el centro metálico es significativamente más larga, ≈ 0.1 Å, lo que sugiere que la interacción Nb-N(amino) es más débil en el complejo imido. La distorsión de la geometría de coordinación del nitrógeno imido, junto con una interacción Nb-N(amino) débil justifican la idea de que el complejo imido **IIb** no se estabiliza por coordinación adicional del grupo amina dador.

III.3. Estabilización proporcionada por la coordinación intermolecular de un ligando dador (NH₃).

Ya que la coordinación intramolecular parece ser el factor decisivo que favorece la formación del complejo ciclopentadienil-silil-amido **VIb** frente al derivado imido **IIb**, resulta conveniente evaluar también la energía de estabilización que supone la coordinación intermolecular de un ligando dador como amoníaco a los complejos **Ia-IIIa**, generados en la reacción con la monoamina (*Esquema 3.24*).



Esquema 3.24. Datos de ΔH (kJ/mol) a 0 K y ΔG (kJ/mol) a 298 K para la formación de los aductos **Ia-IIIa** con NH_3 .

Según los valores de energía obtenidos, los tres compuestos **Ia**, **IIa** y **IIIa** forman complejos estables con amoníaco, **Ia-NH₃**, **IIa-NH₃** y **IIIa-NH₃**, respectivamente, cuyas entalpías de formación oscilan en un intervalo entre -44 y -103 kJ/mol. Podemos deducir, por tanto, que la causa de que **VIIb** se forme preferentemente frente **IIb** o **Vb** no es la carencia de estabilización proporcionada por la coordinación de un ligando dador adicional en los complejos imido. No obstante, es importante resaltar la acusada debilidad de la interacción del ligando dador en el derivado imido **IIa-NH₃** frente a la fortaleza de ésta en el complejo ciclopentadienil-silil-amido **IIIa-NH₃**. En términos de energía libre, la formación de **IIIa-NH₃** se calcula que ocurre con una preferencia energética de 56 kJ/mol sobre la formación de **IIa-NH₃**.

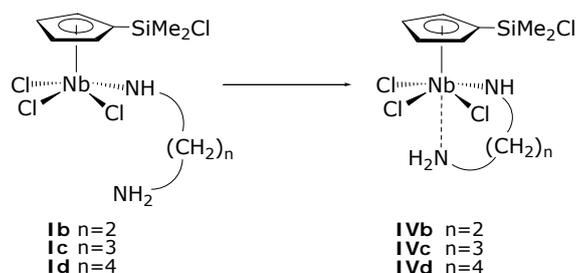
Del estudio realizado se concluye que, el hecho de que el proceso de coordinación intramolecular del grupo amina adicional en el complejo imido **IIb** resulte energéticamente desfavorable es consecuencia de la conjugación de dos factores:

- 1) La marcada debilidad de esta interacción.
- 2) La desestabilización del enlace Nb=N que provocaría la adopción de una geometría quelato por parte del ligando imido en **IIa**.

III.4. Estabilización por coordinación intramolecular y formación de complejos imido dinucleares.

Experimentalmente se ha encontrado que, cuando el número de grupos metileno de la cadena hidrocarbonada de la diamina $H_2N(CH_2)_nNH_2$ es superior a tres, la formación de complejos imido dinucleares está favorecida frente a la formación de complejos ciclopentadienil-silil-amido mononucleares. Mientras que la frontera entre ambos comportamientos se encuentra para $H_2N(CH_2)_3NH_2$, en estos casos la formación de complejos imido dinucleares o de complejos ciclopentadienil-silil-amido mononucleares dependerá de las condiciones de reacción. Para explicar este hecho se ha propuesto que el incremento de la longitud de la cadena provoca el aumento en la energía de tensión del metalacido resultante y, por lo tanto, induce la formación de complejos dinucleares.

Con el objetivo de validar dicha hipótesis, se realizaron cálculos adicionales para $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3\{NH(CH_2)_3NH_2\}]$ **Ic** y $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3\{NH(CH_2)_4NH_2\}]$ **Id** (*Esquema 3.25*). Los valores calculados de las magnitudes termodinámicas para el proceso de coordinación intramolecular del grupo amina adicional están recogidos en la *Tabla 3.18*.



Esquema 3.25. Formación de **IVb-d** por coordinación intramolecular.

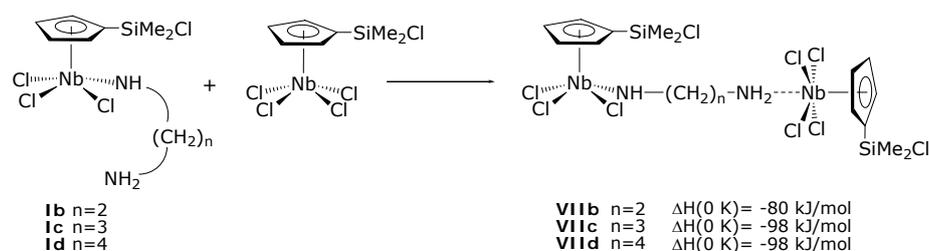
Tabla 3.18. Propiedades termodinámicas (a 298K, en kJ/mol) para la estabilización por coordinación intramolecular.

		ΔH	ΔG	$-T\Delta S$	$E_{\text{tensión-anillo}}$	$E(\text{N} \rightarrow \text{Nb})$
I \rightarrow IV	b , n=2	-101	-92	9	37	-138
	c , n=3	-87	-71	16	56	-143
	d , n=4	-60	-43	17	75	-135

Como cabría esperar, tanto la entalpía como la energía libre para la estabilización por coordinación intramolecular disminuyen con el incremento en la longitud de la cadena. Sin embargo, la contribución del término entrópico, $-T\Delta S$, permanece prácticamente inalterada independientemente de la longitud de la cadena. De lo que claramente se deduce que, los efectos de la entropía no son los responsables de la distinta fortaleza de la interacción intramolecular Nb-N(amino) cuando se emplean diferentes diaminas. Para estimar la energía de tensión de anillo, se realizaron cálculos de energía en complejos modelo sin grupo dador adicional, que se obtuvieron reemplazando el grupo amino en compuestos del tipo **I** y **IV** por un átomo de hidrógeno. La diferencia de entalpía entre los complejos de tipo **I** y **IV** sirve como medida de la energía de tensión de anillo, $E_{\text{tensión-anillo}}$, en el metalociclo. Según se observa, esta energía aumenta desde 37 kJ/mol para **IVb** hasta 75 kJ/mol para **IVd**. Por tanto, claramente es la energía de tensión de anillo la única responsable de la diferente química de coordinación exhibida por las diferentes diaminas. Una estimación de la energía de enlace

$N(\text{amino}) \rightarrow Nb$ se puede obtener de la siguiente manera $E(N \rightarrow Nb) = \Delta H - E_{\text{tensión-anillo}}$. Los tres complejos presentan una energía de enlace $N \rightarrow Nb$ similar, alrededor de 140 kJ/mol.

Posteriormente se estimaron las entalpías de reacción para la formación de aductos amino dinucleares, como se muestra a continuación (**Esquema 3.26.**).



Esquema 3.26. Datos de ΔH (kJ/mol) a 0 K para la formación de **VIIb-d**.

La variación de entalpía para la formación de los aductos dinucleares **VIIc** y **VIIId**, a partir de los compuestos **Ic** y **Id** con un grupo propilamina y butilamina, es idéntica y este proceso es del orden de 18 kJ/mol más favorable que la formación del complejo análogo **VIIb**, con un grupo etilamina. Lo más probable es que esta disminución de la entalpía de enlace se deba al incremento de la repulsión estérica entre los dos fragmentos metálicos de la molécula al irse aproximando según disminuye la longitud de la cadena conectora, $-(CH_2)_n-$. Además, mientras que para el complejo **Ib** la estabilidad que proporciona la coordinación intramolecular del grupo amina adicional es mayor (21 kJ/mol) que la que induce la formación del complejo dinuclear **VIIb**, para los complejos **Ic** y **Id** la preferencia es la inversa. Luego, tanto para **Ic** como para **Id** la formación del correspondiente complejo dinuclear (**VIIc** y **VIIId**, respectivamente) está favorecida en términos de entalpía. No obstante, la preferencia entre la coordinación inter- e intramolecular

para **Ic** y **Id** es notablemente distinta, 11 y 38 kJ/mol, respectivamente. Esta diferencia podría justificar que mientras que para **Id** sólo sea viable la coordinación intermolecular, para **Ic** esta pequeña diferencia pudiera ser compensada por la contribución de otros factores (estequiometría de la reacción, naturaleza de la base, etc.).

Como se había establecido anteriormente, la formación en este tipo de reacciones de un complejo ciclopentadienil-silil-amido o imido depende, respectivamente, de que el grupo dador adicional se coordine o no intramolecularmente. En base a la preferencia que muestran las distintas diaminas a coordinarse intra- o intermolecularmente, en función de la longitud de su cadena, se puede explicar el diferente comportamiento mostrado por éstas, tal y como se ha observado experimentalmente.

3.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] P. Royo, J. Sánchez-Nieves, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 61.
- [2] X. H. Zhang, S. J. Chen, H. Cai, H. J. Im, T. N. Chen, X. H. Yu, X. T. Chen, Z. Y. Lin, Y. D. Wu, Z. L. Xue, *Organometallics* **2008**, *27*, 1338.
- [3] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274.
- [4] T. Y. Lee, A. J. Wooten, J. J. Luci, D. C. Swenson, L. Messerle, *Chem. Commun.* **2005**, 5444.
- [5] K. C. Jayaratne, G. P. A. Yap, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4910.
- [6] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1055.
- [7] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *683*, 70.
- [8] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.

- [9] 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.
- [10] M. I. Alcalde, M. P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **2001**, *20*, 4623.
- [11] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144.
- [12] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 447.
- [13] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93.
- [14] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [15] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- [16] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.
- [17] J. Okuda, K. E. duPlooy, W. Massa, H. C. Kang, U. Rose, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 275.
- [18] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 209.
- [19] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, *18*, 546.
- [20] M. Gómez, P. Royo, J. M. Selas, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 131.
- [21] A. M. Andreu, F. A. Jalón, A. Otero, P. Royo, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 953.
- [22] R. D. Sanner, S. T. Carter, W. J. Bruton, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 157.
- [23] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5008.
- [24] M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5106.
- [25] M. Gómez, P. Gómez-Sal, M. P. Nicolás, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 121.
- [26] M. I. Alcalde, J. de la Mata, M. Gómez, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1994**, *13*, 462.
- [27] M. Antberg, H. Luker, L. Bohm in *Vol. EP293815A1 Hoescht*, **1998**.
- [28] K. Q. Yu, M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 4089.

- [29] R. M. Kasi, E. B. Coughlin, *Organometallics* **2003**, *22*, 1534.
- [30] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- [31] S. Ciruelos, A. Sebastián, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 103.
- [32] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836.
- [33] H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 115.
- [34] M. S. Cheung, H. S. Chan, S. W. Bi, Z. Y. Lin, Z. W. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 4333.
- [35] R. A. Corbin, B. E. Dusick, K. Phomphrai, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **2005**, 1194.
- [36] W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357.
- [37] L. Postigo, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1305.
- [38] M. J. Humphries, M. L. H. Green, M. A. Leech, V. C. Gibson, M. Jolly, D. N. Williams, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 4044.
- [39] M. J. Humphries, M. L. H. Green, R. E. Douthwaite, L. H. Rees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555.
- [40] S. Bredeau, G. Altenhoff, K. Kunz, S. Doring, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2004**, *23*, 1836.
- [41] K. E. Duplooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, *14*, 3129.
- [42] F. Amor, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765.
- [43] J.M. Hernández, *Tesis Doctoral* **2007**.
- [44] A. Reb, H. G. Alt, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, *174*, 35.
- [45] W. A. Herrmann, W. Baratta, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1951.
- [46] W. A. Herrmann, W. Baratta, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 445.
- [47] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. Gundersen, R. Seip, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 161.
- [48] R. W. Chesnut, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 752.

- [49] F. A. Cotton, M. Y. Shang, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 467.
- [50] J. de la Mata, R. Fandos, M. Gómez, P. Gómez-Sal, S. Martínez-Carrera, P. Royo, *Organometallics* **1990**, *9*, 2846.
- [51] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.
- [52] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1988**, *7*, 2266.
- [53] H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2006**, 155.
- [54] H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 376.
- [55] F. Bottomley, S. Karslioglu, *Organometallics* **1992**, *11*, 326.
- [56] F. Bottomley, P. N. Keizer, P. S. White, K. F. Preston, *Organometallics* **1990**, *9*, 1916.
- [57] M. L. H. Green, J. Sassmannshausen, *Chem. Commun.* **1999**, 115.
- [58] G. J. Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 393.
- [59] I. D. Gay, G. B. Young, *Organometallics* **1996**, *15*, 2264.
- [60] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739.
- [61] N. Adams, H. R. Bigmore, T. L. Blundell, C. L. Boyd, S. R. Dubberley, A. J. Sealey, A. R. Cowley, M. E. G. Skinner, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2882.
- [62] G. Aullon, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 653.
- [63] G. R. Desiraju, *Accounts Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.
- [64] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [65] V. C. Gibson, T. P. Kee, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 29.
- [66] P. Jernakoff, C. D. Debellefon, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **1987**, *6*, 1362.
- [67] I. Leichtweis, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 253.
- [68] L. M. Babcock, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2003.
- [69] F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcazar, I. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 51.

- [70] H. W. Roesky, S. Singh, K. K. M. Yusuff, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3813.
- [71] T. Suzuki, K. Fujiiwara, H. D. Takagi, K. Kashiwabara, *Dalton Trans.* **2007**, 308.
- [72] M. L. Clarke, A. M. Z. Slawin, M. V. Wheatley, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3421.
- [73] J. Andrieu, J. M. Camus, P. Richard, R. Poli, L. Gonsalvi, F. Vizza, M. Peruzzini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 51.
- [74] E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2005**, *24*, 1082.
- [75] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875.
- [76] C. L. Boyd, E. Clot, A. E. Guiducci, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 2347.
- [77] Hegetschweiler K., Morgenstern B., Zubieta J., Hagrman P. J., Lima N., Sessoli R., Totti F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3436.
- [78] A. Tripathi, T. Hughbanks, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10528.
- [79] H. V. R. Dias, Z. Y. Wang, S. G. Bott, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 91.

Capítulo 4

Reactividad de derivados ciclopentadienil- silil-amido

- 4.1. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CLORO-CICLOPENTADIENIL-SILIL-AMIDO CON AGENTES ALQUILANTES.
 - 4.1.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.
 - 4.1.2. Estudio preparativo.
 - 4.1.3. Caracterización estructural.
- 4.2. REACTIVIDAD DE DERIVADOS CLORURO Y ALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS.
 - 4.2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.
 - 4.2.2. Reactividad de derivados cloruro con ácidos de Lewis.
 - 4.2.3. Reactividad de derivados alquilo con ácidos de Lewis.
 - 4.2.4. Caracterización estructural.
- 4.3. BIBLIOGRAFÍA.

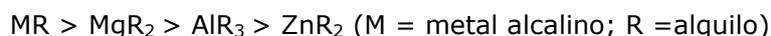
4.1. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CLORO-CICLOPENTADIENIL-SILIL-AMIDO CON AGENTES ALQUILANTES.

4.1.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.

Los derivados alquilo de metales de los primeros grupos de transición han demostrado tener importantes aplicaciones en diferentes procesos catalíticos y estequiométricos. Por ejemplo, los complejos de geometría forzada de elementos de los grupos 3 y 4 presentan interesantes propiedades como catalizadores en la polimerización de α -olefinas,^[1-7] monómeros polares^[8,9] y ésteres cíclicos.^[10] Por otra parte, los denominados reactivos de Tebbe^[11] y de Petasis^[12,13] son valiosos agentes para la metilación de compuestos carbonilo. En cuanto a los derivados alquilo de metales del grupo 5, aunque son pocos los ejemplos descritos de su aplicación en procesos de polimerización^[2,14-17] sí participan en otros procesos de interés como la inserción de moléculas insaturadas^[18-20] en enlaces M-C. Además, son productos de partida en la formación de derivados alquilideno^[21-23] empleados en la polimerización de cicloolefinas con apertura de anillo y metátesis de olefinas.^[24]

El método de síntesis más general que se ha empleado en la preparación de complejos alquilo de estos metales consiste en la reacción de metátesis de los correspondientes derivados haluro con organolitados,^[25-28] reactivos de Grignard^[15,26,27,29-32] o magnesianos.^[26,29,30,32-34] A la hora de elegir el agente alquilante adecuado es importante tener en cuenta las siguientes consideraciones:

1) Grado de alquilación. El grado de sustitución, en la reacción de un complejo haluro con agentes alquilantes, dependerá del agente alquilante utilizado de acuerdo con el siguiente orden de reactividad:



Para obtener derivados alquilo parcialmente sustituidos^[26,34-36] es aconsejable el uso de agentes alquilantes suaves, como son los derivados de cinc o aluminio, mientras que la reacción con MR suele conducir a la alquilación total.^[37]

2) Estabilidad del estado de oxidación del metal. Si el metal se encuentra en elevado estado de oxidación, no es aconsejable el uso de derivados de metales alcalinos, pues puede tener lugar la reducción del centro metálico.

3) Ligandos auxiliares presentes en el complejo. El enlace M-N en complejos con ligandos amido o amino es un centro susceptible de ataque por parte del agente alquilante. De hecho, la reacción de $AlMe_3$ con complejos que presentan enlaces metal-amido se ha mostrado como un método eficaz para la preparación de derivados alquilo por sustitución de los ligandos amido.^[38,39] Este proceso puede competir con las reacciones de alquilación de enlaces metal-haluro, dependiendo de las condiciones de reacción.

Un aspecto importante a tener en cuenta cuando se trata de sintetizar derivados alquilo de metales de transición, es su propensión a sufrir procesos de eliminación- β que conducen a complejos hidruro-olefina generalmente poco estables, por lo que a su vez, se descomponen con mucha facilidad. Sin embargo, se han descrito numerosos complejos de especies ciclopentadienil-silil-amido que son razonablemente estables a pesar de poseer hidrógenos- β .^[40] Dicha

estabilización se produce por la presencia de ligandos adicionales dadores σ y π , que aumentan la densidad electrónica del centro metálico bloqueando los orbitales LUMO.

Las dos razones fundamentales por las que se planteó la preparación de derivados alquilo de algunos de los compuestos cloruro sintetizados en el capítulo anterior y a partir de ellos los correspondientes derivados catiónicos fueron:

i) En primer lugar, la relevancia que los complejos alquilo de estructura forzada de metales del grupo 4 y sus derivados catiónicos tienen en la polimerización, tanto de olefinas como de monómeros polares. De forma análoga, se planteó la posibilidad de preparar los derivados alquilo de niobio, especies activas en procesos de polimerización de monómeros polares.^[15-17]

ii) Por otro lado, tal como se ha comentado, la presencia de un segundo grupo (amina o éter) susceptible a coordinarse al centro metálico no sólo orienta las reacciones del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con distintas aminas hacia la formación de compuestos de estructura forzada sino que también estabiliza este sistema final, que de otro modo resulta inestable. Por lo tanto, la sustitución de los ligandos cloro, electro-atractores, por grupos alquilo, electro-dadores, debería disminuir la acidez del centro metálico y con ello, producirse el debilitamiento del enlace dativo N(amino)-Nb.

En la primera parte de este capítulo se va a tratar el estudio de la reactividad que presentan los derivados cloruro de geometría forzada de fórmula general $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{-L}\}\text{Cl}_3]$ (L = NMe₂, **12c**; OMe, **17**), descritos en el capítulo anterior, frente a diferentes agentes alquilantes. La segunda parte se dedica a estudiar

la reactividad, tanto de estos derivados alquilo como de los precursores cloruro, frente a diferentes ácidos de Lewis.

4.1.2. Estudio preparativo.

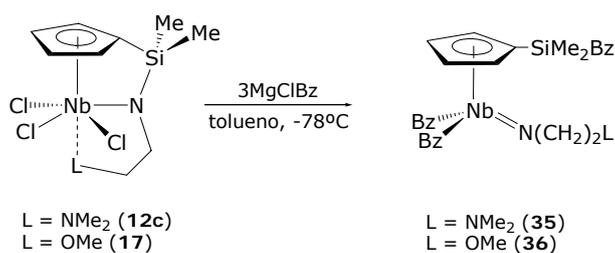
Para evitar posibles interferencias de los protones unidos al átomo de nitrógeno del grupo amino, susceptibles de ser sustraídos por bases fuertes, y los posibles procesos de eliminación- β , las reacciones que se van a analizar en este apartado se llevaron a cabo con los complejos de estructura forzada $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-L}\}\text{Cl}_3]$ (L = NMe₂, **12c**; OMe, **17**) y frente a agentes alquilantes en los que el grupo alquilo no posee hidrógenos en posición- β , MgClR (R = Me, Bz).

La reacción del complejo **12c** con 3 equivalentes de MgClMe, en tolueno y a -78 °C, permite obtener el correspondiente compuesto totalmente metilado $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Me}_3]$ (**34**) (*Esquema 4.1.*), en el que se conserva el sistema ciclopentadienil-silil-amido con el grupo amino coordinado a niobio, tal como indican sus datos estructurales.



Esquema 4.1. Síntesis del derivado alquilo 34.

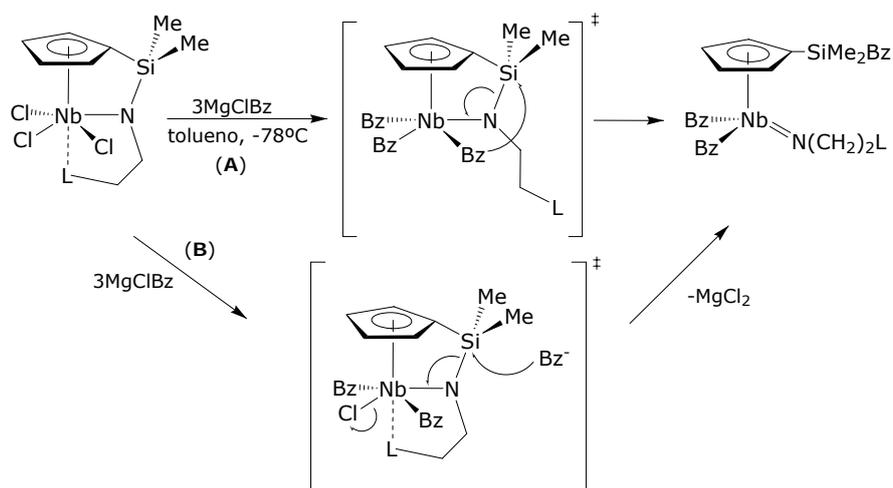
A diferencia del resultado obtenido en la reacción de metilación, en la reacción de **12c** con tres equivalentes de MgClBz se forma el derivado tribencilo imido $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**35**) (*Esquema 4.2.*), consecuencia de la ruptura del enlace Si-N del sistema ciclopentadienil-silil-amido, la formación del enlace doble Nb=N y la bencilación del átomo de silicio. El mismo comportamiento se observa en la reacción análoga del compuesto **17** con 3 equivalentes de MgClBz, en la que se forma el derivado imido $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}]$ (**36**) (*Esquema 4.2.*).



Esquema 4.2. Síntesis de los derivados bencilo 35 y 36.

El derivado metilo **34** se aísla como un sólido marrón verdoso en bajo rendimiento, mientras que los compuestos **35** y **36** se obtienen como aceites de color verde y marrón, respectivamente, con buenos rendimientos, siendo éstos últimos estables a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo, cuando se almacenan en estado sólido bajo atmósfera de argón. En disolución, su estabilidad depende del disolvente. En benceno, todos ellos se mantienen inalterados durante largos periodos de tiempo, mientras que en disolventes halogenados se producen sucesivos procesos de intercambio de grupos alquilo (Me o Bz) por átomos de cloro del disolvente. El comportamiento que presentan estas especies en disolución se tratará posteriormente en este mismo apartado.

El diferente comportamiento que se observa, según se trate de grupos metilo o bencilo los que se incorporan a la esfera de coordinación de niobio, se ha de atribuir a la diferencia de tamaño entre los mismos, mayor en el caso del grupo bencilo que en metilo. A pesar de la disminución de la acidez del átomo de niobio en **34**, al sustituir ligandos cloro por metilo, el grupo amino aún permanece débilmente interaccionando con el átomo de niobio, según se concluye del estudio espectroscópico y cristalográfico de éste, a lo cual hay que atribuir la estabilidad del sistema ciclopentadienil-silil-amido. Sin embargo, la formación de los derivados imido **35** y **36** supone la ruptura del enlace Si-N, proceso que va acompañado de la formación del enlace doble Nb=N y la bencilación del átomo de silicio. Para explicar este último comportamiento es razonable admitir que, una vez producida la bencilación total del átomo de niobio, la disminución de la acidez del centro metálico combinada con el incremento de la congestión estérica alrededor de éste, al introducirse ligandos tan voluminosos como el bencilo, impiden la coordinación del grupo NMe₂ o OMe. Este hecho provocaría la desestabilización del sistema desencadenando, como se ha observado en casos análogos,^[41] el proceso de isomerización (Camino **A**, *Esquema 4.3*).



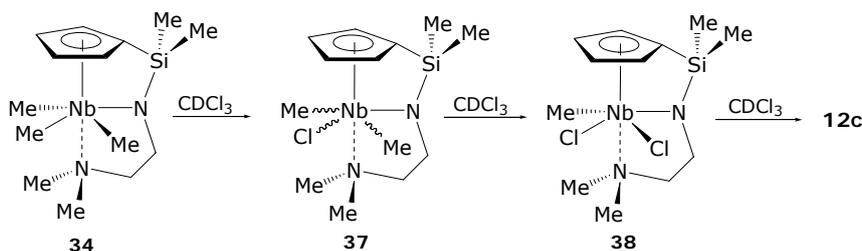
Esquema 4.3. Posible camino de reacción en la formación de los derivados **35** y **36**.

No obstante, no se puede descartar que una vez introducidos los dos primeros grupos bencilo el impedimento estérico en torno al átomo de niobio sea tan importante que el tercer equivalente de magnesiano ataque directamente al átomo de silicio provocando la bencilación del enlace Si-N. Posteriormente se produciría la eliminación del átomo de cloro que permanecía sobre niobio y la formación del grupo imido (Camino **B**, *Esquema 4.3*).

Todos los intentos realizados con la intención de sintetizar directamente los derivados parcialmente alquilados, mono- o di-alquilo, por alquilación selectiva de **12c** o **17** empleando las cantidades adecuadas de agente alquilante resultaron infructuosos, incluso utilizando agentes alquilantes más suaves como el ZnMe₂.

Sin embargo, hemos podido detectar la formación de los derivados alquilo parcialmente sustituidos a través de un proceso alternativo. Así, cuando se analiza espectroscópicamente una muestra de **34** en CDCl₃, en un tubo de RMN valvulado, para comprobar su estabilidad en disolventes clorados, se observa la

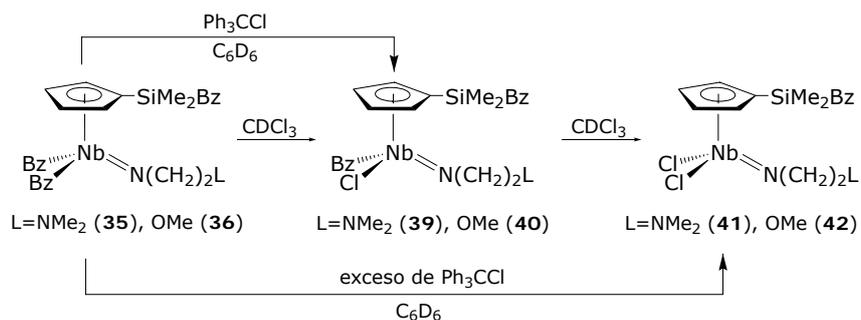
transformación gradual de **34** en los correspondientes derivados di- y monometilo a través de intercambios sucesivos y selectivos de grupos metilo por átomos de cloro, con toda probabilidad procedentes del disolvente (*Esquema 4.4.*). La transformación de **34** en $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{ClMe}_2]$ (**37**) se completa transcurridas aproximadamente 24 horas. Cuando la disolución del recién formado complejo **37** en cloroformo se mantiene a temperatura ambiente, se aprecia en el espectro de RMN de ^1H la lenta aparición de un nuevo juego de resonancias. El complejo formado presenta simetría C_1 , y se identifica como el derivado mono-metilado $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_2\text{Me}]$ (**38**) (*Esquema 4.4.*). Para que se produzca la transformación completa de **37** en **38** es necesario mantener la muestra a temperatura ambiente durante un periodo aproximado de una semana. Finalmente, la eliminación del último grupo metilo unido a niobio conduce a la regeneración el complejo tricloruro **12c**, aunque el proceso es tan lento que es necesario mantener la muestra a temperatura ambiente durante al menos dos semanas para que se complete el intercambio.



Esquema 4.4. Evolución del complejo 34 en disolventes clorados.

Tal como cabría esperar, la cloración de los sucesivos enlaces Nb-C(Me) se va haciendo más desfavorable según se van sustituyendo ligandos metilo por átomos de cloro en la esfera de coordinación del átomo de niobio.

El comportamiento que presentan los complejos **35** y **36** en disolución de CDCl_3 es similar al observado para el derivado **34**. Así, cuando se mantiene una muestra de los complejos **35** y **36** en CDCl_3 y se sigue por RMN de ^1H se observa que a lo largo del tiempo tiene lugar, de forma progresiva, el intercambio de los grupos bencilo unidos a niobio por átomos de cloro (*Esquema 4.5.*). Este intercambio tiene lugar de forma secuencial y selectiva, y en ningún caso se observa el intercambio del grupo bencilo unido a silicio.



Esquema 4.5. Evolución de los complejos 35 y 36 en disolución.

Alternativamente, los complejos **39-42** se obtuvieron mediante el tratamiento de una disolución, en benceno deuterado, de los compuestos **35** y **36**, respectivamente, con cloruro de tritilo (Ph_3CCl), reactivo halogenante suave empleado en la monohalodesalquilación de complejos metalloceno dialquilo.^[42]

Es importante señalar cómo a través de estos métodos indirectos de cloración selectiva es posible sintetizar derivados que de otro modo no se pueden preparar.

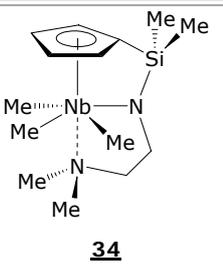
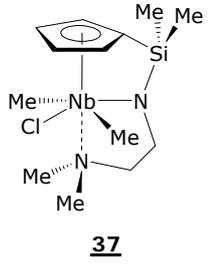
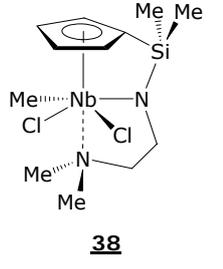
4.1.3. Caracterización estructural.

Los complejos **34-42** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si y análisis elemental de H, C y N, siempre que fue posible. Además, se estudió el comportamiento dinámico que experimentan algunos de estos compuestos en disolución, por RMN a temperatura variable. En el caso concreto del complejo **34** se determinó su estructura molecular por difracción de rayos-X de monocristal.

✓ ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Mientras que el comportamiento espectroscópico, a temperatura ambiente, de los complejos de estructura forzada tri- y dimetilo, **34** y **37**, corresponde a especies que presentan simetría C_s , para el compuesto monometilado, **38**, este comportamiento está de acuerdo con el de un compuesto con simetría C_1 . Los espectros de RMN de ^1H a temperatura ambiente de los complejos **34** y **37** (*Tabla 4.1.*) presentan dos multipletes para los protones del anillo ciclopentadienilo (de acuerdo con un sistema de espín AA'BB'), un singlete para los protones de los grupos metilo unidos a silicio, un único triplete para cada pareja de protones de los grupos metileno de la cadena, un singlete para los protones de los grupos metilo del grupo amino y una única señal para los protones de los grupos metilo unidos al átomo de niobio. En cambio, en el compuesto **38** (*Tabla 4.1.*) la ausencia de un plano de simetría en la molécula hace que en el espectro de RMN de ^1H los protones del anillo ciclopentadienilo aparezcan como un sistema de espín ABCD, que los protones de los grupos metilo unidos a silicio y nitrógeno sean no equivalentes y que los protones de los grupos metileno de la cadena sean diastereotópicos. Junto con este grupo de señales aparece también la correspondiente a los protones del grupo metilo unido a niobio.

Tabla 4.1. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$, para los complejos **34**, **37** y **38** en CDCl_3 .

	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p style="text-align: center;">34</p>	NbMe_3	-0.08 (s.a., 9H)	30.2
	SiMe_2	0.30 (s, 6H)	-3.4
	NMe_2	2.37 (s, 6H)	49.2
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	2.65, 3.31 (t, 2x2H, $^3J = 5.9 \text{ Hz}$)	47.4, 63.7
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-Cipso}$		97.4
	C_5H_4	5.84, 5.95 (m, 2x2H)	114.8, 120.2
<p>RMN-^{29}Si: -14.9 ppm</p>			
 <p style="text-align: center;">37</p>	NbMe_2	0.29 (s.a., 6H)	33.4
	SiMe_2	0.34 (s, 6H)	-3.9
	NMe_2	2.68 (s, 6H)	51.5
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	2.99, 3.52 (m.a., 2H; t, 2H, $^3J = 6.0$ Hz)	49.3, 61.2
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-Cipso}$		101.3
	C_5H_4	6.27, 6.33 (m.a., 2x2H)	121.8, 123.2
 <p style="text-align: center;">38</p>	SiMe_2	0.38, 0.47 (s, 2x3H)	-4.7, -4.0
	NbMe	0.68 (s, 3H)	37.9
	NMe_2	2.72, 3.12 (s, 2x3H)	50.9, 52.4
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	2.69, 3.75, 3.90 (m, 4H)	52.8, 63.1
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-Cipso}$		103.3
	C_5H_4	6.48, 6.58, 6.69, 6.86 (m, 4x1H)	122.5, 123.3, 123.4, 125.6

La simetría C_s observada para el compuesto **34** es la que cabría esperar admitiendo, como parece razonable, que los grupos metilo ocupan tres de las posiciones ecuatoriales, las mismas que ocupaban los tres átomos de cloro en el compuesto **12c**, junto con el átomo de nitrógeno amido, como además se comprueba en la estructura molecular de **34** (estudio de rayos-X). Sin embargo, sorprende el hecho de que aparezca una única señal para los protones de los tres grupos metilo unidos a niobio ya que, si se tratara de una molécula estereoquímicamente rígida, en la escala de tiempos de RMN, cabría esperar dos señales con una relación de integrales 1:2 para los protones de los grupos metilo que se encuentran en *cis*- y *trans*-, respectivamente (**Figura 4.1.**). Este hecho junto a la relativa anchura de las señales a temperatura ambiente indica que, en disolución, este compuesto muestra un comportamiento fluxional en el que se produce la interconversión de los tres grupos metilo, proceso que se analizará posteriormente.

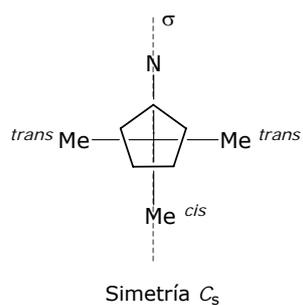


Figura 4.1. Vista superior del compuesto **34**.

Para justificar la presencia y ausencia de un plano de simetría en los complejos **37** y **38**, respectivamente, considerando que se trata de moléculas estereoquímicamente rígidas en la escala de tiempos de RMN, y que los grupos metilo y cloro se encuentran en el plano ecuatorial, es necesario admitir que de las dos posibles disposiciones que se pueden proponer para cada complejo (*Figura 4.2.*), son los estereoisómeros *trans* y *cis* los que existen, respectivamente.

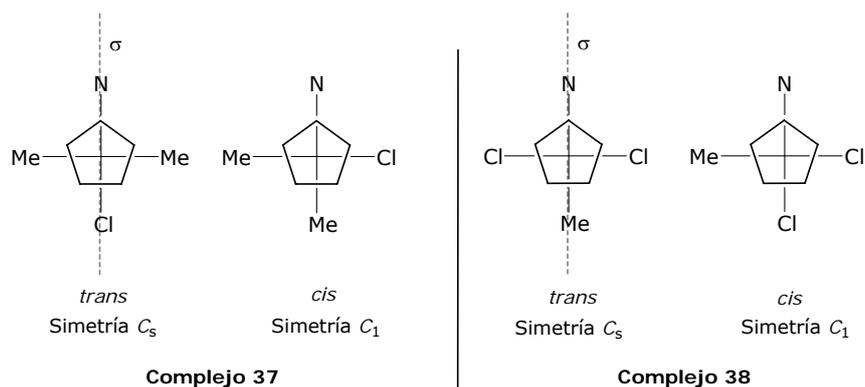


Figura 4.2. Posibles disposiciones de los grupos metilo en los complejos **37** y **38**.

No obstante, a la vista del comportamiento fluxional de **34**, al que se ha aludido anteriormente, no se puede excluir que la simetría C_s que exhibe **37** a temperatura ambiente sea producto de un comportamiento análogo. En cambio, en el complejo **38** la diastereotopía de los protones de los grupos CH_2 de la cadena y de los grupos metilo del extremo NMe_2 indica que el átomo de nitrógeno del grupo amino se encuentra coordinado rígidamente a niobio, imposibilitando un comportamiento fluxional análogo. La explicación de este comportamiento distinto hay que buscarla en el fortalecimiento que experimenta la interacción $N(\text{amino}) \cdots Nb$ según aumenta el número de átomos de cloro en la esfera de coordinación del centro metálico. Al aumentar el número de átomos de cloro, debido al efecto inductivo $-I$ que presentan, se produce un

incremento de la acidez del centro metálico y, por consiguiente, el fortalecimiento del enlace N(amino)⋯Nb, interacción de enlace que desfavorece el proceso fluxional. Esto está, a su vez, de acuerdo con el desplazamiento progresivo a campo más bajo, tanto en el espectro de RMN de ^1H como de ^{13}C , (**Tabla 4.2.**) que experimentan las resonancias correspondientes a los grupos metilo unidos a niobio, en los complejos **34**, **37** y **38**, conforme disminuye el número de éstos y aumenta el de átomos de cloro.

Tabla 4.2. Datos característicos de RMN- ^1H y ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ de los complejos **12c**, **34**, **37** y **38** en CDCl_3 .

Compuesto	NMe_2		NbMe_x	
	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C	RMN- ^1H	RMN- ^{13}C
34 (x=3)	2.37	49.2	-0.08	30.2
37 (x=2)	2.68	51.5	0.29	33.4
38 (x=1)	2.72, 3.12	50.9, 52.4	0.68	37.9
12c	3.07	52.9	–	–

Los derivados imido ciclopentadienilo en los que los sustituyentes en el átomo de niobio son iguales $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{L}\}\text{X}_2]$ (L = NMe_2 , X = Bz, **35**; X = Cl, **41**; L = OMe, X = Bz, **36**; X = Cl, **42**), son especies con simetría C_s mientras que, cuando estos ligandos son distintos, $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{BzCl}\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{L}\}]$ (L = NMe_2 , **39**; L = OMe, **40**), su simetría es C_1 . Para estos complejos la presencia o ausencia de un plano de simetría se manifiesta en el sistema de espín que adoptan los protones del anillo ciclopentadienilo AA'BB' o ABCD y la equivalencia o no de los grupos metilo unidos a silicio SiMe_2Bz , respectivamente (**Tablas 4.3.**, **4.4.** y **4.5.**).

La ausencia de coordinación de los grupos NMe_2 o OMe en estos complejos queda corroborada por los datos espectroscópicos. En primer lugar, la equivalencia de los grupos metilo unidos a nitrógeno NMe_2 en el complejo quirral **39** indica que la racemización del átomo de nitrógeno se produce con facilidad, para lo cual es necesario que el grupo no se encuentre coordinado. Además, en estos complejos, $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{L}\}\text{XY}]$ ($\text{X} = \text{Bz}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, $\text{L} = \text{NMe}_2$, **39**; $\text{L} = \text{OMe}$, **40**), el desplazamiento químico de los protones de los grupos metilo NMe_2 o OMe es independiente de la naturaleza de los grupos X e Y , y coincide prácticamente con el encontrado para la correspondiente amina libre (intervalos 2.21-2.26 ppm y 3.33-3.39 ppm, respectivamente).

El átomo de niobio en todos los complejos bencilo imido es un centro asimétrico o bien un centro proasimétrico, por lo que los protones metilénicos de los grupos bencilo enlazados a niobio son diastereotópicos y aparecen como un juego de dos dobletes. Sin embargo, el grupo CH_2 del ligando bencilo unido a silicio aparece como un singlete en los compuestos **35**, **36**, **41** y **42**, como cabría esperar, mientras que en **39** y **40** aparecen también como un singlete ancho, en este caso posiblemente debido a una isocronía casual.

Tabla 4.3. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$, para los complejos **35** y **36** en CDCl_3 .

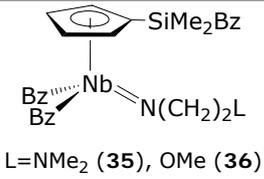
 L=NMe ₂ (35), OMe (36)		RMN- ^{29}Si : -6.0 ppm (35) -5.9 ppm (36)	
	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
35	SiMe ₂	0.21 (s, 6H)	-0.1
	NbCH ₂ Ph	1.29, 1.90 (d, 2x2H, $^2J = 7.9$ Hz)	43.1
	NMe ₂	2.21 (s, 6H)	48.1
	SiMe ₂ CH ₂ Ph	2.22 (s, 2H)	29.3
	NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	2.37, 3.54 (t, 2x2H, $^3J = 7.5$ Hz)	63.2, 63.3
	C ₅ H ₄	5.67, 5.70 (m, 2x2H)	113.7, 113.9
	C ₅ H ₄ -Cipso		109.1
	C ₆ H ₅	6.70-7.30 (m, 15H)	124.0-139.1
	C ₆ H ₅ -Cipso		132.3, 137.4, 141.8
36	SiMe ₂	0.18 (s, 6H)	-2.7
	NbCH ₂ Ph	1.31, 1.86 (d, 2x2H, $^2J = 7.8$ Hz)	40.7
	SiMe ₂ CH ₂ Ph	2.20 (s, 2H)	27.7
	OMe	3.33 (s, 3H)	60.9
	NCH ₂ CH ₂ OMe	3.36, 3.57 (t, 2x2H, $^3J = 6.2$ Hz)	64.2, 77.2
	C ₅ H ₄	5.65, 5.69 (m, 2x2H)	111.3, 111.5
	C ₅ H ₄ -Cipso		109.1
	C ₆ H ₅	6.60-7.30 (m, 15H)	124.1-139.5
	C ₆ H ₅ -Cipso		132.3, 136.5, 141.8

Tabla 4.4. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$, para los complejos **39** y **40** en CDCl_3 .

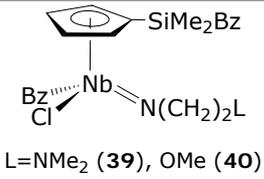
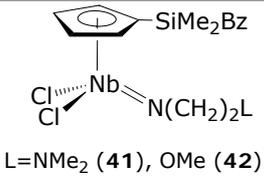
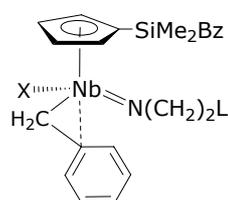
 <p>L=NMe₂ (39), OMe (40)</p>		RMN-^{29}Si: -5.9 ppm (39) -4.9 ppm (40)	
	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
39	SiMe ₂	0.22, 0.23 (s, 2x3H)	-2.6, -2.4
	SiMe ₂ CH ₂ Ph	2.20 (s.a., 2H)	27.2
	NMe ₂	2.21 (s, 6H)	45.6
	NbCH ₂ Ph	2.94, 3.20 (d, 2x1H, $^2J = 6.9 \text{ Hz}$)	48.8
	NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	2.42, 2.45, 3.78, 3.83 (m, 4x1H)	60.5, 63.6
	C ₅ H ₄	6.00, 6.05, 6.22 (m, 4H)	108.5, 111.5, 120.3
	C ₅ H ₄ -Cipso		111.8
	C ₆ H ₅	6.60-7.40 (m, 10H)	123.0-133.0
	C ₆ H ₅ -Cipso		139.5, 141.8
40	SiMe ₂	0.22, 0.23 (s, 2x3H)	-3.6, -3.2
	SiMe ₂ CH ₂ Ph	2.31 (s.a., 2H)	26.5
	NbCH ₂ Ph	2.95, 3.21 (d, 2x1H, $^2J = 7.0 \text{ Hz}$)	48.2
	OMe	3.37 (s, 3H)	57.9
	NCH ₂ CH ₂ OMe	3.46, 3.49, 3.78, 3.89 (m, 4x1H)	63.9, 72.5
	C ₅ H ₄	6.00, 6.10, 6.25 (m, 4H)	108.0, 110.9, 111.1, 120.0
	C ₅ H ₄ -Cipso		111.6
	C ₆ H ₅	6.50-7.50 (m, 10H)	125.0-135.0
	C ₆ H ₅ -Cipso		138.3, 141.5

Tabla 4.5. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$, para los complejos **41** y **42** en CDCl_3 .

 L = NMe_2 (41), OMe (42)		RMN- ^{29}Si : -5.7 ppm (41) -5.4 ppm (42)	
	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
41	SiMe_2	0.27 (s, 6H)	-3.2
	NMe_2	2.13 (s, 6H)	45.4
	$\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	2.19 (s, 2H)	26.6
	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	2.23, 3.68 (t, 2x2H, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$)	58.8, 64.3
	C_5H_4	6.56 (s.a., 4H)	113.7, 122.1
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		124.8
	C_6H_5	6.60-7.30 (m, 15H)	125.0-132.0
	C_6H_5 - <i>Cipso</i>		139.1
42	SiMe_2	0.30 (s, 6H)	-3.6
	$\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	2.31 (s, 2H)	25.9
	<i>OMe</i>	3.39 (s, 3H)	58.3
	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	3.49, 4.05 (t, 2x2H, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$)	65.3, 72.5
	C_5H_4	6.58 (s.a., 4H)	113.5, 122.2
	C_5H_4 - <i>Cipso</i>		123.3
	C_6H_5	6.90-7.30 (m, 5H)	124.0-128.0
	C_6H_5 - <i>Cipso</i>		138.8

En complejos de metales de transición electrónicamente deficientes, los grupos bencilo son capaces de adoptar diferentes modos de coordinación, desde η^1 a η^7 ,^[43,44] para mitigar dicha deficiencia electrónica.^[45,46] En complejos de metales d^0 de los primeros grupos de transición, la coordinación η^2 es la más habitual. Con dicha disposición el grupo bencilo formalmente actúa como dador de tres electrones.^[44]

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C resultan muy útiles para distinguir entre las distintas posibilidades de coordinación del ligando bencilo.^[47,48] En el caso particular de una coordinación η^2 , para que se pueda establecer dicha interacción el átomo de carbono *ipso* del grupo bencilo se ha de aproximar al átomo metálico, forzando la distorsión del entorno tetraédrico del carbono metilénico, lo que se traduce en un aumento del carácter sp^2 del átomo de carbono CH_2Ph . Esta modificación se manifiesta en la disminución e incremento de las constantes de acoplamiento J_{HH} geminal y J_{CH} , respectivamente, y en el desplazamiento a campo bajo de la resonancia del carbono CH_2Ph . Al mismo tiempo, la resonancia debida al carbono *ipso* del anillo fenilo se desplaza a campo alto, desde $\delta > 150$ ppm a $\delta < 140$ ppm. Este comportamiento espectroscópico se corresponde adecuadamente con el mostrado por los derivados bencilo descritos en este capítulo (**Tabla 4.6.**), por lo que hay que suponer que en éstos la interacción Nb-Bz es benzoalílica (**Esquema 4.6.**). En los complejos **35** y **36** hay que suponer que sólo uno de los grupos bencilo se encuentra dihapto coordinado simultáneamente y que se están intercambiando rápidamente.



L=NMe₂, X=Bz (**35**); X=Cl (**39**)
L=OMe, X=Bz (**36**); X=Cl (**40**)

Esquema 4.6. Coordinación η^2 del ligando bencilo.

Tabla 4.6. Datos de RMN δ (ppm) en $CDCl_3$ y J (Hz) de los complejos **35**, **36**, **39** y **40**.

Compuesto	RMN- ^{13}C	$^2J_{HH}$	J_{CH}
	NbCH ₂ Ph	NbCH ₂ Ph	NbCH ₂ Ph
35	43.1	7.9	134
36	40.7	7.8	133
39	48.8	6.9	146
40	48.2	7.0	146

Los datos de la constante de acoplamiento C-H se han determinado en base a experimentos HSQC acoplado. En la **Figura 4.3.** se muestra el fragmento del espectro de gHSQC acoplado, correspondiente a la zona en la que aparecen los grupos metileno NbCH₂Ph, para el compuesto **36**.

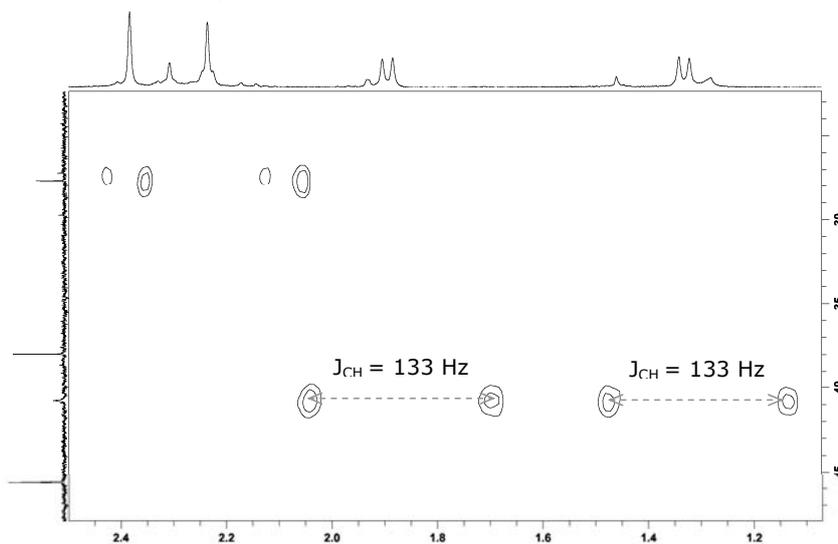


Figura 4.3. Fragmento del experimento gHSQC acoplado del complejo **36**.

Para algunos complejos dibencilo imido de niobio, como es el caso de $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{-N}\}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^{[49]}$ se postula que los dos grupos bencilo pueden estar dihapto coordinados, o uno de ellos monohapto y el otro dihapto, existiendo un intercambio rápido entre ellos. Sus datos espectroscópicos ($\delta \text{CH}_2\text{Ph} = 40.7 \text{ ppm}$, $J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{CH}} = 135 \text{ Hz}$) son muy similares a los de los complejos imido descritos en este capítulo. Por tanto, se podría proponer una situación similar para los mismos, aunque la coordinación dihapto para los dos grupos bencilo, en los compuestos **35** y **36**, es poco probable debido a que estos complejos se encuentran saturados electrónicamente.

Los datos de RMN de ^{13}C y ^{29}Si confirman las estructuras propuestas para estos compuestos y las conclusiones extraídas del estudio de los espectros de RMN de ^1H . De nuevo, los datos más relevantes estructuralmente son los desplazamientos químicos del *Cipso* del anillo ciclopentadienilo y de silicio, que confirman la estructura forzada para los complejos **34**, **37** y **38** y no así para los complejos **35**, **36**, **39-42**. Además, para estos últimos complejos el desplazamiento de la resonancia en RMN de ^{29}Si ($\approx -5.5 \text{ ppm}$) a campo más alto, $\Delta\delta \approx 20 \text{ ppm}$, que en los compuestos imido que presentan el grupo SiMe_2Cl en el anillo ($\delta \approx 15 \text{ ppm}$) confirma la bencilación del enlace Si-Cl.

Comportamiento fluxional del complejo **34**.

Como se ha comentado con anterioridad, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del complejo **34** a temperatura ambiente muestran una única señal para los tres grupos metilo unidos a niobio, lo que indica que este compuesto debe experimentar algún proceso fluxional que los hace equivalentes.

Tratando de explicar este comportamiento espectroscópico, se realizó el estudio de RMN de ^1H a temperatura variable, para lo cual, se preparó una muestra en un tubo de RMN valvulado utilizando como disolvente CD_2Cl_2 y se fue enfriando progresivamente mientras se registraron espectros cada 10 grados entre 303 y 173 K. En la **Tabla 4.7.** se recogen los datos de RMN de ^1H del complejo **34** en CD_2Cl_2 a diferentes temperaturas.

Tabla 4.7. Datos de RMN- ^1H $\delta(\text{ppm})$ del complejo **34** en CD_2Cl_2 a diferentes temperaturas.

	Asignación	^1H (303 K)	^1H (253 K)	^1H (173 K)
34	NbMe_3	-0.07 (s.a., 9H)	-0.30, -0.07	-0.43, -0.21, -0.19
	SiMe_2	0.33 (s, 6H)	0.29	0.22, 0.25
	NMe_2	2.38 (s, 6H)	2.36	2.13, 2.44
	CH_2NMe_2	2.65 (t, 2H, $^3J = 5.5$ Hz)	2.65	2.08, 3.09
	NbNCH_2	3.34 (t, 2H, $^3J = 6.0$ Hz)	3.31	3.11, 3.38
	C_5H_4	5.84, 5.98 (m, 2x2H)	5.82, 5.95	5.68, 5.79, 5.89, 6.01

El comportamiento espectral de este complejo cambia notablemente al descender la temperatura entre 303 y 173 K. A continuación se describen los aspectos espectroscópicos más relevantes, observados en los intervalos de temperaturas entre 303-263 K y 263-173 K.

Intervalo de temperatura entre 303-253 K (Figura 4.4.).

En el espectro de RMN de ^1H a 303 K la señal correspondiente a los protones de los tres grupos metilo unidos a niobio es relativamente ancha, y su anchura aumenta según desciende la temperatura de la muestra, a la vez que se desplaza hacia campo bajo. La resonancia de dichos protones decoalesce en el intervalo de temperatura 293-283 K dando lugar a dos señales que se estrechan progresivamente hasta obtener dos singletes bien resueltos a 253 K con una relación de integrales 1:2 (δ -0.30 y -0.07, respectivamente). Por otro lado, el descenso de la temperatura de la muestra no afecta significativamente al resto de las señales, produciéndose únicamente el ensanchamiento de las resonancias observadas a δ 2.38 y 2.65 correspondientes a los protones de los grupos metilo y metileno, respectivamente, del fragmento " CH_2NMe_2 ".

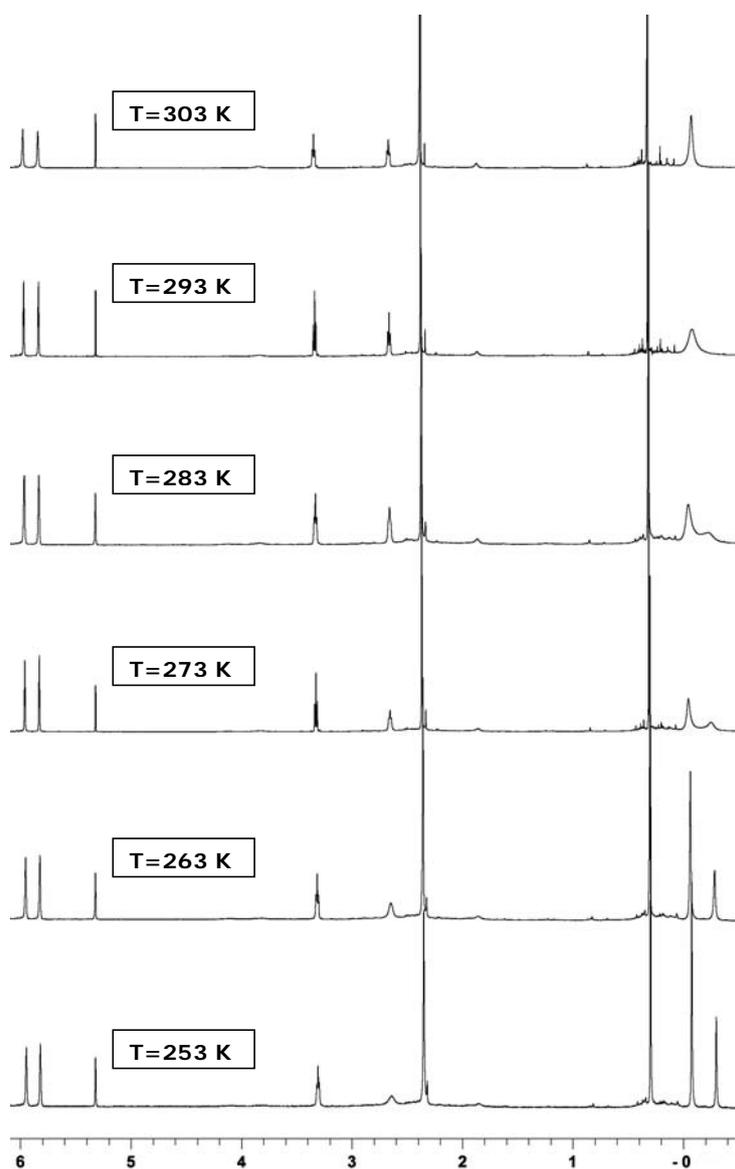


Figura 4.4. Espectro de ^1H del complejo **34** a temperatura variable ($T=303\text{-}253\text{ K}$).

Todo lo comentado anteriormente indica que, en disolución, los tres grupos metilo unidos a niobio están intercambiando sus posiciones, proceso que al descender la temperatura se ralentiza y por debajo de 263 K se pueden apreciar dos tipos de grupos metilo no equivalentes, Me^{cis} y Me^{trans} (**Figura 4.5**).

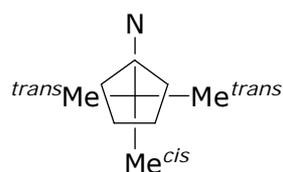


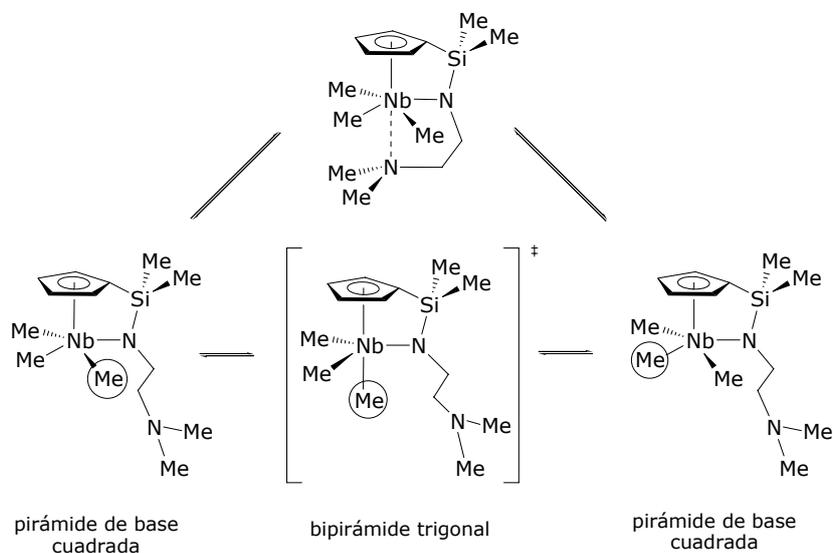
Figura 4.5. Representación de los diferentes tipos de grupos metilo en el complejo **34**.

Para explicar este comportamiento espectroscópico, hay que admitir que a temperaturas superiores a 263 K los tres grupos metilo unidos a niobio se encuentran intercambiando sus posiciones lo suficientemente rápido como para que se comporten como equivalentes en RMN. Parece razonable pensar que tal interconversión se produce a través del denominado proceso de *pseudorotación de Berry* (**Esquema 4.7.**). En complejos pentacoordinados la diferencia de energía entre una disposición de pirámide de base cuadrada y una de bipyramide trigonal es lo suficientemente pequeña como para que la interconversión entre ambas sea energéticamente viable.

Para complejos monociclopentadienilo de elementos del grupo 5 la *pseudorotación de Berry* es relativamente común, como sucede en los derivados tantalaciclopentano^[50] descritos por Schrock. Dicho proceso implica el desplazamiento de uno cualquiera de los grupos metilo desde la posición ecuatorial hacia la apical, dando lugar a un estado de transición con disposición de bipyramide trigonal, y posterior regreso al plano ecuatorial, existiendo la misma probabilidad de que ocupe cualquiera de las posiciones ecuatoriales. De este modo, el resultado final es el movimiento de todos los grupos a través de las posiciones ecuatoriales.

En nuestro caso, para que se pueda proponer este proceso, es necesario suponer que el átomo de niobio se encuentra pentacoordinado para lo cual, el grupo NMe_2 debería estar

descoordinado o al menos implicado en un proceso de coordinación/descoordinación, lo suficientemente rápido como para permitir que se pudiera dar la *pseudorotación*.



Esquema 4.7. Representación de los dos procesos dinámicos en **34**.

Por lo tanto, y de acuerdo con lo que se ha comentado, la interrupción del proceso de interconversión, a temperatura inferior a 263 K, se puede deber a la congelación de cualquiera de los siguientes procesos:

- 1) El propio proceso de *pseudorotación* de Berry, independientemente de que el grupo amino se encuentre descoordinado o bien coordinándose/descoordinándose rápidamente.
- 2) El proceso de coordinación/descoordinación del grupo amino al centro metálico. Si esto sucede, al permanecer el grupo amino coordinado a niobio se imposibilita que se pueda producir la *pseudorotación* de Berry.

Intervalo de temperatura entre 243-173 K (Figura 4.6.).

Si se continúa enfriando la muestra, por debajo de 253 K se provoca, de forma progresiva, el ensanchamiento y desplazamiento de prácticamente todas las señales del espectro, produciéndose su decoalescencia a ≈ 213 K.

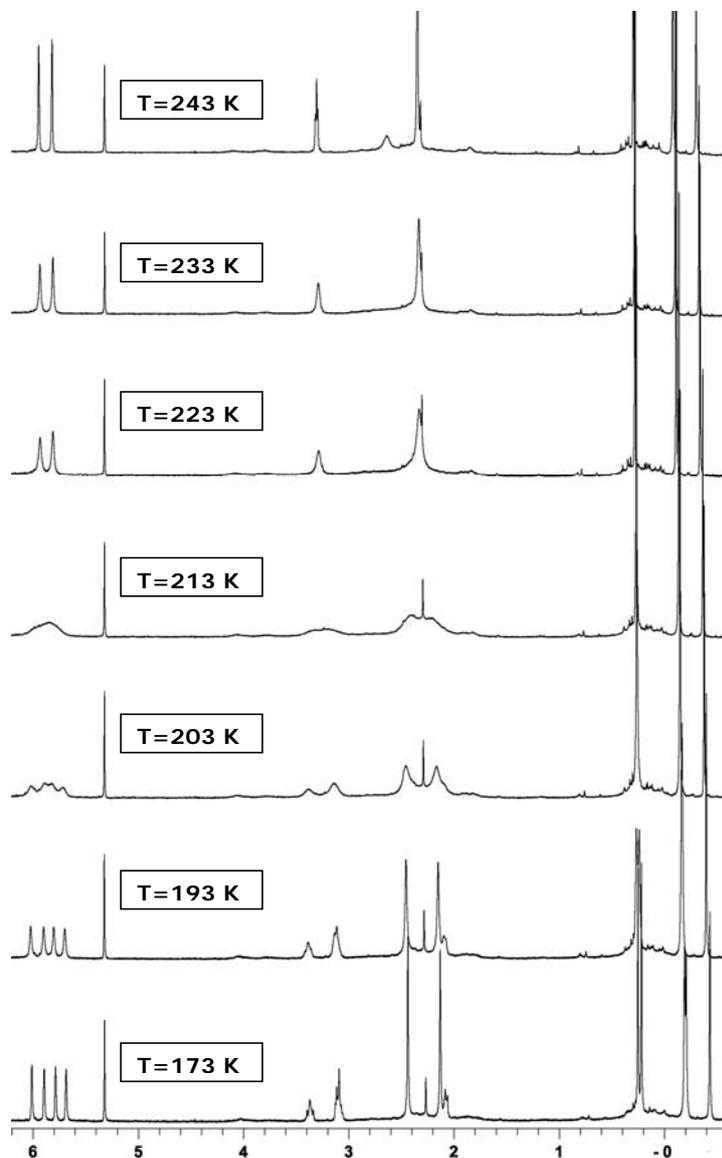


Figura 4.6. Espectro de ^1H del complejo **34** a temperatura variable ($T=243\text{-}173\text{K}$).

A temperaturas inferiores a 213 K todas las señales se desdoblan, y comienzan a estrecharse, de modo que, a 173 K la anchura de las señales es la normal y el aspecto del espectro se corresponde con el de una especie quiral. En dicho espectro se observa un sistema de espín ABCD para los protones del anillo ciclopentadienilo junto con una señal para cada uno de los grupos metilo unidos a silicio y a niobio. Además, se observa el desdoblamiento diastereotópico de los protones de los grupos metileno y metilo del fragmento $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$. Este comportamiento espectroscópico a baja temperatura está de acuerdo con la estructura asimétrica que muestra **34** en estado sólido (ver el estudio de rayos-X, pág. 181).

Este comportamiento fluxional se puede explicar como de interconversión entre las dos conformaciones enantioméricas representadas en la **Figura 4.7.**, consecuencia del movimiento de *vaivén* de la cadena amínica.^[51] No obstante, para poder proponer este proceso se debe admitir que el grupo amino se encuentra fuertemente coordinado a niobio, al menos a temperatura inferior a 213 K.

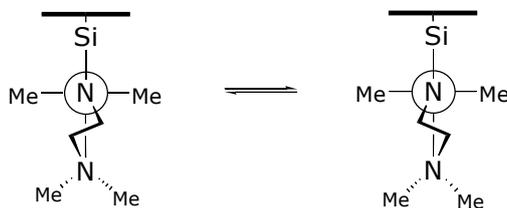


Figura 4.7. Equilibrio entre conformaciones enantioméricas.

Es relevante indicar que el complejo $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_3]$ (**12c**) muestra el mismo comportamiento espectral que el descrito para el complejo **34** en el intervalo de temperatura inferior.

✓ DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

- Estudio cristalográfico de $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NMe_2\}Me_3]$ (**34**).

La lenta evaporación de una disolución saturada del compuesto **34** en hexano, a temperatura ambiente, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio cristalográfico por difracción de rayos-X. En la *Tabla 4.8*. se recoge una selección de las distancias y los ángulos de enlace más importantes, mientras que en la *Figura 4.8*. se representa la estructura molecular de **34**.

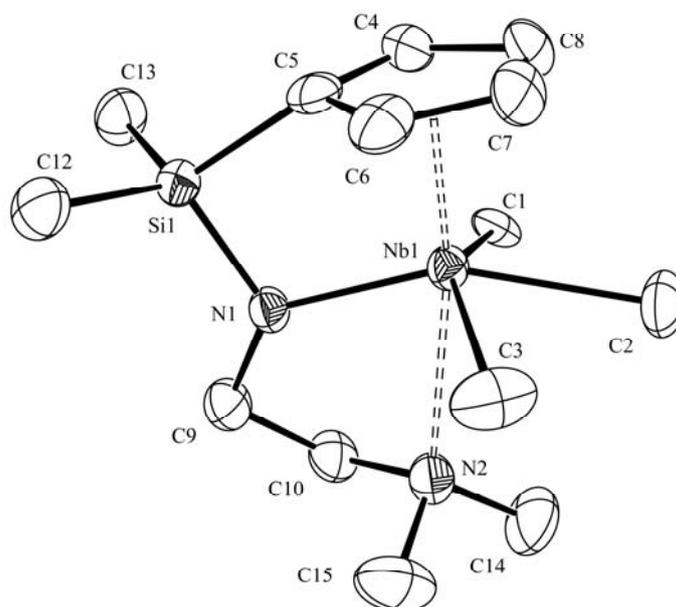


Figura 4.8. Diagrama ORTEP del complejo **34** con elipsoides del 50% de probabilidad.

Tabla 4.8. Distancias y ángulos de enlace para el complejo **34**.

Distancias de enlace (Å)			
Nb(1)-Cg	2.15	Nb-C(4)	2.457(5)
Nb(1)-N(1)	2.061(4)	Nb-C(5)	2.412(5)
Nb(1)-C(1)	2.383(5)	Nb-C(6)	2.418(5)
Nb(1)-C(2)	2.353(5)	Nb-C(7)	2.513(5)
Nb(1)-C(3)	2.327(6)	Nb-C(8)	2.525(5)
Nb(1)-N(2)	2.617(4)	C(4)-C(5)	1.436(8)
N(1)-Si(1)	1.744(4)	C(5)-C(6)	1.428(8)
N(1)-C(9)	1.455(6)	C(6)-C(7)	1.422(8)
N(2)-C(10)	1.490(7)	C(7)-C(8)	1.389(9)
N(2)-C(14)	1.498(7)	C(8)-C(4)	1.434(8)
N(2)-C(15)	1.502(8)		
C(9)-C(10)	1.532(7)		
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Nb(1)-N(1)	101.8	C(10)-N(2)-C(14)	108.5(5)
Cg-Nb(1)-N(2)	170.9	C(14)-N(2)-C(15)	106.5(5)
C(9)-N(1)-Si(1)	123.4(3)	C(10)-N(2)-Nb(1)	101.3(3)
C(9)-N(1)-Nb(1)	129.1(3)	N(1)-C(9)-C(10)	108.3(4)
Si(1)-N(1)-Nb(1)	106.29(19)	N(2)-C(10)-C(9)	109.0(4)
C(10)-N(2)-C(15)	107.2(4)	N(1)-Nb(1)-N(2)	69.16(14)

El compuesto **34** es isoestructural a su precursor **12c**, en el que se han sustituido los tres átomos de cloro por grupos metilo, ocupando también las posiciones ecuatoriales. El dato estructural más importante que se puede extraer de la estructura molecular de **34** es la constatación de que el átomo de nitrógeno del grupo amino se encuentra coordinado a niobio, al menos en estado sólido, lo que está de acuerdo con los datos espectroscópicos y el comportamiento químico de dicho complejo, analizados anteriormente. El resto de parámetros estructurales son similares a los discutidos previamente para **12c** y se mantienen en los intervalos normales que cabría esperar.

La coordinación del átomo de nitrógeno amínico a niobio queda corroborada por la geometría tetraédrica de éste, como se deduce de los valores encontrados para los ángulos en torno al átomo de nitrógeno N(2) [108.5(5)°, 107.2(4)° y 106.5(5)°] próximos a los valores ideales típicos de una hibridación sp^3 . Al mismo tiempo, la elongación de la distancia Nb(1)-N(2), 2.617(4) Å, respecto a la correspondiente encontrada en el compuesto **12c**, 2.515(3) Å, parece confirmar la suposición realizada previamente para explicar el comportamiento en disolución del complejo **34**, el debilitamiento de la interacción de enlace Nb-N(amino) al sustituir en la esfera de coordinación del átomo de niobio grupos cloro, fuertemente electroattractores, por ligandos metilo. El mismo efecto se observa para el enlace Nb-N(amido), aunque en este caso la repercusión es menor, siendo la distancia Nb(1)-N(1) de 2.061(4) Å, mientras que en **12c** es de 1.996(2) Å.

4.2. REACTIVIDAD DE DERIVADOS CLORURO Y ALQUILO CON ÁCIDOS DE LEWIS.

4.2.1. Introducción y antecedentes bibliográficos.

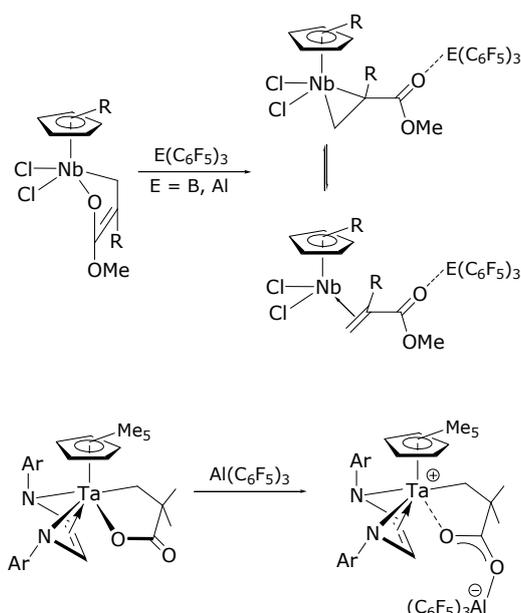
Aunque los primeros derivados pentafluoroarilborano, $X_2B(C_6F_5)_2$, $XB(C_6F_5)_2$ ($X = Cl$ o F) y $B(C_6F_5)_3$, fueron sintetizados al comienzo de la década de los 60 por Massey y Park,^[52,53] no fue hasta mucho más tarde cuando adquirieron una mayor relevancia. En este sentido, el descubrimiento que resultó determinante tuvo lugar a principios de los 90, cuando de manera independiente, Ewen^[54] y Marks^[55] demostraron que, en combinación con complejos alquilo de metales del grupo 4, el derivado tris(pentafluorofenil)borano origina un sistema catalítico muy eficiente para la polimerización de α -olefinas. Además, como estas reacciones son estequiométricas, la relación precatalizador/cocatalizador es prácticamente de 1:1, lo que ha contribuido a abaratar el proceso de polimerización en relación al mismo proceso cuando se utiliza MAO como cocatalizador, además de permitir aislar la especie activa. Este hecho ha posibilitado alcanzar una mayor comprensión del proceso de polimerización, lo que ha permitido diseñar sistemas catalíticos más efectivos y selectivos.

El éxito de $B(C_6F_5)_3$ como cocatalizador en la polimerización de α -olefinas por catalizadores de centro único ha contribuido a impulsar el desarrollo de la química de los compuestos pentafluorofenilo basados en elementos del Grupo 13.^[38,56-58] En la actualidad, además de por su función como cocatalizadores en procesos de polimerización, los derivados pentafluorofenilo de los elementos del grupo 13 constituyen un grupo muy importante de ácidos de Lewis por su implicación en otros procesos catalíticos de gran relevancia, no sólo en el ámbito académico, sino también a nivel industrial. Por ejemplo, éstos desempeñan un papel importante como catalizadores

en la reducción de enlaces C=X (X = O y NR).^[59] En este contexto el derivado tris(pentafluorofenil)borano o compuestos similares^[59] son especialmente efectivos como catalizadores en procesos de hidrosililación^[60] e hidrogenación.^[61,62]

El fuerte carácter ácido del compuesto tris(pentafluorofenil)borano^[63] y su elevada estabilidad térmica y química,^[64] (muestra una alta resistencia frente a la oxidación por oxígeno molecular y es manejable en disolución acuosa) han hecho de éste uno de los ácidos de Lewis más empleado. En cambio, los derivados perfluoroarilalano análogos han sido menos estudiados debido a su fácil degradación química. El derivado $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ fue sintetizado por primera vez por Roesky como un aducto de tetrahidrofurano,^[65] y posteriormente Cowley lo aisló como un complejo areno en benceno o tolueno.^[66] Desde su descubrimiento ha sido empleado como cocatalizador en polimerización de etileno,^[67] propileno,^[68] 1-hexeno, etc.^[69,70]

Los ácidos de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (E = B, Al) reaccionan frente a derivados que presentan enlaces M-C extrayendo un grupo alquilo y generando complejos catiónicos coordinativamente insaturados y altamente electrofílicos. No obstante, la presencia en la molécula de otros centros básicos susceptibles a ser atacados por el ácido de Lewis puede producir modificaciones en este comportamiento, como se observa en la formación de los aductos oxoborano y oxoalano descritos en la bibliografía^[71-73] (**Esquema 4.8**).

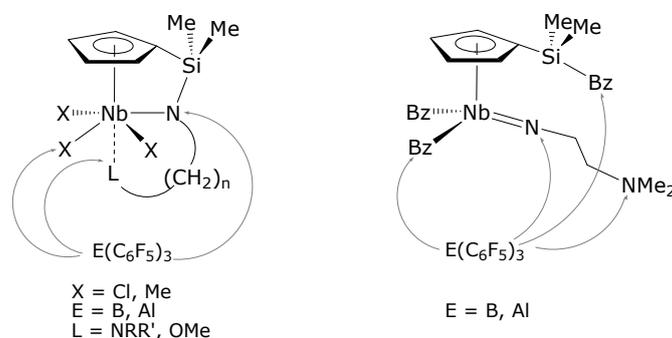


Esquema 4.8. Ejemplos de formación de aductos con ácidos de Lewis.

El centro metálico en estas especies catiónicas presenta una gran tendencia a paliar su alta deficiencia electrónica coordinando cualquier especie con capacidad dadora ya se trate del propio disolvente, una base presente en el medio^[74,75] o interaccionando con el propio contraión, cuando éste muestra capacidad coordinativa.^[76] Cuando el anión generado se trata de una especie alquilborato $[RE(C_6F_5)_3]^-$, dependiendo de la naturaleza del grupo R, la interacción que puede presentar con el centro metálico es diferente. Así, cuando $R = Me$, la coordinación del anión se puede producir a través de interacciones agósticas con hidrógenos del grupo metilo.^[77] Sin embargo, en los casos en los que $R = Bz$, existen diferentes modos de coordinación del anión, a través de alguno de los átomos de hidrógeno del anillo fenilo, por formación de un puente alquilo, o mediante coordinación η^6 del grupo bencilo, siempre y cuando la congestión estérica alrededor del metal lo permita.^[76,78,79]

Un criterio muy útil para estimar la existencia o no de contacto entre los componentes del par iónico fue establecido inicialmente, de un modo empírico, por Horton^[80-82] y más tarde avalado por estudios de RMN de difusión y NOESY.^[83] Se trata de la diferencia de desplazamiento químico entre las resonancias correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *para* y *meta* de los anillos pentafluorofenilo ($\Delta\delta = \delta F_p - \delta F_m$), de modo que, cuando este valor es inferior a 3 ppm significa que no existe interacción, mientras que si es superior a 3 ppm indica que hay interacción entre el catión y el anión.^[80-82] Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio que permita determinar este comportamiento, cuando el ácido de Lewis es $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Finalmente, es bien conocida la escasa capacidad coordinativa del anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.^[84]

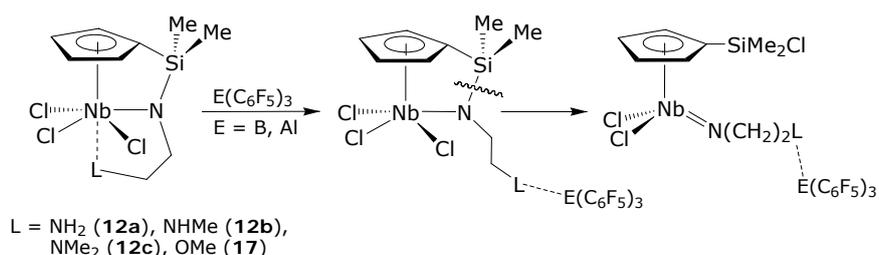
Los compuestos cloruro y alquilo de niobio, descritos en esta Memoria, poseen diferentes centros básicos susceptibles de ataque por parte del ácido (*Esquema 4.9.*), como son los átomos de nitrógeno de los enlaces Nb-N amido y Nb-N amino o el átomo de oxígeno del enlace Nb-O, además de los átomos de cloro o de los grupos metilo o bencilo.



Esquema 4.9. Representación de los posibles centros de ataque del ácido de Lewis.

4.2.2. Reactividad de derivados cloruro con ácidos de Lewis.

Considerando la gran tendencia que muestran los ácidos de Lewis $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$) a formar aductos ácido/base de Lewis estables con aminas y éteres,^[85] el propósito inicial de este estudio era comprobar la disponibilidad del grupo amino o éter, en los derivados ciclopentadienilamido descritos, para coordinarse a $E(C_6F_5)_3$. De este modo, se podría comprobar el efecto estabilizador que se ha atribuido a la coordinación de dichos grupos NRR' y OMe a niobio. A juzgar por lo observado en la reacción de bencilación del complejo **12c**, se podría pensar que si el ácido $E(C_6F_5)_3$ es capaz de coordinar el grupo amino o éter, eliminándolo de la esfera de coordinación del centro metálico,^[86] se forzaría la desestabilización de sistema ciclopentadienilamido y, por tanto, se produciría su conversión en un derivado imido por ruptura del enlace Si-N (*Esquema 4.10.*).



Esquema 4.10. Posible reactividad de complejos cloruro con ácidos de Lewis.

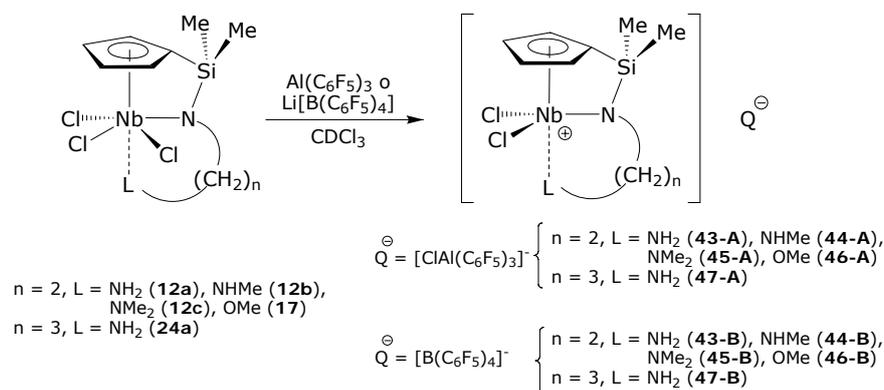
A continuación se describen los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de los derivados cloruro **12a-c**, **17** y **24a** con los ácidos de Lewis $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al$).^a

^aPara abreviar, a lo largo de la discusión de resultados nos referiremos al ácido de Lewis $(0.5 C_7H_8) \cdot Al(C_6F_5)_3$ como $Al(C_6F_5)_3$.

La adición de un equivalente de $B(C_6F_5)_3$ a una disolución de los compuestos **12a-c**, **17** y **24a**, en benceno deuterado, no produce reacción alguna, a pesar de calentar la mezcla de reacción a 60 °C durante dos semanas. Sin embargo, cuando se añade un equivalente de $Al(C_6F_5)_3$ inmediatamente se forma un aceite que, tras ser disuelto en $CDCl_3$, se identifica como la especie catiónica $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_{n-\kappa}-L\}Cl_2]^+$ [$n = 2$; $L = NH_2$ (**43**), $NHMe$ (**44**), NMe_2 (**45**), OMe (**46**). $n = 3$; $L = NH_2$ (**47**)], generada por extracción de un ligando cloro del correspondiente compuesto y formación del anión $[ClAl(C_6F_5)_3]^-$ (**A**)^b (*Esquema 4.11*). En cambio, tanto la naturaleza ciclopentadienilamido del complejo como la coordinación del grupo L permanecen inalteradas, según se aprecia en el estudio estructural realizado.

Se trata de un resultado sorprendente que confirma la fortaleza de la coordinación del grupo amino o éter a niobio en este tipo de complejos. La falta de reactividad en el caso del derivado de boro, a pesar de ser un ácido más fuerte que el de aluminio,^[73] hay que atribuirlo tanto a aspectos cinéticos (menor tamaño en el caso de B y, por lo tanto, menor accesibilidad), como termodinámicos (menor estabilidad del enlace B-Cl debido a su mayor diferencia de tamaño y ausencia de capacidad π aceptora de boro).

^bPara diferenciar los diferentes aniones, se va a utilizar la siguiente nomenclatura para los mismos: **A** = $[ClAl(C_6F_5)_3]^-$, **B** = $[B(C_6F_5)_4]^-$.


Esquema 4.11. Reactividad de derivados cloruro con ácidos de Lewis.

Para confirmar la naturaleza de los complejos catiónicos **43-47**, se extendió el estudio de la reactividad de los derivados cloruro **12a-c**, **17** y **24a** frente a la sal $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ya que, en este caso se limita las posibilidades de reacción de los complejos a la eliminación de un anión cloruro de la esfera de coordinación de niobio. Los resultados obtenidos en estas reacciones con $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ fueron la formación de los mismos complejos catiónicos **43-47**, aunque en esta ocasión, como es natural, el contraión es $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**B**). Los resultados obtenidos confirman la naturaleza propuesta para tales especies.

A pesar de que no existe ningún criterio reconocido para determinar la existencia o no de interacción entre catión y anión cuando este último es $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, la solubilidad parcial de los compuestos obtenidos en benceno indica que se puede proponer cierta interacción. En cambio, debido a la prácticamente nula capacidad coordinativa del anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, estos compuestos no son solubles en disolventes apolares.

La formación del anión $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ en los compuestos **43A-47A** queda confirmada por las señales observadas en el espectro de RMN de ^{19}F que coinciden con las descritas para la sal $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.^[87]

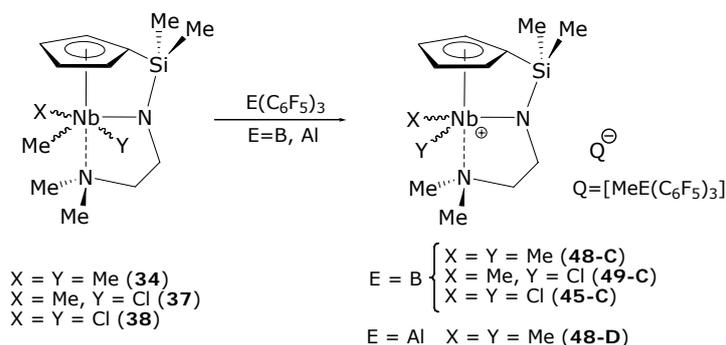
4.2.3. Reactividad de derivados alquilo con ácidos de Lewis.

*Reactividad de $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{MeXY}]$ $\{X = Y = \text{Me}$ (**34**), $X = \text{Me}$, $Y = \text{Cl}$ (**37**), $X = Y = \text{Cl}$ (**38**)} con $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}$, Al).*

Como se ha discutido en el apartado 4.1.3., al sustituir los átomos de cloro por grupos metilo en los complejos de estructura forzada, el enlace Nb-L se debilita ($\text{L} =$ grupo dador) haciendo que el grupo L esté más accesible a la hora de coordinarse a un ácido de Lewis. Por este motivo, y teniendo en cuenta que los derivados alquilo poseen otros centros susceptibles de ser atacados por ácidos, como son los grupos alquilo, se estudió la reactividad de los derivados $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{MeXY}]$ [$X = Y = \text{Me}$ (**34**), $X = \text{Me}$, $Y = \text{Cl}$ (**37**), $X = Y = \text{Cl}$ (**38**)] con los ácidos $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}$, Al).

Al añadir un equivalente de tris(pentafluorfenil)borano a una disolución de los derivados alquilo **34**, **37** y **38**, en C_6D_6 y a temperatura ambiente, se observa la formación inmediata de un aceite marrón. Cuando dicho aceite se disuelve en CDCl_3 se comprueba que se trata de los compuestos iónicos $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{XY}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($X = Y = \text{Me}$, **48-C**; Cl , **45-C**; $X = \text{Me}$, $Y = \text{Cl}$, **49-C**)^c (*Esquema 4.12.*). Si en lugar de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, el compuesto **34** se hace reaccionar con $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, se obtiene el mismo complejo catiónico **48**, aunque en este caso el contraión es $[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**D**)^c. Tampoco en estos casos el ácido de Lewis es

capaz de llevarse el grupo amino dador, sino que se limita a extraer un grupo metilo a pesar de presentar un enlace Nb-L más débil.

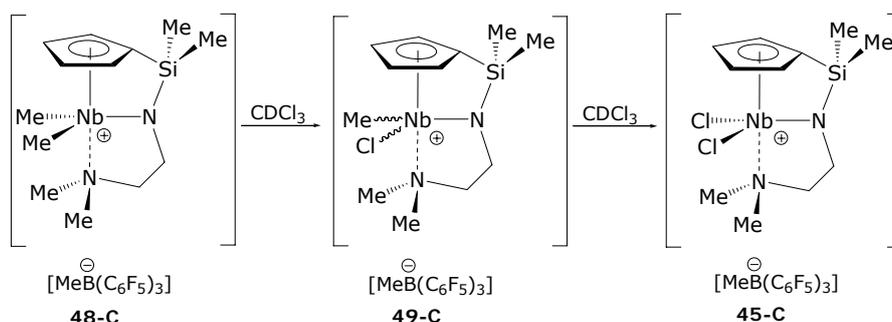


Esquema 4.12. Reactividad de derivados metilo con ácidos de Lewis.

La adición de un segundo equivalente de $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sobre los complejos catiónicos formados (**48**, **49**) no produce la extracción de un grupo alquilo adicional, como se ha observado en otros complejos en los que se forman especies dicatiónicas.^[88,89]

La permanencia del compuesto **48-C** en CDCl_3 dio lugar a una serie de reacciones en las que se intercambia un grupo metilo por un átomo de cloro, posiblemente procedente del disolvente, originándose sucesivamente los compuestos iónicos **49-C** y **45-C** (*Esquema 4.13.*). La secuencia de reacciones es similar a la descrita previamente para los derivados alquilo neutros^[90] (*Esquema 4.4.*, pág. 160).

^c Siguiendo con la nomenclatura establecida para los aniones **A** y **B**, en adelante se va a utilizar: **C** = $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ y **D** = $[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.



Esquema 4.13. Evolución de los complejos metilo catiónicos en disolventes clorados.

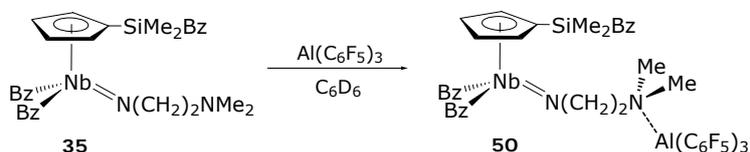
Aunque estos procesos de activación de enlaces C-Cl del disolvente son frecuentes para complejos catiónicos,^[91] el proceso termina normalmente con la transferencia del átomo de Cl al metal, obteniéndose una especie neutra. En este caso, sin embargo, se produce dicha activación pero se mantiene el carácter catiónico del complejo probablemente debido a la estabilidad que le proporciona la coordinación del grupo amino.

*Reactividad de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**35**) con $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$).*

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y tratando de comprobar la viabilidad de la coordinación del grupo dador L a los ácidos de Lewis, se planteó el mismo tipo de reacción descrita anteriormente, con el derivado **35**. En este derivado grupo L = NMe₂ no se encuentra coordinado al metal y además, el átomo de niobio presenta dos grupos alquilo en la esfera de coordinación.

La reacción de $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ con el complejo **35** en proporción 1:1, en C_6D_6 , conduce a la formación del aducto^[86] aminoalano $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (**50**), por coordinación del extremo amina al átomo de aluminio de $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**Esquema 4.14.**). En cambio, la reacción con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, a temperatura ambiente,

transcurre con la extracción de un grupo bencilo, como se comprueba por la formación del anión $[\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, aunque no fue posible la identificación del complejo catiónico formado ya que, en estas condiciones, se descompone rápidamente, observándose señales anchas en el espectro de RMN de ^1H .



Esquema 4.14. Reactividad del derivado **35** con $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

4.2.4. Caracterización estructural.

Todas las reacciones presentadas en este apartado se han realizado a nivel de tubo de RMN y la evolución de las mismas se ha seguido por espectroscopia de RMN. Los complejos obtenidos, **43-50**, se han caracterizado por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{29}Si .

✓ ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

En la **Tabla 4.9**, sólo se recogen los datos de RMN de los complejos catiónicos **43-47** con el anión $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**A**) ya que, los desplazamientos de éstos son prácticamente los mismos que con el anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**B**). Las pequeñas diferencias existentes en los desplazamientos químicos en RMN de ^1H entre éstos hay que atribuirlos a la diferente capacidad coordinativa del contraión. Además, en la **Tabla 4.10**, tampoco se muestran los datos obtenidos en el espectro de RMN de ^{19}F para el anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ puesto que éstos no varían con respecto a los de la sal de partida o de otra sal que contenga dicho anión.^[84]

De forma general se puede decir que, los complejos catiónicos **43-47** conservan la simetría de los respectivos productos de partida con el grupo amino en posición *trans* respecto del ligando ciclopentadienilo. Todos ellos, a excepción del complejo **44**, presentan simetría C_s , mostrando un sistema de espín AA'BB' para los protones del anillo ciclopentadienilo, una única señal para los protones de los grupos metilo unidos a silicio y las resonancias correspondientes al fragmento "N(CH₂)_nL" (*Tabla 4.9.*). El complejo **44**, sin embargo, presenta simetría C_1 debido a la presencia de un centro estereogénico, el átomo de nitrógeno amino. Como consecuencia de esto, el espectro de RMN de ¹H muestra un sistema de espín ABCD para los protones del anillo ciclopentadienilo, junto con una señal para cada uno de los grupos metilo unidos a silicio y a nitrógeno, además de un multiplete para cada uno de los protones metilénicos, correspondientes al fragmento "N(CH₂)₂NHMe".

Tabla 4.9. Datos de RMN-¹H, ¹³C y ²⁹Si, δ(ppm) y J(Hz), para los complejos catiónicos **43-47**, cuando el anión es [ClAl(C₆F₅)₃]⁻, en CDCl₃.

		RMN- ²⁹ Si:	
		-8.0 (43)	
		-6.0 (44)	
		-5.1 (45)	
		-6.1 (46)	
		-10.0 (47)	
	Asignación	¹ H	¹³ C{ ¹ H}
43	SiMe ₂	0.60 (s, 6H)	-4.9
	CH ₂ NH ₂	3.68 (m, 2H)	45.3
	NbNCH ₂	4.08 (m, 2H)	60.6
	CH ₂ NH ₂	5.21 (s.a., 2H)	
	C ₅ H ₄ -C _{ipso}		106.9
	C ₅ H ₄	7.00, 7.06 (m, 2x2H)	125.6, 128.8

Continuación **Tabla 4.9.**

44	SiMe₂	0.63, 0.64 (s, 2x3H)	-4.9, -4.6
	CH₂NHMe	3.14 (d, 3H, ³ J = 5.6 Hz)	40.4
	CH₂NHMe	3.49, 3.57 (m, 2x1H)	53.3
	NbNCH₂	3.95, 4.07 (m, 2x1H)	56.2
	CH₂NHMe	5.37 (s.a., 1H)	
	C₅H₄-Cipso		108.6
	C₅H₄	6.78, 7.07, 7.27 (m, 4H)	123.1, 124.6, 127.1, 130.0
45	SiMe₂	0.66 (s, 6H)	-4.2
	CH₂NMe₂	2.97 (s, 6H)	50.0
	CH₂NMe₂	3.52 (t, 2H, ³ J = 6.1 Hz)	55.9
	NbNCH₂	4.06 (t, 2H, ³ J = 5.9 Hz)	61.7
	C₅H₄-Cipso		113.1
	C₅H₄	6.64, 7.30 (m, 2x2H)	121.8, 128.2
46	SiMe₂	0.64 (s, 6H)	-4.0
	CH₂OMe	4.03 (t, 2H, ³ J = 5.6 Hz)	66.1
	CH₂OMe	4.25 (s, 3H)	55.3
	NbNCH₂	4.51 (t, 2H, ³ J = 5.8 Hz)	77.2
	C₅H₄-Cipso		113.0
	C₅H₄	6.88, 7.22 (m, 2x2H)	123.2, 130.5
47	SiMe₂	0.64 (s, 6H)	-5.7
	CH₂CH₂CH₂	2.02 (m, 2H)	21.4
	CH₂NH₂	3.50 (m, 2H)	27.7
	NbNCH₂	3.69 (m, 2H)	57.3
	CH₂NH₂	4.38 (s.a., 2H)	
	C₅H₄-Cipso		114.7
	C₅H₄	6.86, 7.23 (m, 2x2H)	128.5, 129.3

La formación del anión cloroaluminato (**A**) que acompaña a los complejos catiónicos **43-47** queda avalada, en el espectro de RMN de ^{19}F , por el desplazamiento a campo alto de la resonancia correspondiente a $p\text{-C}_6\text{F}_5$ (*Tabla 4.10.*), respecto al valor observado para el derivado $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Tabla 4.10. Datos de RMN- ^{13}C y ^{19}F , $\delta(\text{ppm})$ para el anión cloroaluminato (**A**) de los complejos **43-47** en CDCl_3 .

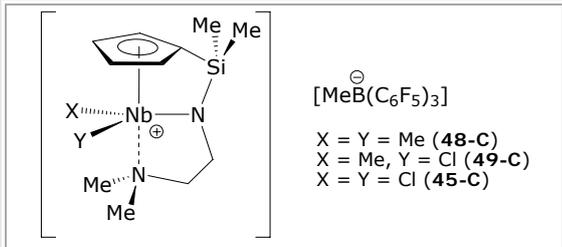
	[ClAl(C ₆ F ₅) ₃] ⁻ (A)	
	¹³ C{ ¹ H} C ₆ F ₅	RMN- ¹⁹ F C ₆ F ₅
43	136.8 (dm), 141.3 (dm), 150.5 (dm)	-122.6 (m, <i>o</i> -) -154.9(m, <i>p</i> -) -162.2(m, <i>m</i> -)
44	136.2 (dm), 138.5 (dm), 148.3 (dm)	-122.6 (m, <i>o</i> -) -156.0 (m, <i>p</i> -) -163.2 (m, <i>m</i> -)
45	118.1 (m) 136.2 (dm), 140.8 (dm), 150.0 (dm)	-122.2 (m, <i>o</i> -) -156.0 (m, <i>p</i> -) -163.0 (m, <i>m</i> -)
46	136.6 (dm), 140.3 (dm), 149.8 (dm)	-122.7 (m, <i>o</i> -) -157.3 (m, <i>p</i> -) -163.9 (m, <i>m</i> -)
47	117.4 (m) 137.3 (dm), 141.3 (dm), 150.5 (dm)	-121.6 (m, <i>o</i> -) -153.6 (m, <i>p</i> -) -162.1 (m, <i>m</i> -)

Según los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C , los complejos **45-C** y **48-C** presentan simetría C_s , por lo que en el espectro de RMN de ^1H , los protones del anillo ciclopentadienilo aparecen como un sistema de espín AA'BB', los grupos metilo unidos a silicio son equivalentes, al igual que sucede con los grupos metilo

unidos a nitrógeno (**Tabla 4.11**). Además, en el complejo **48-C** también son equivalentes los grupos metilo unidos a niobio. En cambio, el carácter estereogénico del átomo de niobio en el complejo **49-C** justifica su simetría C_1 , por lo que el espectro de RMN de ^1H muestra cuatro multipletes para los protones del anillo ciclopentadienilo, como es propio de un sistema de espín ABCD. Además, aparece una señal para cada uno de los grupos metilo unidos a nitrógeno y a silicio, junto con 4 multipletes para los dos pares de protones diastereotópicos de los grupos metileno.

El complejo **48-D** presenta las mismas características espectroscópicas descritas para **48-C**, por lo que en la **Tabla 4.11** sólo se muestran los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para la parte catiónica de uno de ellos, el **48-C**.

Tabla 4.11. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$ para los complejos **48-C**, **49-C** y **45-C** en CDCl_3 .

		RMN- ^{29}Si :	
			
		-8.6 (48-C)	
		-5.8 (49-C)	
		-5.1 (45-C)	
	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
48-C	SiMe_2	0.41 (s, 6H)	-4.0
	NbMe_2	0.85 (s.a., 6H)	54.4
	NMe_2	2.92 (s, 6H)	47.8
	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	3.48, 3.75 (t, 2x2H, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$)	50.0, 64.3
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-Cipso}$		102.8
	C_5H_4	6.28, 7.02 (m, 2x2H)	116.0, 124.2

Continuación **Tabla 4.11.**

49-C	SiMe ₂	0.50, 0.54 (s, 2x3H)	-3.0, -1.9
	NbMe	1.43 (s, 3H)	51.7
	NMe ₂	2.62, 3.15 (s, 2x3H)	46.6, 53.0
	NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	3.26, 3.82, 3.86, 3.97 (m, 4x1H)	55.5, 66.6
	C ₅ H ₄ -Cipso		109.2
	C ₅ H ₄	6.55, 6.59, 6.91, 7.27 (m, 4x1H)	116.0, 123.5, 124.0, 134.9
45-C	SiMe ₂	0.68 (s, 6H)	-4.0
	NMe ₂	2.99 (s, 6H)	50.7
	NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	3.52, 4.06 (t, 2x2H, ³ J = 5.6 Hz)	56.1, 62.3
	C ₅ H ₄ -Cipso		107.3
	C ₅ H ₄	6.64, 7.28 (m, 2x2H)	123.5, 131.1

La formación de los aniones [MeB(C₆F₅)₃]⁻ o [MeAl(C₆F₅)₃]⁻ en los compuestos **48-C**, **49-C**, **45-C** y **48-D**, queda avalada por la presencia de una señal ancha, en el espectro de RMN de ¹H, correspondiente a los protones del grupo metilo unido a boro (intervalo 0.58-0.71 ppm) o aluminio (-0.42 ppm) (**Tabla 4.12**). Además, otro dato indicativo de la formación de dichos aniones es el desplazamiento a campo alto de la resonancia debida al átomo de flúor en posición *para*, respecto a la observada en el correspondiente ácido de Lewis E(C₆F₅)₃. Por otro lado, la diferencia de desplazamiento entre los átomos de flúor en posiciones *para* y *meta* ($\Delta\delta = \delta F_p - \delta F_m$) < 3 indica que no existe interacción entre catión y anión.

Tabla 4.12. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{19}F , $\delta(\text{ppm})$ para los aniones **C** y **D** de los complejos **48**, **49** y **45** en CDCl_3 .

	$[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (E = B, C; Al, D)		
	^1H MeE	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	RMN- ^{19}F C_6F_5
48-C	0.58 (s.a., 3H)	9.7 (<i>MeB</i>) 136.4, 137.6, 148.4 (dm, C_6F_5)	-132.9 (m, <i>o</i> -) -165.0(m, <i>p</i> -) -167.6(m, <i>m</i> -) ($\Delta\delta = 2.6$)
48-D	-0.42 (s.a., 3H)	138.3, 144.1, 151.6 (dm, C_6F_5)	-122.4 (m, <i>o</i> -) -159.9 (m, <i>p</i> -) -164.9 (m, <i>m</i> -)
49-C	0.58 (s.a., 3H)	12.3 (<i>MeB</i>) 138.4, 139.6, 149.8 (dm, C_6F_5)	-130.8 (m, <i>o</i> -) -163.9 (m, <i>p</i> -) -166.6 (m, <i>m</i> -) ($\Delta\delta = 2.7$)
45-C	0.71 (s.a., 3H)	11.5 (<i>MeB</i>) 136.6, 138.1, 148.6 (dm, C_6F_5)	-130.1 (m, <i>o</i> -) -162.2 (m, <i>p</i> -) -164.7 (m, <i>m</i> -) ($\Delta\delta = 2.5$)

Los desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si (valores negativos) y los correspondientes al átomo de carbono *ipso* del ligando ciclopentadienilo (a campo más alto que el resto de carbonos del anillo) confirman que se mantiene la estructura ciclopentadienil-amido en los complejos catiónicos descritos.

En el compuesto **50** la coordinación del grupo amino NMe_2 , al átomo de aluminio del derivado $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ produce un ligero desplazamiento de las resonancias en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respecto a las del complejo de partida **35** (**Tabla 4.13.**). En el espectro de RMN de ^{19}F prácticamente no se produce ninguna

variación de desplazamiento químico con respecto a las del derivado de aluminio $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, lo que no es de extrañar teniendo en cuenta que éste también se trata de un aducto, en este caso, con tolueno ($0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$) $\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Tabla 4.13. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{29}Si , $\delta(\text{ppm})$ y $J(\text{Hz})$ para el complejo **50** en C_6D_6 .

Asignación		^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
SiMe ₂		-0.11 (s, 6H)	-2.7
NbCH ₂ Ph		0.98, 1.95 (d, 2x2H, $^2J = 8.5 \text{ Hz}$)	41.4
NMe ₂		2.06 (s, 6H)	44.3
SiCH ₂ Ph		2.10 (s, 2H)	27.6
CH ₂ NMe ₂		2.89 (m, 2H)	52.9
NbNCH ₂		3.17 (m, 2H)	58.5
C ₅ H ₄ -Cipso			110.1
C ₅ H ₄		5.41, 5.46 (m, 2x2H)	111.4, 111.9
C ₆ H ₅		6.40-7.20	125.0-140.0
C ₆ H ₅ -Cipso			136.3, 139.2, 141.9
C ₆ F ₅			125.7 (m), 137.4 (dm), 142.3 (dm), 150.2 (dm)

<p style="text-align: center;">50</p>	RMN-^{29}Si: -5.9
	RMN-^{19}F: -119.2 (m, σ - C_6F_5), -151.0 (m, p - C_6F_5), -160.3 (m, m - C_6F_5)

4.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.
- [3] Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- [4] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [5] T. Eberle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237.
- [6] J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367.
- [7] K. C. Hultzs, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228.
- [8] Y. L. Ning, L. Caporaso, A. Correa, L. O. Gustafson, L. Cavallo, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6910.
- [9] E. Kirillov, L. Toupet, C. W. Lehmann, A. Razavi, J. F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467.
- [10] K. C. Hultzs, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4845.
- [11] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- [12] J. F. Payack, D. L. Hughes, D. Cai, I. F. Cottrell, T. R. Verhoeven, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 19.
- [13] P. E. Berget, N. E. Schore, *Organometallics* **2006**, *25*, 552.
- [14] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [15] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, J. Ramos, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2008**, *27*, 1417.
- [16] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [17] J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Organometallics* **2007**, *26*, 2880.
- [18] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, F. Sánchez, P. Velasco, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2047.
- [19] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 161.
- [20] M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3681.
- [21] J. K. Cockcroft, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, A. D. Poole, U. Siemeling, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1668.

- [22] A. D. Poole, D. N. Williams, A. M. Kenwright, V. C. Gibson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. Oneil, *Organometallics* **1993**, *12*, 2549.
- [23] M. C. W. Chan, J. M. Cole, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, C. Lehmann, A. D. Poole, U. Siemeling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 103.
- [24] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
- [25] F. Amor, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139.
- [26] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Núñez, P. A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93.
- [27] P. J. Sinnema, L. vanderVeen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245.
- [28] R. Spence, W. E. Piers, *Organometallics* **1995**, *14*, 4617.
- [29] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245.
- [30] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [31] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789.
- [32] J. Okuda, S. Verch, R. Sturmer, T. P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55.
- [33] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, V. Piquet-Faure, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127.
- [34] S. C. Yoon, B. J. Bae, I. H. Suh, J. T. Park, *Organometallics* **1999**, *18*, 2049.
- [35] 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.
- [36] M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2291.
- [37] F. Amor, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765.
- [38] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788.
- [39] L. T. Li, M. V. Metz, H. B. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [40] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836.
- [41] W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357.

- [42] E. J. Hawrelak, P. A. Deck, *Organometallics* **2004**, *23*, 9.
- [43] N. H. Dryden, P. Legzdins, E. C. Phillips, J. Trotter, V. C. Yee, *Organometallics* **1990**, *9*, 882.
- [44] C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773.
- [45] D. J. Crowther, R. F. Jordan, N. C. Baenziger, A. Verma, *Organometallics* **1990**, *9*, 2574.
- [46] R. F. Jordan, R. E. Lapointe, N. Baenziger, G. D. Hinch, *Organometallics* **1990**, *9*, 1539.
- [47] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- [48] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 902.
- [49] D. M. Antonelli, P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2435.
- [50] S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4558.
- [51] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- [52] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [53] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218.
- [54] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Patent Appl. O*, 427, 697 **1991**.
- [55] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
- [56] S. J. Lancaster, A. Rodríguez, A. Lara-Sánchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 451.
- [57] A. J. Mountford, W. Clegg, S. J. Coles, R. W. Harrington, P. N. Horton, S. M. Humphrey, M. B. Hursthouse, J. A. Wright, S. J. Lancaster, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4535.
- [58] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. R. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407.
- [59] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 38.
- [60] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 5997.
- [61] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.

- [62] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [63] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [64] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345.
- [65] T. Belgardt, J. Storre, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3821.
- [66] G. S. Hair, A. H. Cowley, R. A. Jones, B. G. McBurnett, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4922.
- [67] Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, *44*, 990.
- [68] M. C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 932.
- [69] C. R. Landis, K. A. Rosaaen, J. Uddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12062.
- [70] K. R. Kumar, C. Hall, A. Penciu, M. J. Drewitt, P. J. McInenly, M. C. Baird, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, *40*, 3302.
- [71] R. A. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2313.
- [72] H. Tsurugi, T. Ohno, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 3179.
- [73] L. Postigo, A. B. Vázquez, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, E. Herdtweck, *Organometallics* **2008**, *27*, 5588.
- [74] E. Otten, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10100.
- [75] P. J. W. Deckers, A. J van der Linden, A. Meetsma, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 929.
- [76] M. J. Ferreira, I. Matos, J. R. Ascenso, M. T. Duarte, M. M. Marques, C. Wilson, A. M. Martins, *Organometallics* **2007**, *26*, 119.
- [77] P. J. Chirik, N. F. Dalleska, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 2789.
- [78] H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 5210.
- [79] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160.
- [80] A. D. Horton, J. D. With, *Chem. Commun.* **1996**, 1375.

- [81] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- [82] J. M. Wright, C. R. Landis, M. A. M. P. Ros, A. D. Horton, *Organometallics* **1998**, *17*, 5031.
- [83] C. Zuccaccia, N. G. Stahl, A. Macchioni, M. C. Chen, J. A. Roberts, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1448.
- [84] X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
- [85] A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, P. N. Horton, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5921.
- [86] A. P. Dove, E. T. Kieseewetter, X. Ottenwaelde, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2009**, *28*, 405.
- [87] M. C. Chen, J. A. S. Roberts, A. M. Seyam, L. T. Li, C. Zuccaccia, N. G. Stahl, T. J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 2833.
- [88] E. Y. X. Chen, W. J. Kruper, G. Roof, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745.
- [89] F. Guérin, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1298.
- [90] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 5237.
- [91] M. González-Maupoe, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 147.

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. Bibliografía.

5.1. Condiciones generales de trabajo.

Todas las experiencias que se describen en la Memoria, fueron realizadas bajo atmósfera de argón (tipo U-N45, suministrado por la empresa Air-Liquide, con cantidades de O₂ y H₂O < 3 ppm) utilizando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La manipulación y conservación 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 O₂ y H₂O < 1 ppm.

Los disolventes empleados en síntesis se purificaron y secaron, bien por destilación sobre agentes desecantes o bien empleando un sistema de purificación de disolventes MB-SPS. En cambio, los disolventes deuterados utilizados en la espectroscopia de RMN, primero se desgasificaron mediante reiterados ciclos de congelación-descongelación-vacío y posteriormente fueron almacenados sobre tamiz molecular de 4 Å activado previamente, en ampollas con llaves de teflón tipo Young.

5.2. Técnicas estructurales y de análisis.

5.2.1. Análisis elemental de C, H y N.

Los análisis elementales de C, H y N se han realizado en la Universidad de Alcalá, empleando un microanalizador Perkin Elmer 240-C. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte en la caja seca, pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño que más tarde se sellaron.

Los datos analíticos correspondientes a los nuevos complejos sintetizados aparecen al final de la descripción preparativa

correspondiente. Para algunos complejos no fue posible obtener datos analíticos aceptables, ya que se trata de productos altamente sensibles al aire y de difícil manipulación, lo que impidió su purificación.

5.2.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{29}Si se registraron en los espectrómetros Varian Unity FT-300 (300.13 MHz para ^1H , 75.47 MHz para ^{13}C , 288.31 MHz para ^{19}F y 59.6 MHz para ^{29}Si) y Bruker AV400 (400.13 MHz para ^1H , 100.60 MHz para ^{13}C , 376.70 MHz para ^{19}F y 79.49 MHz para ^{29}Si). Los desplazamientos químicos se expresan en ppm (δ), respecto a la señal de TMS para ^1H y ^{13}C . Como referencia externa se toma la señal de los protones residuales (RMN de ^1H) y las de carbono (RMN de ^{13}C), respectivamente, del disolvente deuterado utilizado, C_6D_6 , $\delta_{\text{H}} = 7.15$; $\delta_{\text{C}} = 128.0$; CDCl_3 , $\delta_{\text{H}} = 7.24$; $\delta_{\text{C}} = 77.0$. Los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{19}F se han registrado manteniendo la referencia interna del espectrómetro.

Además de los experimentos de rutina citados anteriormente, se han realizado otros cuyas características se comentan a continuación:

gHSQC (^1H - ^{13}C)-*acoplado*: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono en el que además se observa el acoplamiento entre ambos núcleos, optimizado a un valor de $^1J_{\text{CH}} = 145$ Hz.

gHMBC (^1H - ^{29}Si): experimento bidimensional de correlación a larga distancia protón-silicio, optimizado a un valor de $^1J_{\text{CH}} = 8$ Hz. La intensidad del pico depende del valor de dicha constante de acoplamiento.

5.2.3. Difracción de Rayos-X.

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_3]$ (**12c**), $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3\{\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (**13**), $[\{\text{NbCp}'\text{Cl}(\mu_2\text{-O})\}_4(\text{Cl})_2(\mu_3\text{-O})]$ (**23**), $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_3]$ (**24a**) y $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\}_2\{\mu\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\}]$ (**32**) discutidas en el *Capítulo 3* y $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Me}_3]$ (**34**) discutida en el *Capítulo 4* 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. La resolución de la estructura cristalina del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (**6**) discutida en el *Capítulo 3*, ha sido realizada por el Dr. Eberhardt Herdtweck de la Universidad de Munich.

En la *Tabla 5.1.* aparecen recogidos los datos cristalográficos de las estructuras cristalinas de los complejos amido-amino **6** y **13** y del complejo ciclopentadienil-silil-amido **12c**. En la *Tabla 5.2.* se recogen los datos cristalográficos para el compuesto **23** y para el derivado ciclopentadienil-silil-amido-amino **24a**. En la *Tabla 5.3.* están recogidos los datos cristalográficos para el compuesto dinuclear **32** y el derivado alquilo **34**.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos de los complejos **6**, **12c** y **13**.

Compuesto	6	12c	13
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ NbSi· 0.5 C ₆ H ₆	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ NbSi	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₄ N ₂ NbS
Peso molecular	434.68	407.64	443.09
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclínico P21/c	Ortorrómbico Pna21	Monoclínico P21/c
a (Å)	15.0441(5)	14.5718(14)	8.889(2)
b (Å), β(°)	8.9527(4), 109.386(2)	9.8872(17), 90	12.869(3) 100.460(11)
c (Å)	14.3759(6)	11.2689(18)	15.681(4)
Volumen, Å ³	1826.45(13)	1623.6(4)	1764.0(7)
Z	4	4	4
D _{calc} , g cm ⁻³	1.581	1.668	1.668
Coefficiente de absorción, mm ⁻¹	1.156	1.294	1.345
Temperatura, K	123	200(2)	200(2)
Reflexiones recogidas/ únicas	9138/3314 [R(int)=0.033]	34587/3713 [R(int)=0.0509]	34036/4068 [R(int)=0.2890]
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	0.0388	0.0300	0.1530
R1 todos los datos	0.0449	0.0499	0.2010
F(000)	884	824	892
GOF	1.236	1.007	1.036

GOF = Goodness-on-fit on F², R = Σ[|F_o| - |F_c|] / [Σ|F_o|].

Tabla 5.2. Datos cristalográficos de los complejos 23 y 24a.

Compuesto	23	24a
Fórmula molecular	C ₃₅ H ₅₉ O ₅ Cl ₆ Nb ₄ Si ₄ ·0.5C ₆ H ₁₄	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₃ N ₂ NbSi
Peso molecular	1256.52	393.61
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P21/n
a (Å)	7.6685(7)	14.3848(15)
b (Å), β (°)	14.7194(16), 82.007(7)	7.5381(7), 110.582(10)
c (Å)	23.0373(19)	15.2675(13)
Volumen (Å ³)	2517.4(4)	1549.8 (13)
Z	2	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.658	1.687
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.337	1.352
Temperatura (K)	200	200(2)
Reflexiones recogidas/únicas	20936/11283 [R(int)=0.0810]	30029/3547 [R(int)=0.1212]
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	0.0559	0.0326
R1 todos los datos	0.1218	0.0633
F(000)	1262	792
GOF	0.986	0.968

GOF = Goodness-on-fit on F², R = Σ[|F_o| - |F_c|] / [Σ|F_o|].

Tabla 5.3. Datos cristalográficos de los complejos 32 y 34.

Compuesto	32	34
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₂ Cl ₁₀ N ₂ Nb ₂ Si ₂ ·2C ₇ H ₈	C ₁₄ H ₂₉ N ₂ NbSi
Peso molecular	1057.22	346.39
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclínico P-1	Monoclínico P21/n
a, Å	7.1260(5)	8.5736(5)
b (Å), β (°)	12.059(2), 83.721(12)	16.6288(18), 90.943(8)
c, Å	13.190(2)	12.099(3)
Volumen, Å ³	1125.7(3)	1724.8(4)
Z	1	4
D _{calc} , g cm ⁻³	1.560	1.334
Coefficiente de absorción, mm ⁻¹	1.181	0.756
Temperatura, K	200	200(2)
Reflexiones recogidas/ únicas	20516/5116 [R(int)=0.0286]	33340/3955 [R(int)=0.1262]
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	0.0376	0.0553
R1 todos los datos	0.0586	0.0752
F(000)	534	728
GOF	1.049	1.110

$$\text{GOF} = \text{Goodness-on-fit on } F^2, R = \frac{\sum[|F_o| - |F_c|]}{[\sum|F_o|]}$$

5.2.4. Cálculos teóricos.

Los cálculos DFT de las estructuras optimizadas, presentados en el *Capítulo 3*, han sido realizados por el Dr. Heiko Jacobsen de la Universidad de Tulane, utilizando el software Gaussian03.^[1] Las correcciones del gradiente para intercambios y correlaciones se tomaron del trabajo de Becke^[2] y Perdew,^[3] respectivamente, junto con la correlación funcional local propuesta por Perdew^[4] (BP86). Los elementos de los grupos principales se han descrito por funciones de base de valencia desdoblada con polarización^[5] (SVP). El átomo de niobio ha sido modelado por un potencial efectivo cuasi-relativista de los electrones internos.^[6]

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 (*Tabla 5.4.*) o la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación (*Tabla 5.5.*).

-Disponibles comercialmente

Tabla 5.4. Reactivos disponibles comercialmente

Producto	Referencia	Producto	Referencia
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	Aldrich	H ₂ N(CH ₂) ₃ NMe ₂	Aldrich
H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂	Aldrich	H ₂ N(CH ₂) ₂ OMe	Aldrich
H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂	Aldrich	H ₂ N(CH ₂) ₃ OMe	Aldrich
H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂	Aldrich	1,2-Ph(NH ₂) ₂	Aldrich
H ₂ N(CH ₂) ₂ NHMe	Aldrich	Ph ₃ CCl	Aldrich
H ₂ N(CH ₂) ₃ NHMe	Aldrich	MgClMe 3M en THF	Aldrich
MeHN(CH ₂) ₂ NHMe	Aldrich	MgClBz 2M en THF	Aldrich
H ₂ N(CH ₂) ₂ NMe ₂	Aldrich	LiB(C ₆ F ₅) ₄ ·2.5 C ₄ H ₁₀ O	Fluka
H ₂ NCH ₂ CH=CH	Aldrich		

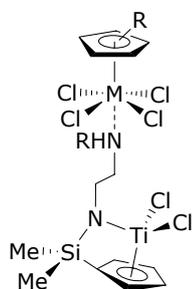
-No disponibles comercialmente

Tabla 5.5. Reactivos no disponibles comercialmente.

Reactivo	Referencia
TiCp ^{Cl} Cl ₃	[7]
NbCp ^{Cl} Cl ₄	[8]
NbCp ^{Cl} Cl ₄	[9]
NbCp [*] Cl ₄	[10]
TaCp ^{Cl} Cl ₄	[11]
TaCp [*] Cl ₄	[12]
[Ti{η ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₂ -κ-N(CH ₂) ₂ -κ-NH ₂ }Cl ₂]	[13]
[Ti{η ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₂ -κ-N(CH ₂) ₂ -κ-NHMe}Cl ₂]	[14]
[Ti{η ⁵ -C ₅ H ₄ SiMe ₂ -κ-N(CH ₂) ₂ NMe ₂ }Cl ₂]	[15]
B(C ₆ F ₅) ₃	[16]
(0.5 C ₇ H ₈)·Al(C ₆ F ₅) ₃	[17]

5.4. Descripción de las preparaciones.

- $[TiCl_2\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2NHR\}M(Cp^R)Cl_4]$ ($M = Nb$, $Cp^R = Cp^{Cl}$, $R = H$, **1a**; $R = Me$, **1b**; $R = H$, $Cp^R = Cp'$, **2**; $Cp^R = Cp^*$, **3**; $M = Ta$, $R = H$, $Cp^R = Cp'$, **4**; $Cp^R = Cp^*$, **5**).



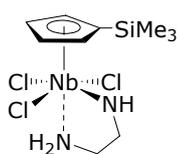
Los complejos **1-5** se han preparado siguiendo el mismo procedimiento. A una disolución de los complejos $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NHR\}Cl_2]$ ($R = H, Me$), se añade la cantidad equimolar del correspondiente derivado del grupo 5 $[MCp^RCl_4]$, a temperatura ambiente, observándose que el color de la disolución se oscurece de inmediato. El análisis de

la mezcla por espectroscopia de RMN indica la formación cuantitativa de todos los complejos **1-5**. El disolvente empleado en las reacciones es C_6D_6 en la preparación de **1-3** y $CDCl_3$ para **4** y **5**. Las cantidades empleadas en las reacciones son las siguientes:

- Complejo **1a**: $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ (0.03 g, 0.10 mmol) y $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.04 g, 0.10 mmol).
- Complejo **1b**: $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NHMe\}Cl_2]$ (0.02 g, 0.06 mmol) y $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.04 g, 0.10 mmol).
- Complejo **2**: $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ (0.03 g, 0.10 mmol) y $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_4]$ (0.04 g, 0.10 mmol).
- Complejo **3**: $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ (0.03 g, 0.10 mmol) y $[Nb(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ (0.04 g, 0.10 mmol).
- Complejo **4**: $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ (0.03 g, 0.10 mmol) y $[Ta(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_4]$ (0.05 g, 0.10 mmol).
- Complejo **5**: $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ (0.03 g, 0.10 mmol) y $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ (0.05 g, 0.10 mmol).

Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 2.1.**, pág. 55-56).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (**6**).



Método a: una disolución en tolueno (20 mL) de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ (0.50 g, 1.67 mmol) se adiciona a otra disolución de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_4]$ (0.62 g, 1.67 mmol), en tolueno (30 mL), a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja agitando durante 4 horas y se concentra a vacío, hasta aproximadamente la mitad del volumen inicial. Cuando la mezcla se deja a temperatura ambiente durante 24 h, se observa la precipitación de cristales de color verde claro. Una vez eliminada la disolución por filtración, los cristales se secan a vacío para obtener el compuesto **6** (0.31 g, 0.78 mmol, rendimiento 47 %).

Método b: cuando a una disolución verde de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_4]$ (0.50 g, 1.34 mmol), en tolueno (30 mL), se añade otra, también en tolueno (20 mL), que contiene $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (0.09 mL, 1.34 mmol) y NEt_3 (0.19 mL, 1.34 mmol), el color de la mezcla de reacción cambia de forma inmediata hacia verde oscuro. Se mantiene la agitación de la mezcla durante 3 h y el sólido blanco formado se elimina por filtración. La disolución se concentra (20 mL), se enfría hasta $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y el sólido formado se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla tolueno/hexano. El compuesto **6** se obtiene como un sólido verde con un 96 % de rendimiento (0.51 g, 1.29 mmol).

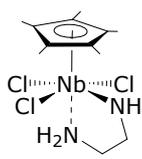
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{NbSi}$ (395.41 g/mol):

Calculado: C 30.35, H 5.10, N 7.07.

Experimental: C 30.61, H 5.20, N 6.97.

Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 3.6., pág. 101). Difracción de rayos-X (pág. 106-110).

- $[Nb(\eta^5-C_5Me_5)Cl_3\{NH(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}]$ (**7a**).



Método a: el método de síntesis empleado es similar al *método a* descrito para la obtención del compuesto **6**, utilizando $[Nb(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ (0.30 g, 0.81 mmol) y $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ (0.24 g, 0.81 mmol). El compuesto **7a** se obtiene como un sólido naranja microcristalino, con un 31.3 % de rendimiento (0.10 g, 0.25 mmol).

Método b: el método empleado es similar al *método b* descrito para la preparación del compuesto **6**, usando $[Nb(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ (0.50 g, 1.35 mmol), $H_2N(CH_2)_2NH_2$ (0.09 mL, 1.35 mmol) y NEt_3 (0.19 mL, 1.35 mmol). El rendimiento que se alcanza es del 86.3 % (0.46 g, 1.16 mmol).

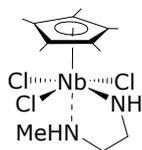
Análisis elemental (%) para $C_{12}H_{22}Cl_3N_2Nb$ (393.38 g/mol):

Calculado: C 36.62, H 5.60, N 7.11.

Experimental: C 37.03, H 5.77, N 6.76.

Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 3.6.**, pág. 102).

- $[Nb(\eta^5-C_5Me_5)Cl_3\{NH(CH_2)_2-\kappa-NHMe\}]$ (**7b**).



Si se emplea el *método b* descrito para la síntesis del complejo **6**, usando, en este caso, $NH_2(CH_2)_2NHMe$ (0.08 mL, 0.81 mmol), NEt_3 (0.11 mL, 0.81 mmol) y $[Nb(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ (0.30 g, 0.81 mmol) se obtiene **7b** con un rendimiento del 78.8 % (0.26 g, 0.64 mmol).

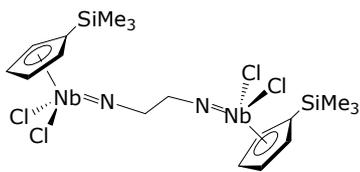
Análisis elemental (%) para $C_{13}H_{24}Cl_3N_2Nb$ (407.39 g/mol):

Calculado: C 38.30, H 5.89, N 6.87.

Experimental: C 38.17, H 6.35, N 6.34.

Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 3.7.**, pág. 103).

- $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_2\}_2(\mu-N(CH_2)_2N)]$ (**8**).



Una disolución de $NH_2(CH_2)_2NH_2$ (0.045 mL, 0.67 mmol) y NEt_3 (0.37 mL, 2.69 mmol) en tolueno (10 mL) se añade sobre otra disolución de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Cl_4]$ (0.50 g, 1.34 mmol) en tolueno (50 mL). Se deja agitando la mezcla durante una noche, durante este tiempo el color de la disolución cambia de verde oscuro a naranja y precipita un sólido blanco. La suspensión se filtra, la disolución resultante se evapora a vacío y el sólido obtenido se extrae con *n*-hexano (3 x 20 mL), obteniéndose una disolución amarilla, que se concentra hasta un volumen de 30 mL y se enfría a -20 °C. El sólido que precipita se recupera por filtración y se recristaliza en una mezcla tolueno/hexano conduciendo a **8** como un sólido amarillo, con un 58 % de rendimiento (0.26 g, 0.39 mmol).

Análisis elemental (%) para $C_{18}H_{30}Cl_4N_2Nb_2Si_2$ (657.90 g/mol):

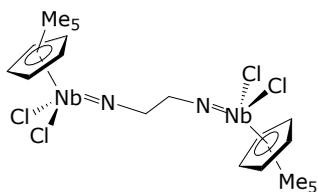
Calculado: C 32.84, H 4.56, N 4.25.

Experimental: C 31.20, H 4.24, N 3.01.

Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 3.9.**, pág. 105).

Aunque el sólido aislado consiste esencialmente en el complejo **8**, no se han podido eliminar pequeñas cantidades presentes de productos de descomposición lo que impide la obtención de datos analíticos adecuados.

- $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\}]$ (**9**).



Una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ (0.24 g, 0.80 mmol) en tolueno (20 mL) se añade sobre otra disolución de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ (0.30 g, 0.80 mmol) en tolueno (30 mL), a

temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja agitando durante 4 horas, se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche, y se elimina el sólido formado (**7a**). La disolución amarilla resultante se lleva a sequedad a vacío y el sólido formado se recrystaliza en una mezcla de hexano/tolueno, obteniéndose **9** como un sólido de color naranja con un 5 % de rendimiento (0.01 g, 0.02 mmol).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Nb}_2$ (653.84 g/mol):

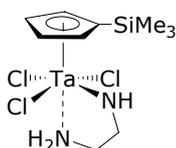
Calculado: C 40.39, H 5.20, N 4.28.

Experimental: C 37.96, H 4.20, N 3.12.

Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 3.9., pág. 105).

La elevada inestabilidad de esta especie no permite obtener datos analíticos adecuados.

- $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (**10**).



Método a: una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}\text{Cl}_2]$ (0.39 g, 1.30 mmol), en diclorometano (20 mL), se adiciona, a temperatura ambiente, sobre una disolución de $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_4]$ (0.60 g, 1.30 mmol), también en diclorometano (50 mL). La mezcla de reacción se deja agitando durante una semana, posteriormente, se elimina el disolvente por evaporación a vacío y el sólido resultante se lava con tolueno (2 x 20 mL). El sólido amarillo

obtenido se identifica como **10** (0.22 g, 0.46 mmol, 35 % de rendimiento).

Método b: sobre una disolución de color verde, de $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}_4]$ (0.45 g, 0.98 mmol) en tolueno (60 mL), se añade una disolución de tolueno (20 mL) que contiene $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (0.07 mL, 0.98 mmol) y NEt_3 (0.14 mL, 0.98 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 3 horas, se filtra la disolución y se eliminan los componentes volátiles a vacío. El residuo obtenido se extrae con tolueno (2 x 20 mL), la disolución resultante se concentra hasta alcanzar unos 20 mL y se deja enfriar a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido recogido por filtración se recristaliza en una mezcla de tolueno/hexano obteniéndose **10** con un rendimiento del 82 % (0.39 g, 0.80 mmol).

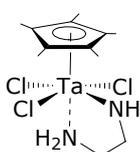
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{SiTa}$ (483.45 g/mol):

Calculado: C 24.83, H 4.14, N 5.79.

Experimental: C 24.97, H 4.35, N 6.16.

Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 3.6., pág. 102).

- $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}]$ (**11a**).



Método a: una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ (0.26 g, 0.87 mmol), en diclorometano (20 mL), se añade sobre una disolución de $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ (0.40 g, 0.87 mmol) en diclorometano (50 mL), a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja agitando durante dos semanas a $60\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente, se elimina el disolvente por evaporación a vacío y el sólido resultante se lava con *n*-hexano (2 x 20 mL) y se extrae con tolueno (2 x 30 mL). La disolución obtenida se concentra y enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar a la formación de **11a** (0.21 g, 0.44 mmol, 51 % de rendimiento).

Método b: el método de síntesis es similar al empleado para la formación de **10**, utilizando, en este caso, $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ (0.24 g, 0.52 mmol), $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (0.035 mL, 0.52 mmol) y NEt_3 (0.07 mL, 0.52 mmol). El compuesto **11a** se obtiene con un rendimiento del 76 % (0.19 g, 0.39 mmol).

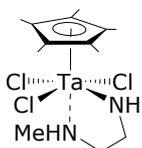
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ta}$ (481.42 g/mol):

Calculado: **C** 29.92, **H** 4.57, **N** 5.82.

Experimental: **C** 30.05, **H** 4.98, **N** 5.64.

Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Tabla 3.6.**, pág. 102).

- $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}]$ (**11b**).



Para la síntesis de **11b**, se adopta el *método b* empleado en la preparación de **10**, usando $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$ (0.06 mL, 0.65 mmol), NEt_3 (0.09 mL, 0.65 mmol) y $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ (0.30 g, 0.65 mmol). Rendimiento: 77.8 % (0.25 g, 0.51 mmol).

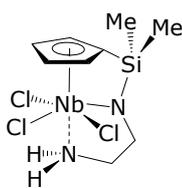
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ta}$ (495.43 g/mol):

Calculado: **C** 31.50, **H** 4.84, **N** 5.65.

Experimental: **C** 31.40, **H** 4.61, **N** 5.39.

Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Tabla 3.7.**, pág. 103).

- $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_3]$ (**12a**).



Método a: una disolución de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ (0.50 g, 1.67 mmol), en tolueno (50 mL), se añade sobre una disolución de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.66 g, 1.67 mmol) en tolueno (50 mL), a temperatura ambiente. La agitación de la mezcla se mantiene durante 48 horas, tras las cuales se elimina el

disolvente a vacío y se lava el sólido resultante con *n*-hexano (2 x 20 mL). El sólido amarillo obtenido se caracterizó como **12a** (0.10 g, 0.25 mmol, 15 % de rendimiento).

Método b: sobre una disolución en tolueno (60 mL) de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (1.00 g, 2.55 mmol), se añade una disolución en tolueno (10 mL) que contiene una mezcla de NEt_3 (0.71 mL, 5.10 mmol) y $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (0.17 mL, 2.55 mmol). El color de la mezcla de reacción cambia inmediatamente a verde. Se mantiene la agitación durante 3 horas, la mezcla obtenida se filtra para eliminar el clorhidrato formado, y el disolvente se evapora a vacío. El sólido obtenido se extrae con tolueno (2 x 30 mL) y la disolución resultante se concentra y enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener **12a** como un sólido amarillo verdoso con un rendimiento del 86 % (0.83 g, 2.19 mmol).

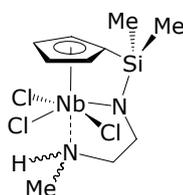
Análisis elemental (%) para $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{NbSi}$ (379.40 g/mol):

Calculado: C 28.49, H 4.22, N 7.38.

Experimental: C 28.83, H 4.35, N 7.16.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.1., pág. 83).

- $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}\text{Cl}_3]$ (**12b**).



Método a: para la síntesis de **12b** se emplea el método a previamente utilizado para preparar **12a**, partiendo de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHMe}\}\text{Cl}_2]$ (0.50 g, 1.60 mmol) y $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.63 g, 1.60 mmol). El rendimiento que se obtiene es de un 10% (0.06 g, 0.16 mmol).

Método b: adoptando el *método b* empleado para la preparación de **12a**, usando en este caso $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (1.00 g, 2.55 mmol), $\text{NHMe}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (0.24 mL, 2.55 mmol) y NEt_3 (0.71 mL, 5.10 mmol), se obtiene **12b** con un 83 % de rendimiento (0.83 g, 2.12 mmol).

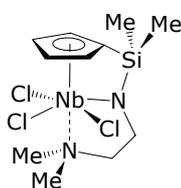
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{NbSi}$ (393.41 g/mol):

Calculado: C 30.52, H 4.57, N 7.11.

Experimental: C 31.10, H 4.90, N 7.01.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.1., pág. 83).

- $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_3]$ (**12c**).



Método a: partiendo de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Cl}_2]$ (0.70 g, 2.13 mmol) y $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.84 g, 2.13 mmol) y empleando las mismas condiciones descritas con anterioridad para las síntesis de **12a** y **12b**, se obtiene **12c** con un 8 % de rendimiento (0.07 g, 0.17 mmol).

Método b: el método sintético empleado es el mismo que el utilizado para la preparación de **12a** y **12b** (*método b*), usando en este caso $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (0.29 mL, 2.55 mmol). El rendimiento alcanzado es del 77 % (0.80 g, 1.96 mmol).

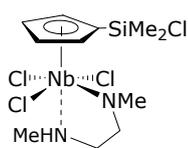
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{NbSi}$ (407.42 g/mol):

Calculado: C 32.41, H 4.91, N 6.87.

Experimental: C 32.36, H 4.99, N 7.00.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.1., pág. 83). Difracción de rayos-X (pág. 90-92).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3\{NMe-(CH_2)_2-\kappa-NHMe\}]$ (**13**).



A una disolución de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.50 g, 1.27 mmol), en tolueno (50 mL), se le adiciona otra disolución, también en tolueno (10 mL), que contiene una mezcla de $MeHN(CH_2)_2NHMe$ (0.14 mL, 1.27 mmol) y NEt_3 (0.18 mL, 1.27 mmol), a temperatura ambiente. Después de agitar durante 3 h, la disolución se filtra y se evapora hasta llevar a sequedad. El sólido obtenido se lava con *n*-hexano (30 mL) y se extrae con tolueno (2 x 20 mL). La disolución resultante se concentra (15 mL) y enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose **13** como un sólido rojo microcristalino con un 78.8 % de rendimiento (0.41 g, 1.00 mmol).

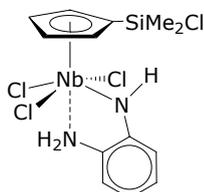
Análisis elemental (%) para $C_{11}H_{21}Cl_4N_2NbSi$ (443.87 g/mol):

Calculado: C 29.76, H 4.73, N 6.31.

Experimental: C 30.24, H 4.40, N 5.91.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.1., pág. 84). Difracción de rayos-X (pág. 93-94).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_3\{NH(2-C_6H_4-\kappa-NH_2)\}]$ (**14**).



Se añaden 50 mL de tolueno sobre una mezcla de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.50 g, 1.27 mmol) y 1,2-fenilenodiamina (0.28 g, 2.55 mmol). La mezcla se mantiene con agitación durante 2 h, a temperatura ambiente. La mezcla resultante se filtra y la disolución obtenida se evapora hasta llevar a sequedad. El sólido obtenido se lava con *n*-hexano (30 mL) y se extrae con tolueno (2 x 30 mL). Tras enfriar a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene **14** como un sólido rojo microcristalino con un 67 % de rendimiento (0.39 g, 0.85 mmol).

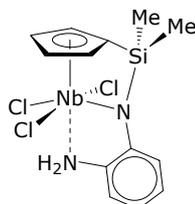
Análisis elemental (%) para C₁₃H₁₇Cl₄N₂NbSi (463.89 g/mol):

Calculado: C 33.66, H 3.66, N 6.03.

Experimental: C 34.13, H 3.87, N 6.21.

Caracterización por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y gHMBC (¹H-²⁹Si) (Tabla 3.1., pág. 84).

- [Nb{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(2-C₆H₄-κ-NH₂)}Cl₃] (**15**).



Método a: sobre una disolución de [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄] (0.50 g, 1.27 mmol) en tolueno (50 mL), se añade, a temperatura ambiente, otra disolución en tolueno (10 mL) que contiene una mezcla de 1,2-fenilenodiamina (0.14 g, 1.27 mmol) y NEt₃ (0.35 mL, 2.54 mmol). Después de agitar durante 3 h, la mezcla se filtra y la disolución resultante se evapora hasta sequedad. El sólido obtenido se lava con *n*-hexano (30 mL) y se extrae con tolueno (2 x 30 mL). La disolución se lleva a sequedad aislándose **15** como un sólido rojo (0.40 g, 0.93 mmol, 73 %).

Método b: a una disolución en tolueno (30 mL) de **14** (0.25 g, 0.54 mmol) se le añade otra disolución en tolueno de trietilamina (0.08 mL, 0.54 mmol). Se mantiene agitando la mezcla de reacción durante 2 h, posteriormente, se elimina el sólido formado por filtración y la disolución que resulta se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con *n*-hexano (20 mL) y se extrae con tolueno (2 x 15 mL). Al enfriar la disolución de tolueno a -20 °C precipita **15** con un 87 % de rendimiento (0.20 g, 0.47 mmol).

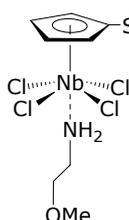
Análisis elemental (%) para C₁₃H₁₆Cl₃N₂NbSi (427.44 g/mol):

Calculado: C 36.53, H 3.74, N 6.55.

Experimental: C 36.78, H 3.92, N 6.37.

Caracterización por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y gHMBC (¹H-²⁹Si) (Tabla 3.1., pág. 84).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\{\kappa\text{-NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-OMe}\}]$ (**16**).



Una disolución de 2-metoxietilamina (0.04 mL, 0.51 mmol), en tolueno (10 mL), se añade sobre otra disolución de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.20 g, 0.51 mmol) en tolueno (30 mL). La mezcla se deja agitando 1 hora y posteriormente se filtra. La disolución roja resultante se lleva a sequedad y se lava con *n*-hexano (15 mL), obteniéndose **16** como un sólido rojo (0.17 g, 0.36 mmol, 71 %).

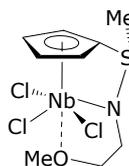
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}_5\text{NNbOSi}$ (467.31 g/mol):

Calculado: C 25.70, H 4.06, N 2.99.

Experimental: C 25.12, H 3.84, N 2.54.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.2., pág. 86).

- $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N(CH}_2\text{)}_2\text{-}\kappa\text{-OMe}\}\text{Cl}_3]$ (**17**).



Método a: partiendo de una disolución en tolueno (30 mL) de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.25 g, 0.64 mmol) y otra disolución que contiene 2-metoxietilamina (0.06 mL, 0.64 mmol) y NEt_3 (0.18 mL, 0.13 mmol), y siguiendo el *método a* descrito para la preparación de **15**, se obtiene el complejo **17** como un sólido amarillo anaranjado (0.17 g, 0.43 mmol, 68 %).

Método b: partiendo de **16** (0.10 g, 0.21 mmol) y NEt_3 (0.06 mL, 0.43 mmol), y siguiendo el *método b* empleado en la preparación de **15**, se obtiene **17** con un 64 % de rendimiento (0.05 g, 0.14 mmol).

Método c: sobre una disolución en tolueno (30 mL) de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.15 g, 0.38 mmol) se añade una disolución en tolueno que contiene tres equivalentes de 2-metoxietilamina (0.10 mL, 1.15 mmol). Tras agitar durante 12 horas, se filtra la disolución amarilla obtenida y se lleva a sequedad. Posteriormente, el sólido resultante se lava con *n*-hexano (20 mL) y se extrae con tolueno (2 x 20 mL). La disolución se evapora, obteniéndose **17** con un rendimiento del 57 % (0.09 g, 0.22 mmol).

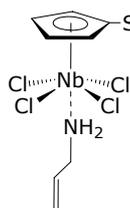
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{NNbOSi}$ (394.41 g/mol):

Calculado: C 30.45, H 4.31, N 3.55.

Experimental: C 30.52, H 4.36, N 3.44.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.2., pág. 87).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\{\kappa\text{-NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]$ (**18**).



Para la preparación de **18** se sigue el mismo procedimiento empleado en la obtención de **16**. En este caso, se parte de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.25 g, 0.64 mmol) y alilamina (0.05 mL, 0.64 mmol). El compuesto **18** se obtiene como un sólido de color rojo (0.23 g, 0.51 mmol, 80.4 %).

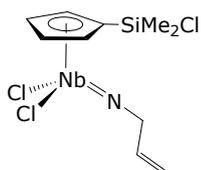
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_5\text{NNbSi}$ (449.31 g/mol):

Calculado: C 26.73, H 3.78, N 3.11.

Experimental: C 26.09, H 3.24, N 2.83.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.2., pág. 87).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]$ (**19**).



Método a: partiendo de una disolución de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.25 g, 0.64 mmol) en tolueno (50 mL), y otra disolución también en tolueno de alilamina (0.05 mL, 0.64 mmol) y NEt_3 (0.18 mL, 1.27 mmol) y siguiendo el *método a* descrito para la preparación de **15**, se obtiene el complejo **19** como un aceite de color naranja (0.16 g, 0.42 mmol, 66.7 %).

Método b: partiendo de **18** (0.20 g, 0.44 mmol) y NEt_3 (0.12 mL, 0.89 mmol), y siguiendo el *método b* empleado en la preparación de **15**, se obtuvo **19** con un rendimiento del 71.8 % (0.12 g, 0.32 mmol).

Método c: siguiendo el *método c* descrito para la síntesis de **17** y partiendo, en este caso, de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.25 g, 0.64 mmol) y alilamina (0.14 mL, 1.91 mmol), se obtiene **19** con un 63 % de rendimiento (0.15 g, 0.40 mmol).

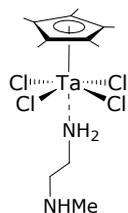
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{NNbSi}$ (376.41 g/mol):

Calculado: C 31.91, H 3.98, N 3.71.

Experimental: C 31.68, H 3.74, N 3.56.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.2., pág. 87).

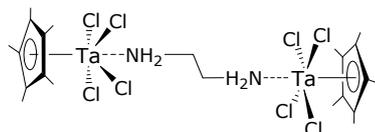
- $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4\{\kappa-NH_2-(CH_2)_2-NHMe\}]$ (**20**).



A una disolución en C_6D_6 o $CDCl_3$ (1.5 mL) de Cp^*TaCl_4 (0.03 g, 0.06 mmol) se añade un equivalente de $H_2N(CH_2)_2NHMe$ (0.01 mL, 0.06 mmol) observándose espectroscópicamente la formación de **20**.

Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 3.8.**, pág. 104).

- $[{Ta}(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]_2\{\mu-NH_2(CH_2)_2NH_2\}$ (**21**).



Una disolución de $NH_2(CH_2)_2NH_2$ (0.03 mL, 0.44 mmol), en tolueno (10 mL), se añade sobre una disolución amarilla de $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ (0.40 g, 0.87 mmol), en tolueno (50 mL). Después de agitar la mezcla durante 1 hora, la disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 30 mL y se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido formado se filtra y recristaliza en una mezcla de tolueno/hexano, obteniéndose **21** como un sólido naranja microcristalino, con un 84.1 % de rendimiento (0.36 g, 0.37 mmol).

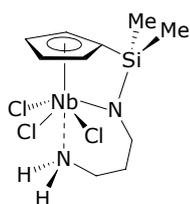
Análisis elemental (%) para $C_{22}H_{38}Cl_8N_2Ta_2$ (975.72 g/mol):

Calculado: **C** 27.08, **H** 3.89, **N** 2.87.

Experimental: **C** 26.62, **H** 4.19, **N** 2.97.

Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (**Tabla 3.9.**, pág. 106).

- $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_3-\kappa-NH_2\}Cl_3]$ (**24a**).



El método de preparación es similar al *método b* descrito para sintetizar **12a**, utilizando, en este caso, 1,3-propanodiamina (0.11 mL, 1.27 mmol), en lugar de etilenodiamina. El complejo **24a** se obtiene como un sólido de color amarillo con un 78 % de rendimiento (0.39 g, 0.99 mmol).

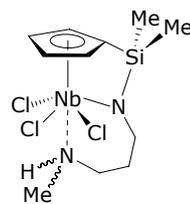
Análisis elemental (%) para $C_{10}H_{18}Cl_3N_2NbSi$ (393.41 g/mol):

Calculado: C 30.53, H 4.57, N 7.12.

Experimental: C 30.13, H 4.77, N 7.34.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.12., pág. 124). Difracción de rayos-X (pág. 129-131).

- $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_3-\kappa-NHMe\}Cl_3]$ (**24b**).



Para la síntesis de **24b** se emplea el *método b* previamente descrito para la síntesis de **12a**, partiendo de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.50 g, 1.27 mmol) y utilizando $H_2N(CH_2)_3NHMe$ (0.14 mL, 1.27 mmol) y NEt_3 (0.35 mL, 2.55 mmol). El rendimiento obtenido es de un 80.3 % (0.42 g, 1.02 mmol).

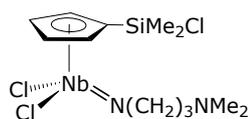
Análisis elemental (%) para $C_{11}H_{20}Cl_3N_2NbSi$ (407.42 g/mol):

Calculado: C 32.42, H 4.91, N 6.87.

Experimental: C 32.39, H 4.53, N 6.80.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.12., pág. 124).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]$ (**25a**).



Seguindo el *método b* descrito para la preparación de **12a**, utilizando H₂N(CH₂)₃NMe₂ (0.10 mL, 0.76 mmol), es posible obtener **25a** como un sólido verde con un 73 % de rendimiento (0.23 g, 0.56 mmol).

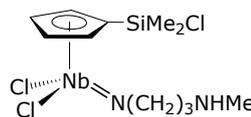
Análisis elemental (%) para C₁₂H₂₂Cl₃N₂NbSi (421.43 g/mol):

Calculado: C 34.20, H 5.22, N 6.64.

Experimental: C 34.22, H 5.10, N 6.63.

Caracterización por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y gHMBC (¹H-²⁹Si) (Tabla 3.12., pág. 125).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}]$ (**25b**).



Una disolución de H₂N(CH₂)₃NHMe (0.41 mL, 3.82 mmol) en tolueno (10 mL) se añade sobre otra disolución de tolueno (50 mL) que contiene $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.50 g, 1.27 mmol) y se mantiene la agitación durante 3 h. El sólido formado se elimina por filtración y la disolución se lleva a sequedad mediante evaporación a presión reducida. El sólido obtenido se extrae con tolueno (3 x 20 mL) y la disolución resultante se concentra hasta la mitad de su volumen inicial. Posteriormente, al enfriar la disolución a -20 °C, se obtiene **25b** con un rendimiento del 65.5 % (0.34 g, 0.83 mmol).

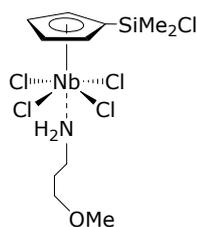
Análisis elemental (%) para C₁₁H₂₀Cl₃N₂NbSi (407.42 g/mol):

Calculado: C 32.42, H 4.91, N 6.87.

Experimental: C 32.19, H 4.73, N 7.10.

Caracterización por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y gHMBC (¹H-²⁹Si) (Tabla 3.12., pág. 125).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\{\kappa\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OMe}\}]$ (**26**).



Para la preparación de **26** se sigue el procedimiento descrito para la síntesis de **16**. En este caso, se emplea 3-metoxipropilamina (0.05 mL, 0.51 mmol) y se obtiene **26** como un sólido rojo con un rendimiento del 81 % (0.20 g, 0.41 mmol).

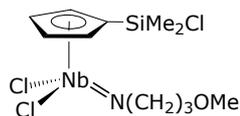
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_5\text{NNbOSi}$ (481.32 g/mol):

Calculado: C 27.45, H 4.36, N 2.91.

Experimental: C 26.87, H 3.92, N 2.40.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 3.13., pág. 126).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{N(\text{CH}_2)_3\text{OMe}\}]$ (**27**).



Método a: partiendo de una disolución en tolueno (50 mL) de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.50 g, 1.27 mmol) y otra disolución que contiene 3-metoxipropilamina (0.13 mL, 1.27 mmol) y NEt_3

(0.35 mL, 2.55 mmol) y siguiendo el *método a* descrito para la preparación de **17**, se obtiene el complejo **27** como un sólido anaranjado (0.35 g, 0.87 mmol, 68 %).

Método b: partiendo de **26** (0.15 g, 0.31 mmol) y NEt_3 (0.09 mL, 0.62 mmol), y siguiendo el método *b* empleado en la preparación de **17**, se obtiene **27** con un 79 % de rendimiento (0.10 g, 0.25 mmol).

Método c: partiendo de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ (0.25 g, 0.64 mmol) y 3-metoxipropilamina (0.20 mL, 1.91 mmol) y siguiendo el *método c* empleado en la síntesis de **17**, se obtiene **27** con un rendimiento del 57.8 % (0.15 g, 0.34 mmol).

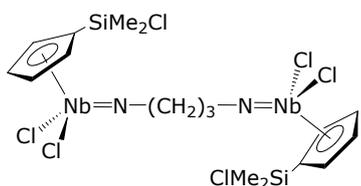
Análisis elemental (%) para $C_{11}H_{19}Cl_3NNbOSi$ (408.42 g/mol):

Calculado: C 32.35, H 4.65, N 3.43.

Experimental: C 31.87, H 4.03, N 3.21.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.13., pág. 126).

- $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2\}_2\{\mu-N(CH_2)_3N\}]$ (**28**).



Una mezcla de $H_2N(CH_2)_3NH_2$ (0.03 mL, 0.32 mmol) y NEt_3 (0.18 mL, 1.28 mmol), en tolueno (10 mL), se añade sobre una disolución en tolueno (30 mL) de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.25 g, 0.64

mmol), a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se deja agitando durante 12 h. El sólido formado se elimina por filtración y la disolución se lleva a sequedad. El aceite naranja obtenido se lava con *n*-hexano (30 mL) y se extrae con tolueno (2 x 20 mL). La disolución obtenida se concentra hasta un volumen aproximado de 15 mL y se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. El derivado **28** se obtiene como un sólido aceitoso de color naranja con un rendimiento del 52.9 % (0.12 g, 0.17 mmol).

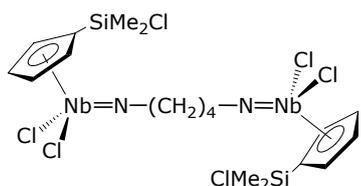
Análisis elemental (%) para $C_{17}H_{26}Cl_6N_2Nb_2Si_2$ (712.79 g/mol):

Calculado: C 28.64, H 3.65, N 3.93.

Experimental: C 28.44, H 3.93, N 3.71.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.14., pág. 127).

- $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2\}_2\{\mu-N(CH_2)_4N\}]$ (**29**).



El mismo método de preparación descrito para **28**, se emplea en la síntesis de **29**, utilizando en este caso $H_2N(CH_2)_4NH_2$ (0.03 mL, 0.32 mmol). El derivado **29** se obtiene con un 60.6 % de rendimiento (0.14 g, 0.19 mmol).

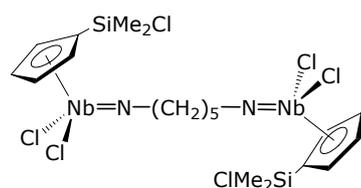
Análisis elemental (%) para $C_{18}H_{26}Cl_6N_2Nb_2Si_2$ (726.80 g/mol):

Calculado: C 29.74, H 3.85, N 3.85.

Experimental: C 29.50, H 4.23, N 3.80.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.14., pág. 127).

- $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_2\}_2\{\mu-N(CH_2)_5N\}]$ (**30**).



En la preparación de **30** se emplea el método descrito para **28**, usando en este caso $H_2N(CH_2)_5NH_2$ (0.04 mL, 0.32 mmol). El rendimiento con el que se obtiene **30** es de un 63.7 % (0.15 g, 0.20 mmol).

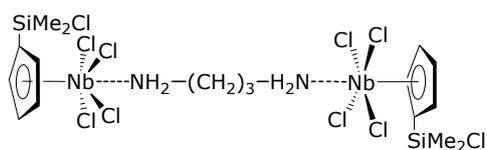
Análisis elemental (%) para $C_{19}H_{30}Cl_6N_2Nb_2Si_2$ (740.81 g/mol):

Calculado: C 30.80, H 4.05, N 3.78.

Experimental: C 30.64, H 4.40, N 3.81.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.14., pág. 127).

- $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4\}_2\{\mu-H_2N(CH_2)_3NH_2\}]$ (**31**).



Cuando sobre una disolución de color rojo oscuro de $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]$ (0.25 g, 0.64 mmol) en tolueno (30 mL), se

adiciona otra disolución de $H_2N(CH_2)_3NH_2$ (0.03 mL, 0.32 mmol), en tolueno (10 mL) y a temperatura ambiente, se observa inmediatamente el oscurecimiento del color de la mezcla y precipitación de un sólido blanco. La agitación se mantiene durante 2 horas y posteriormente la mezcla de reacción se filtra y la disolución se concentra (15 mL). El enfriamiento de la disolución a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ conduce a la precipitación de un sólido rojo correspondiente al compuesto **31** con un rendimiento del 40.1 % (0.11 g, 0.13 mmol).

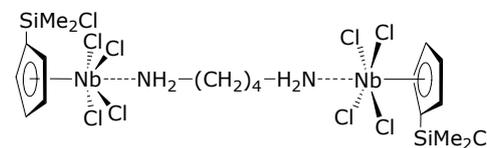
Análisis elemental (%) para $C_{17}H_{30}Cl_{10}N_2Nb_2Si_2$ (858.59 g/mol):

Calculado: C 23.78, H 3.49, N 3.26.

Experimental: C 24.08, H 3.88, N 3.68.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (**Tabla 3.15.**, pág. 128).

- $[\{Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4\}_2\{\mu-H_2N(CH_2)_4NH_2\}]$ (**32**).



La preparación de **32** se ha realizado empleando el método descrito para **31** usando, en este caso,

$H_2N(CH_2)_4NH_2$ (0.03 mL, 0.32 mmol). El complejo **32** se obtiene como un sólido rojo con un rendimiento del 43.3 % (0.12 g, 0.14 mmol).

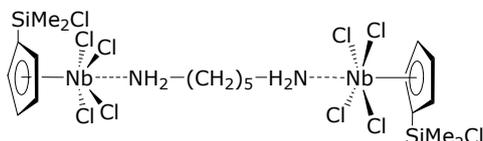
Análisis elemental (%) para $C_{18}H_{32}Cl_{10}N_2Nb_2Si_2$ (872.60 g/mol):

Calculado: C 24.77, H 3.67, N 3.21.

Experimental: C 24.52, H 4.19, N 3.66.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.15., pág. 128). Difracción de rayos-X (pág. 132-134).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Cl)Cl_4]_2\{\mu-H_2N(CH_2)_5NH_2\}$ (**33**).



La preparación de **33** se realiza empleando el método descrito para **31** usando, en este caso, $H_2N(CH_2)_5NH_2$ (0.04 mL, 0.32 mmol). El complejo **33** se obtiene como un sólido rojo con un rendimiento del 39 % (0.11 g, 0.12 mmol).

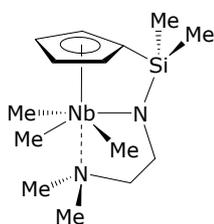
Análisis elemental (%) para $C_{19}H_{34}Cl_{10}N_2Nb_2Si_2$ (886.61 g/mol):

Calculado: C 25.74, H 3.83, N 3.16.

Experimental: C 25.48, H 4.20, N 3.80.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 3.15., pág. 128).

- $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NMe_2\}Me_3]$ (**34**).



Una disolución de $MgClMe$ (0.37 mL, 1.10 mmol) en THF (3 M) se añade, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, sobre una ampolla con cierre tipo Young que contiene una disolución del compuesto **12c** (0.15 g, 0.37 mmol) en tolueno (25 mL). La mezcla de reacción se deja agitando durante una hora, al mismo tiempo que se deja que

alcance lentamente la temperatura ambiente, entonces se retira el baño frío y se mantiene la agitación durante otra hora más. El sólido formado se elimina por filtración y la disolución resultante se evapora a sequedad. El sólido marrón-verdoso formado se extrae con *n*-

hexano (15 mL) y la disolución se evapora obteniéndose **34** como un sólido aceitoso de color marrón verdoso con un rendimiento del 34 % (0.04 g, 0.12 mmol).

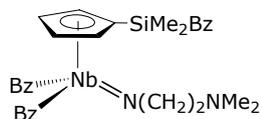
Análisis elemental (%) para $C_{14}H_{29}N_2NbSi$ (346.10 g/mol):

Calculado: C 48.58, H 8.38, N 8.09.

Experimental: C 47.93, H 7.86, N 7.62.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 4.1., pág. 163). Difracción de rayos-X (pág. 181-183).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Bz)Bz_2\{N(CH_2)_2NMe_2\}]$ (**35**).



Sobre una disolución de **12c** (0.25 g, 0.61 mmol) en tolueno (50 mL) se añade una disolución de $MgClBz$ (0.92 mL, 1.84 mmol) en THF (2M), a -78 °C. La mezcla de reacción se deja agitando a baja temperatura durante dos horas, posteriormente se retira el baño y se mantiene la agitación durante otras dos horas más. Se filtra la mezcla obtenida para eliminar el sólido formado y la disolución resultante se evapora a sequedad obteniéndose un aceite de color marrón que se extrae con *n*-hexano (2 x 20 mL). La disolución obtenida se evapora obteniéndose **35** como un aceite de color verde con un rendimiento del 57 % (0.20 g, 0.35 mmol).

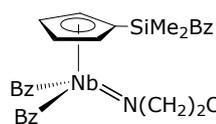
Análisis elemental (%) para $C_{32}H_{41}N_2NbSi$ (574.28 g/mol):

Calculado: C 66.92, H 7.14, N 4.87.

Experimental: C 66.12, H 6.81, N 4.50.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, gHSQC (1H - ^{13}C) acoplado y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 4.3., pág. 168).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Bz)Bz_2\{N(CH_2)_2OMe\}]$ (**36**).



En la preparación de **36** se sigue el mismo procedimiento descrito para la obtención de **35**, partiendo de **17** (0.25 g, 0.63 mmol) y $MgClBz$ (0.95 mL, 1.90 mmol). El derivado **36** se obtiene como un aceite marrón con un 62 % de rendimiento (0.22 g, 0.39 mmol).

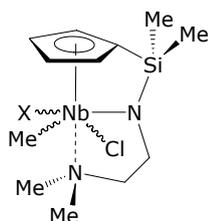
Análisis elemental (%) para $C_{31}H_{38}NNbOSi$ (561.27 g/mol):

Calculado: C 66.33, H 6.77, N 2.49.

Experimental: C 65.48, H 6.42, N 2.85.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, gHSQC (1H - ^{13}C) acoplado y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 4.3., pág. 168).

- $[Nb\{\eta^5-C_5H_4SiMe_2-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NMe_2\}ClMeX]$ ($X = Me$, **37**; $X = Cl$, **38**)

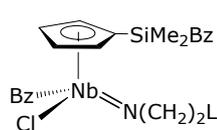


Cuando se mantiene una disolución del derivado **34** en un disolvente clorado, ya sea $CDCl_3$ o CD_2Cl_2 , se produce la sustitución de un grupo metilo por un átomo de cloro, dando lugar al complejo **37**. El tiempo necesario para que se complete la transformación es de aproximadamente 24 horas y tiene lugar a temperatura ambiente.

El compuesto **38** se obtiene de forma análoga a la descrita anteriormente, pero en este caso, es el derivado **37** el que intercambia un grupo alquilo por un átomo de cloro del disolvente. Para que se produzca este intercambio es necesario mantener, a temperatura ambiente, la disolución de **37** durante una semana.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 4.1., pág. 163).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Bz)BzCl\{N(CH_2)_2L\}]$ ($L = NMe_2$, **39**; OMe , **40**).

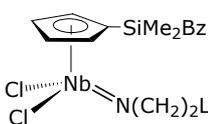


Método a: la formación de los derivados **39** y **40** se produce de forma similar a la descrita para los complejos **37** y **38**. En el caso de **39**, la permanencia de **35** en $CDCl_3$ da lugar al intercambio de un grupo bencilo por un átomo de cloro. La transformación completa en **39** no finaliza hasta transcurridos 4 días aproximadamente. Lo mismo sucede en el caso del derivado **40**, partiendo en este caso de **36**.

Método b: la adición de un equivalente de Ph_3CCl (0.01 g, 0.035 mmol) a una disolución de **35** (0.02 g, 0.035 mmol) o **36** (0.02 g, 0.035 mmol), en C_6D_6 , produce la formación inmediata de **39** y **40**, respectivamente.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, gHSQC (1H - ^{13}C) acoplado y gHMBC (1H - ^{29}Si) (Tabla 4.4., pág. 169).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Bz)Cl_2\{N(CH_2)_2L\}]$ ($L = NMe_2$, **41**; OMe , **42**).

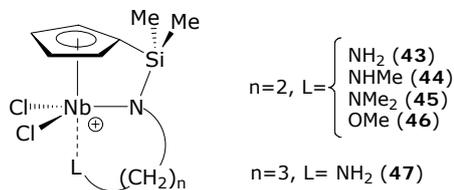


Método a: los derivados **41** y **42** se obtienen por la sustitución del grupo bencilo unido a niobio, en los compuestos **39** y **40**, por un átomo de cloro. El tiempo necesario para que se complete dicha sustitución es de aproximadamente 5 días.

Método b: partiendo de los complejos **35** y **36** y siguiendo el método b descrito para la obtención de **39** y **40**, se añadieron 2.5 equivalentes de Ph_3CCl (0.025 g, 0.09 mmol) a una disolución de **35** (0.02 g, 0.035 mmol) o **36** (0.02 g, 0.035 mmol), en C_6D_6 , produciéndose la formación inmediata de **41** y **42**, respectivamente.

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (Tabla 4.5., pág. 170).

- $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_n\text{-L})\text{Cl}_2][\text{Q}]$ (43-47).



Los complejos **43-47** se preparan siguiendo el mismo procedimiento:

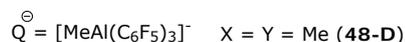
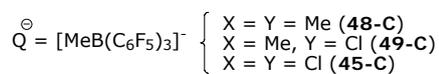
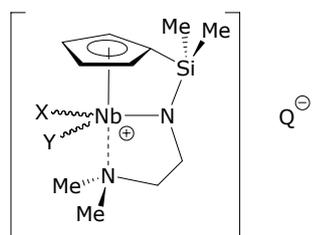
Sobre una mezcla equimolar del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_n\text{-L})\text{Cl}_3]$ [$n = 2$, $L = \text{NH}_2$ (**12a**), NHMe (**12b**), NMe_2 (**12c**), OMe (**17**); $n = 3$, $L = \text{NH}_2$ (**24a**)] y el ácido de Lewis (0.5 C_7H_8) $\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ o $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 2.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, en un vial, se añade a temperatura ambiente, en la caja seca, un volumen aproximado de 0.5 mL de C_6D_6 . Se observa la formación inmediata de los compuestos **43-47** al precipitar un aceite de color oscuro. La disolución sobrenadante se elimina por decantación y el aceite se redissuelve en un disolvente deuterado halogenado, CDCl_3 o CD_2Cl_2 . Las cantidades empleadas en cada caso son las siguientes:

- Complejo **43-A**: 0.025 g del complejo **12a** (0.07 mmol) y 0.038 g de $(0.5 \text{C}_7\text{H}_8)\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.07 mmol).
- Complejo **43-B**: 0.020 g del complejo **12a** (0.05 mmol) y 0.046 g de $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 2.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (0.05 mmol).
- Complejo **44-A**: 0.025 g del complejo **12b** (0.06 mmol) y 0.036 g de $(0.5 \text{C}_7\text{H}_8)\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.06 mmol).
- Complejo **44-B**: 0.020 g del complejo **12b** (0.05 mmol) y 0.044 g de $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 2.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (0.05 mmol).
- Complejo **45-A**: 0.025 g del complejo **12c** (0.06 mmol) y 0.036 g de $(0.5 \text{C}_7\text{H}_8)\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.06 mmol).
- Complejo **45-B**: 0.020 g del complejo **12c** (0.05 mmol) y 0.043 g de $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 2.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (0.05 mmol).

- Complejo **46-A**: 0.025 g del complejo **17** (0.06 mmol) y 0.036 g de $(0.5 \text{ C}_7\text{H}_8) \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.06 mmol).
- Complejo **46-B**: 0.020 g del complejo **17** (0.05 mmol) y 0.044 g de $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (0.05 mmol).
- Complejo **47-A**: 0.025 g del complejo **24a** (0.06 mmol) y 0.036 g de $(0.5 \text{ C}_7\text{H}_8) \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.06 mmol).
- Complejo **47-B**: 0.020 g del complejo **24a** (0.05 mmol) y 0.044 g de $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (0.05 mmol).

Caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y gHMBC (^1H - ^{29}Si) (**Tablas 4.9.** y **4.10.**, pág. 195-197).

- $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{XY}][\text{Q}]$ ($X = Y = \text{Me}$, **48**; Cl , **45**; $X = \text{Me}$, $Y = \text{Cl}$, **49**).



Los complejos **48-C**, **48-D**, **49-C** y **45-C** se han preparado siguiendo el mismo procedimiento. A una disolución de los derivados **34**, **37** y **38**, en C_6D_6 , se añade la cantidad equimolar del ácido de Lewis correspondiente $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$).

Las cantidades empleadas son:

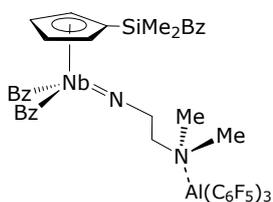
- Complejo **48-C**: 0.020 g de **34** (0.06 mmol) y 0.029 g de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.06 mmol).
- Complejo **48-D**: 0.020 g de **34** (0.06 mmol) y 0.033 g de $(0.5 \text{ C}_7\text{H}_8) \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.06 mmol).
- Complejo **49-C**: 0.020 g de **37** (0.05 mmol) y 0.028 g de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.05 mmol).

- Complejo **45-C**: 0.020 g de **38** (0.05 mmol) y 0.026 g de $B(C_6F_5)_3$ (0.05 mmol).

Los complejos **49-C** y **45-C** también se obtienen por intercambio de un grupo metilo de los complejos **48-C** y **49-C**, respectivamente, por un átomo de cloro del disolvente halogenado.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{19}F y gHMBC (1H - ^{29}Si) (**Tablas 4.11.** y **4.12.**, pág. 198-200).

- $[Nb(\eta^5-C_5H_4SiMe_2Bz)Bz_2\{N(CH_2)_2Me_2N\cdot Al(C_6F_5)_3\}]$ (**50**).



Cuando sobre una mezcla equimolar de **35** (0.030 g, 0.05 mmol) y $(0.5 C_7H_8)\cdot Al(C_6F_5)_3$ (0.030 g, 0.05 mmol) se añaden 0.6 mL de C_6D_6 se obtiene una disolución marrón, cuyo análisis espectrocópico indica que corresponde

al aducto aminoalano **50**.

Caracterización por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{19}F y gHMBC (1H - ^{29}Si) (**Tabla 4.13.**, pág. 201).

5.5. Bibliografía.

[1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S.

Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2004*.

[2] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

[3] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

[4] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.

[5] A. Schäfer, H. Horn, R. J. Alhrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

[6] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.

[7] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.

[8] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144.

[9] A. M. Andreu, F. A. Jalón, A. Otero, P. Royo, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 953.

[10] J. de la Mata, R. Fandos, M. Gómez, P. Gómez-Sal, S. Martínez-Carrera, P. Royo, *Organometallics* **1990**, *9*, 2846.

[11] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.

[12] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1988**, *7*, 2266.

[13] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.

[14] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.

[15] J. Okuda, K. E. duPlooy, W. Massa, H. C. Kang, U. Rose, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 275.

[16] S. Lancaster, <http://www.syntheticpages.org/pages/215> **2003**, 215.

[17] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.

Conclusiones



El trabajo presentado en esta Memoria permite establecer, como aspectos más destacables, las siguientes conclusiones:

- El complejo de titanio $[Ti\{\eta^5-C_5H_4SiMe-\kappa-N(CH_2)_2-\kappa-NH_2\}Cl_2]$ es capaz de reaccionar como una amina primaria orgánica coordinándose a través del átomo de nitrógeno amino, lo que ha permitido preparar complejos heterobimetálicos Ti/Nb y Ti/Ta cuando se le hace reaccionar con derivados monociclopentadienilo de metales del grupo 5.

- Los complejos heterodinucleares obtenidos son térmicamente inestables y evolucionan selectivamente transfiriendo el fragmento diamina a Nb y Ta, dando lugar a compuestos de diferente naturaleza en función del metal del grupo 5 y del anillo ciclopentadienilo.

- Para niobio, si el anillo es $C_5H_4SiMe_2Cl$ se forma específicamente el derivado mononuclear ciclopentadienil-silil-amido de estructura forzada mientras que, cuando el anillo no tiene un enlace Si-Cl se forma una mezcla de dos complejos, los derivados amido-amino y μ -bis-imido.

- La diferente acidez que presentan niobio y tántalo se pone de manifiesto en la distinta naturaleza de los productos obtenidos de su reacción con aminas. Mientras que en el caso de niobio es posible obtener derivados dinucleares μ -bis-imido, en el caso de tántalo la reacción no progresa más allá de la formación del derivado amido-amino.

- Se ha comprobado que la reacción de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con diaminas orgánicas es una estrategia sintética muy conveniente y versátil para la preparación de un amplio número de derivados organometálicos con estructuras muy diversas y novedosas. Cabe destacar la síntesis de los primeros derivados cloruro de niobio con estructura forzada $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_n\text{-}\kappa\text{-NRR}')\text{Cl}_3]$.

- Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, junto con el estudio teórico realizado, se ha podido proponer el camino de reacción en los procesos de aminólisis de los derivados $[\text{MCp}^R\text{Cl}_4]$ cuando se enfrentan a diaminas orgánicas. La comprensión del proceso ha permitido establecer las condiciones experimentales adecuadas para forzar que la reacción transcurra en el sentido deseado y así, preparar selectivamente cada tipo de complejo.

- La reacción de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ con etilendiaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NRR}'$, conduce únicamente a la formación de complejos de geometría forzada. En el extremo contrario se encuentran las reacciones llevadas a cabo con diaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ ($n > 3$), donde el único compuesto formado es el correspondiente derivado imido dinuclear. El comportamiento frontera entre ambas situaciones se encuentra para las propanodiaminas, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NRR}'$, para las que el producto final obtenido depende de la naturaleza de los sustituyentes R y R' y de la estequiometría empleada en la reacción.

- La reacción de alquilación total del complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2)\text{Cl}_3]$ (**12c**) con el derivado magnesiano correspondiente MgClR ($\text{R} = \text{Me, Bz}$), conduce a resultados significativamente diferentes en función de la naturaleza de grupo R. Mientras que la reacción con MgClMe conduce al derivado permetilado $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2)\text{Me}_3]$ (**34**), que conserva la estructura del compuesto cloruro de partida, la reacción con MgClBz provoca un proceso de isomerización, que supone la ruptura del enlace Si-N del sistema forzado y formación del derivado bencilo imido $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**35**).

- La estabilidad de los derivados alquilo en disolución depende del tipo de disolvente. En benceno se mantienen inalterados durante largos periodos de tiempo, mientras que en disolventes clorados se producen sucesivos procesos de intercambio de un grupo alquilo (Me o Bz) por un átomo de cloro, probablemente procedente del disolvente. Este proceso de intercambio ha permitido obtener los complejos parcialmente alquilados, que no han podido prepararse por métodos de síntesis directos.

- El estudio de RMND del complejo permetilado de estructura forzada **34** pone de manifiesto el comportamiento fluxional que experimenta dicho compuesto en disolución. Consecuencia de dos procesos, uno de *pseudorotación* de Berry, a través de un estado de transición bipirámide trigonal, y el segundo, de movimiento de *vaivén* de la cadena carbonada de la diamina.

- El estudio de reactividad de los derivados cloro-ciclopentadienil-silil-amido frente al ácido de Lewis $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y la sal $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, produce la eliminación de un átomo de cloro del metal, obteniéndose los correspondientes complejos catiónicos. Sin embargo, no se observa ninguna reacción cuando el ácido empleado es $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Este resultado pone de manifiesto la fortaleza de la interacción Nb-N en estos compuestos, así como la estabilidad que proporciona dicha interacción.

- Las reacciones de los complejos alquilo **34**, **37** y **38** con un equivalente del ácido de Lewis $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (E = B, Al) conducen a la formación de las especies catiónicas **48**, **49** y **45**, respectivamente, por extracción de un grupo alquilo. Estos complejos catiónicos, al igual que sucede con los derivados alquilo neutros, intercambian grupos metilo por átomos de cloro del disolvente.

- La caracterización de los complejos descritos ha sido estudiada convenientemente mediante la aplicación de diversas técnicas de RMN y analíticas. En muchas ocasiones hemos sido capaces de obtener monocristales, lo que nos ha permitido conocer la estructura molecular en estado sólido, resuelta por difracción de rayos-X, de uno o varios complejos representativos de los diferentes tipos de complejos descritos en la Memoria.

Selección de espectros



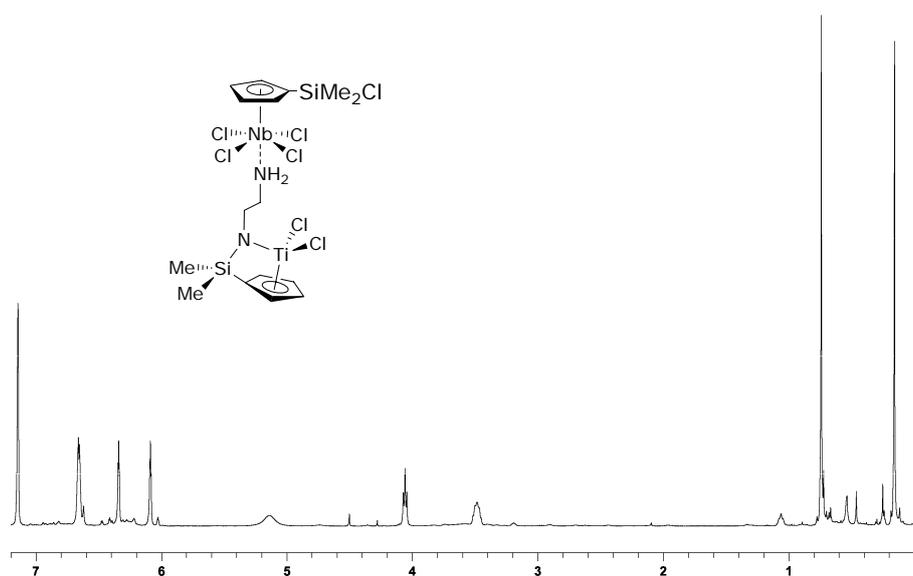


Figura 1. RMN de ^1H del compuesto **1a** en C_6D_6 .

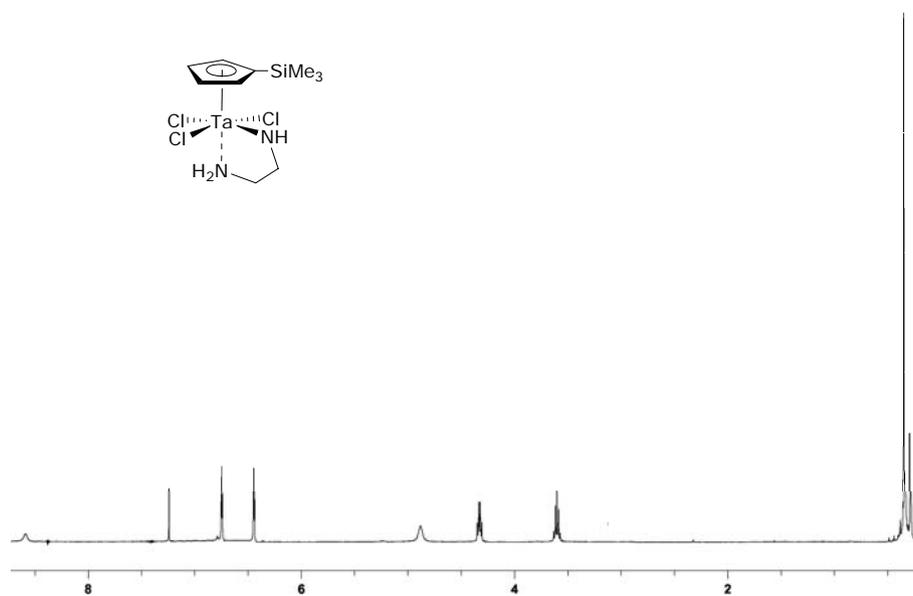


Figura 2. RMN de ^1H del compuesto **10** en CDCl_3 .

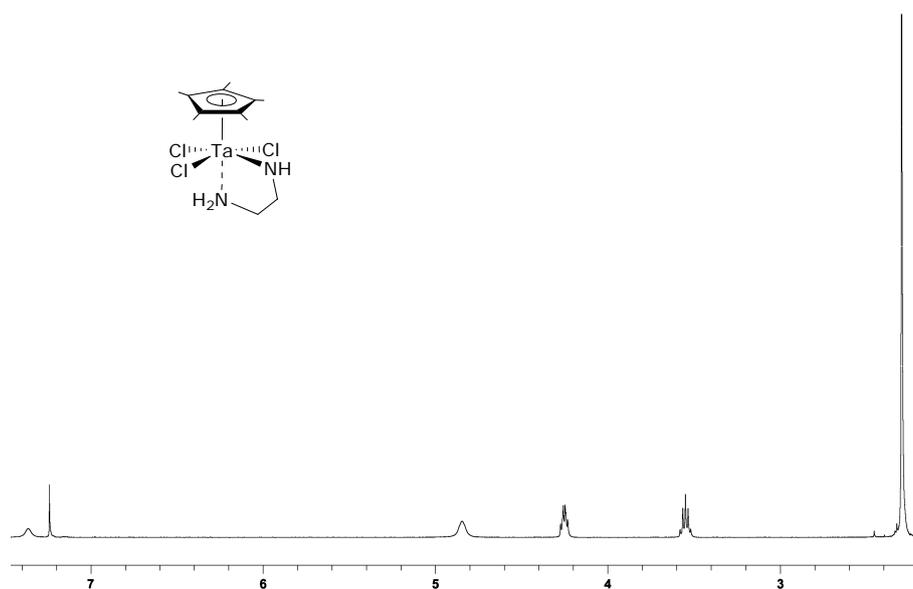


Figura 3. RMN de ¹H del compuesto 11a en CDCl₃.

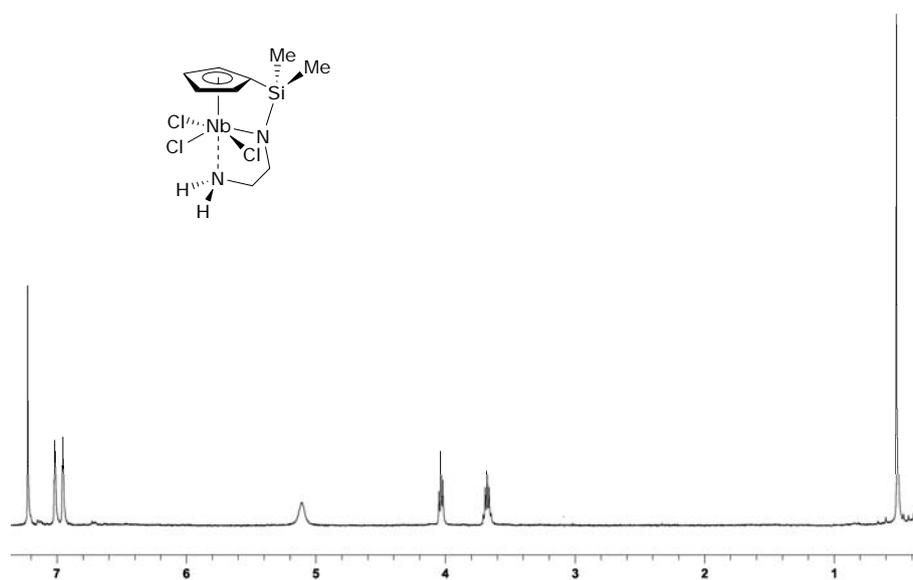


Figura 4. RMN de ¹H del compuesto 12a en CDCl₃.

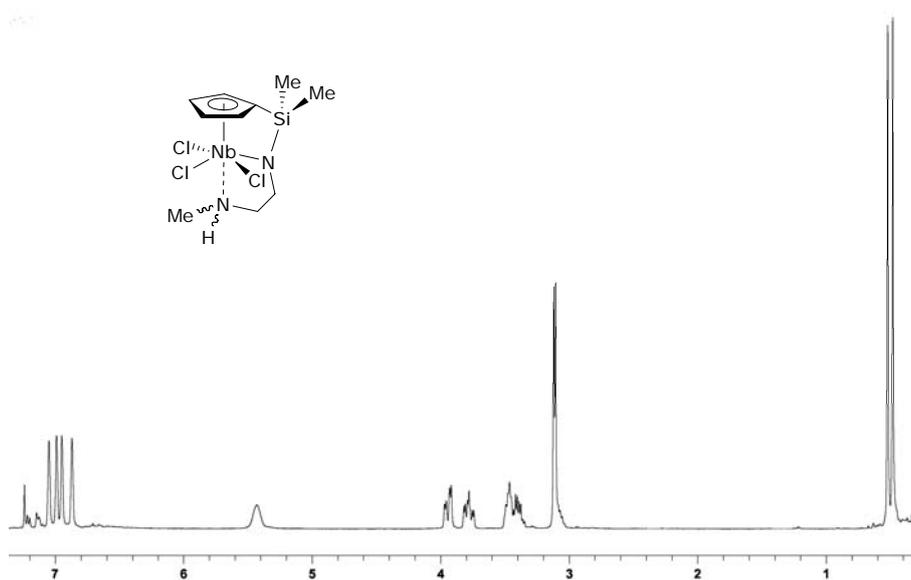


Figura 5. RMN de ^1H del compuesto **12b** en CDCl_3 .

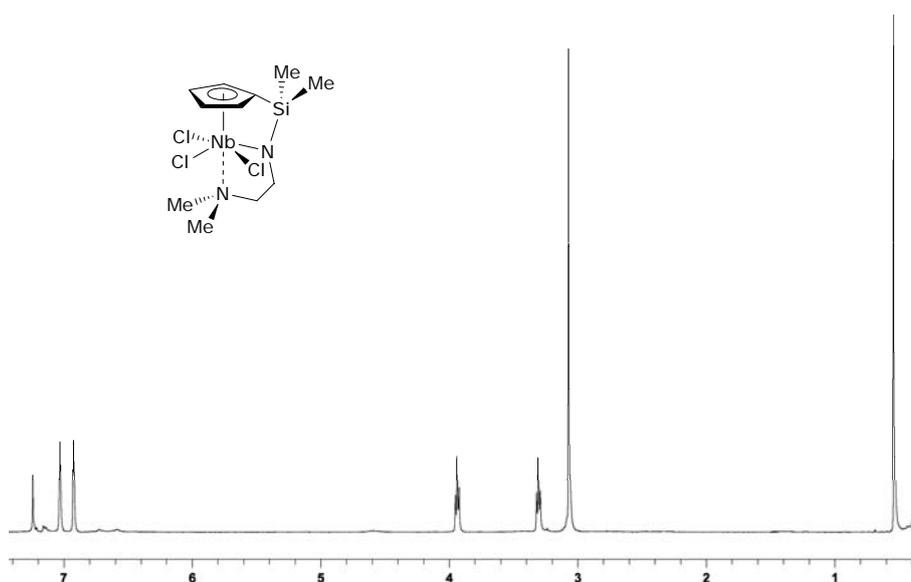
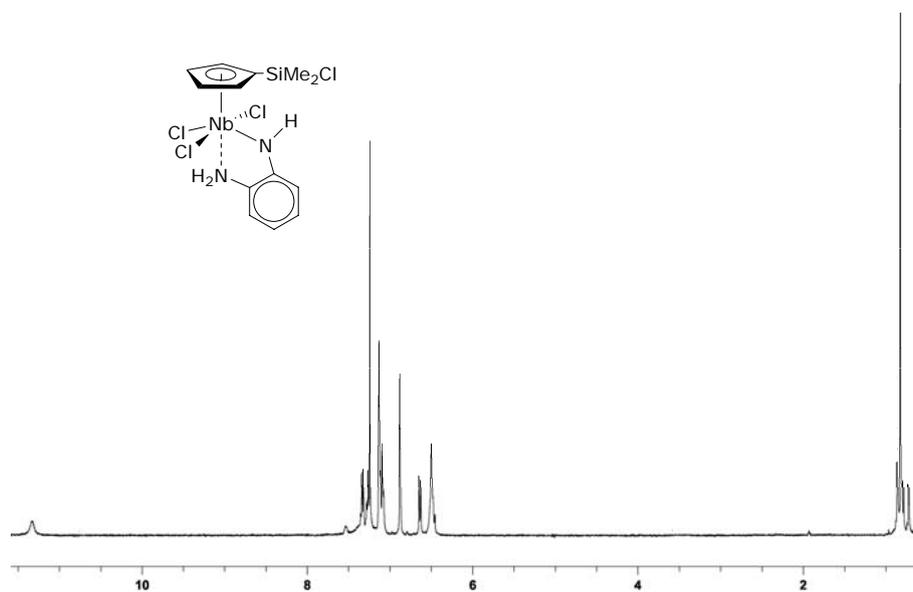
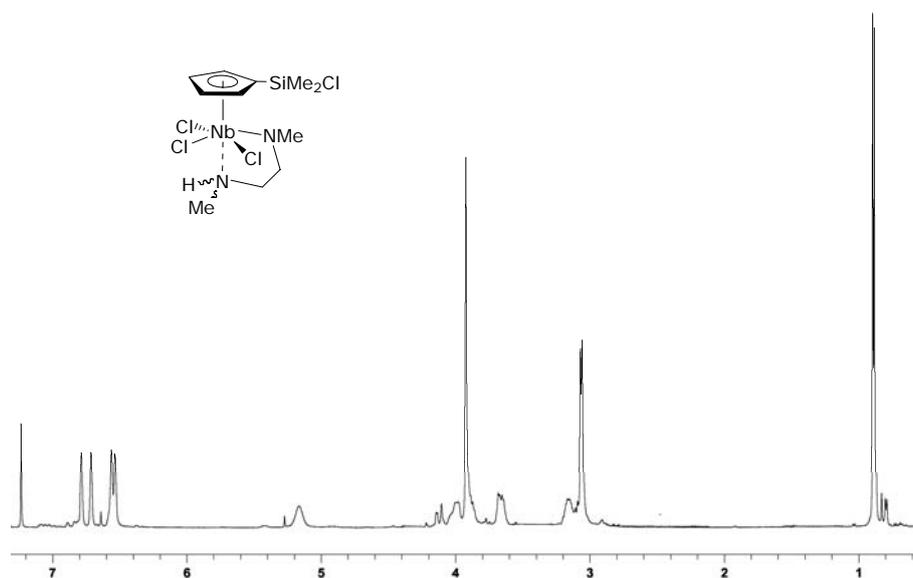


Figura 6. RMN de ^1H del compuesto **12c** en CDCl_3 .



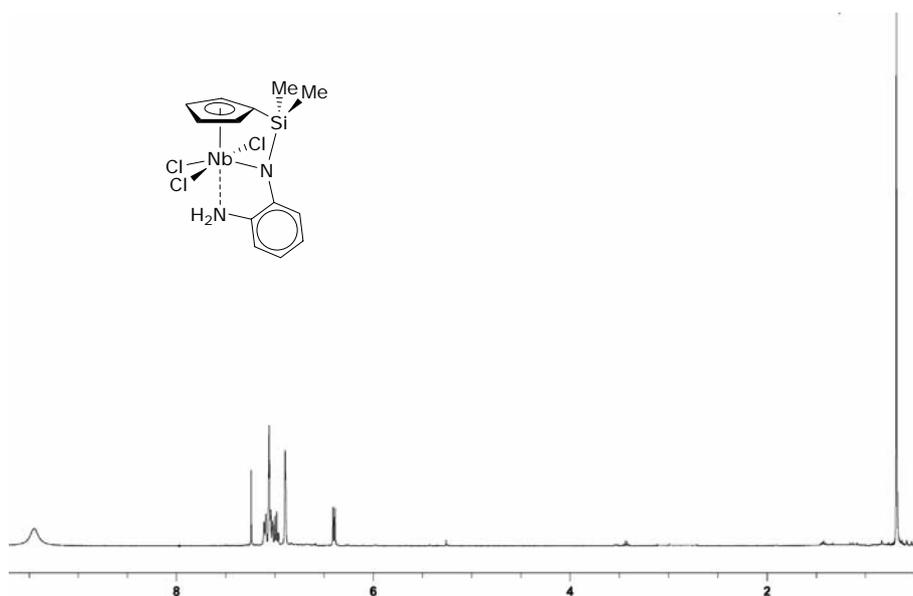


Figura 9. RMN de ^1H del compuesto **15** en CDCl_3 .

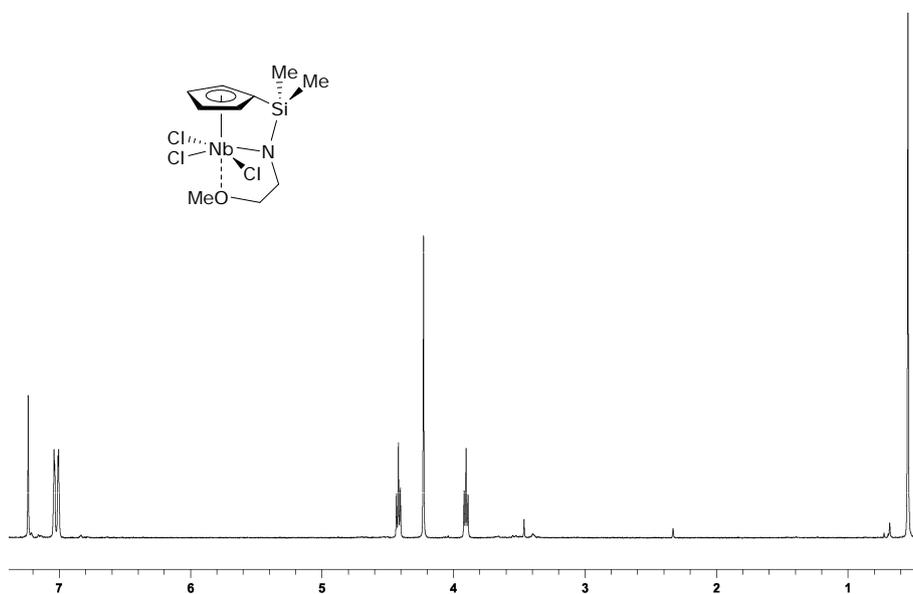


Figura 10. RMN de ^1H del compuesto **17** en CDCl_3 .

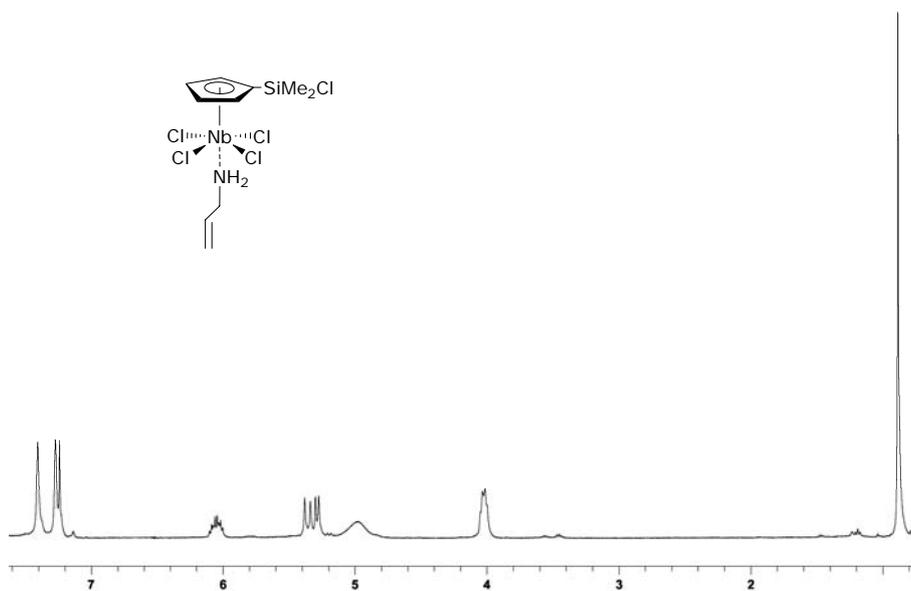


Figura 11. RMN de ^1H del compuesto **18** en CDCl_3 .

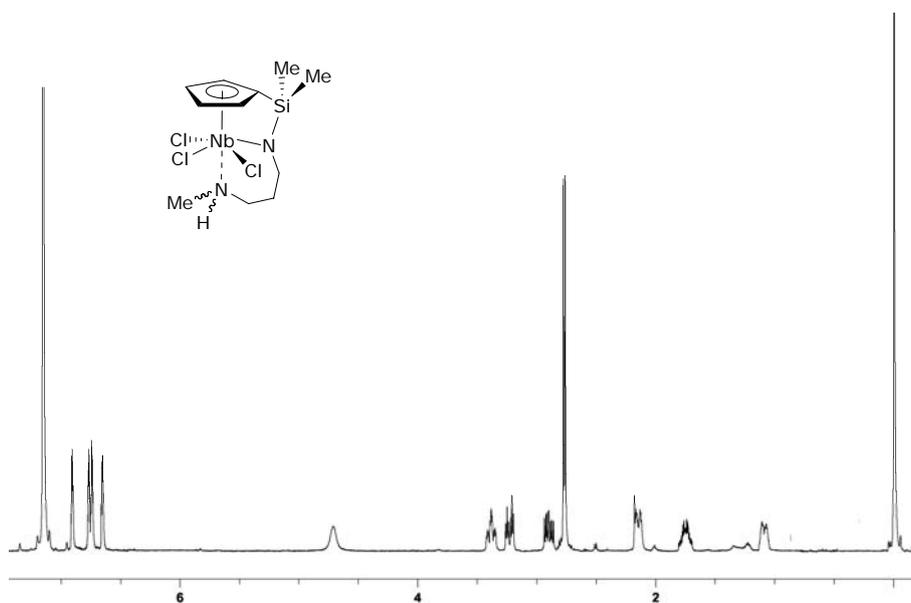


Figura 12. RMN de ^1H del compuesto **24b** en C_6D_6 .

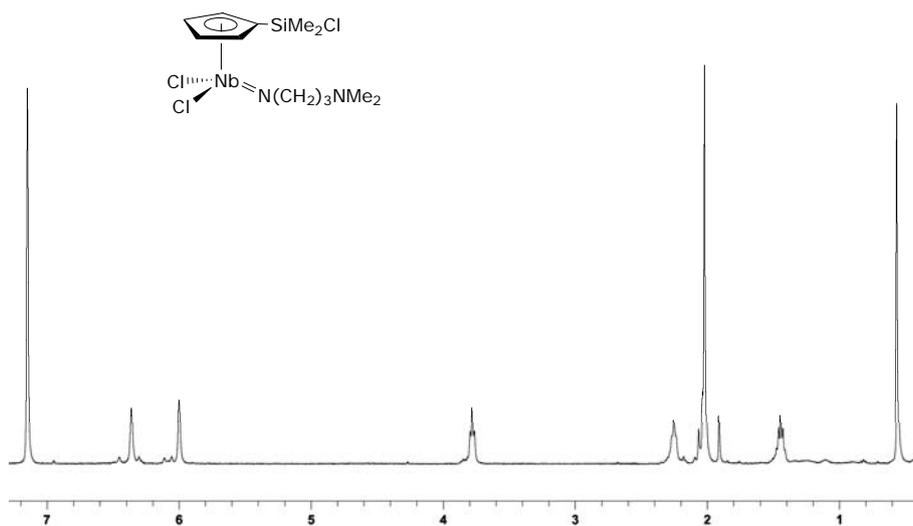


Figura 13. RMN de ¹H del compuesto **25a** en C₆D₆.

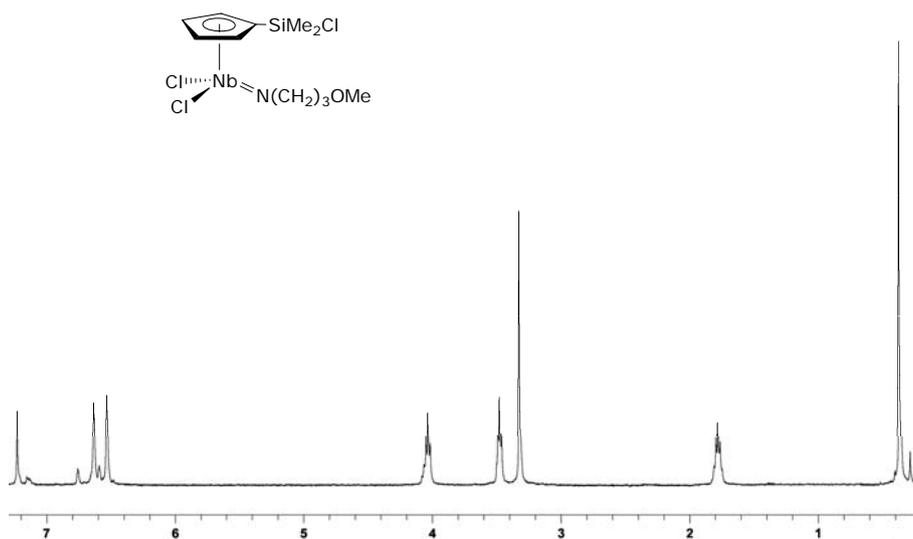


Figura 14. RMN de ¹H del compuesto **27** en CDCl₃.

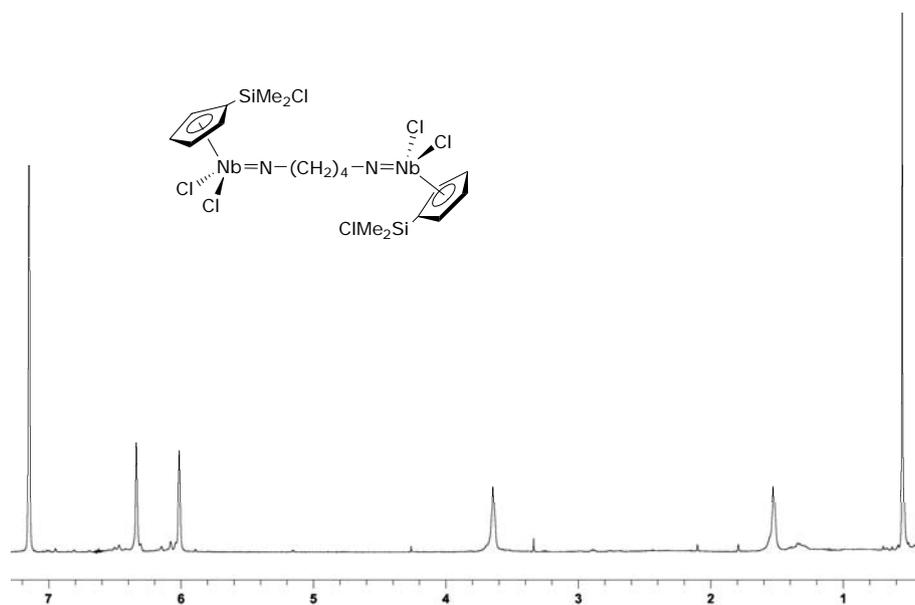


Figura 15. RMN de ^1H del compuesto **29** en C_6D_6 .

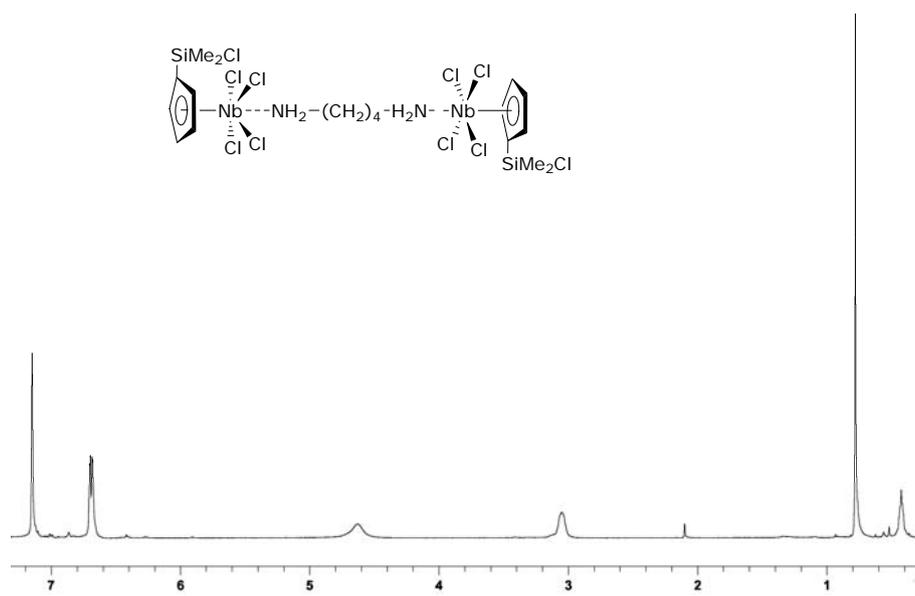


Figura 16. RMN de ^1H del compuesto **32** en C_6D_6 .

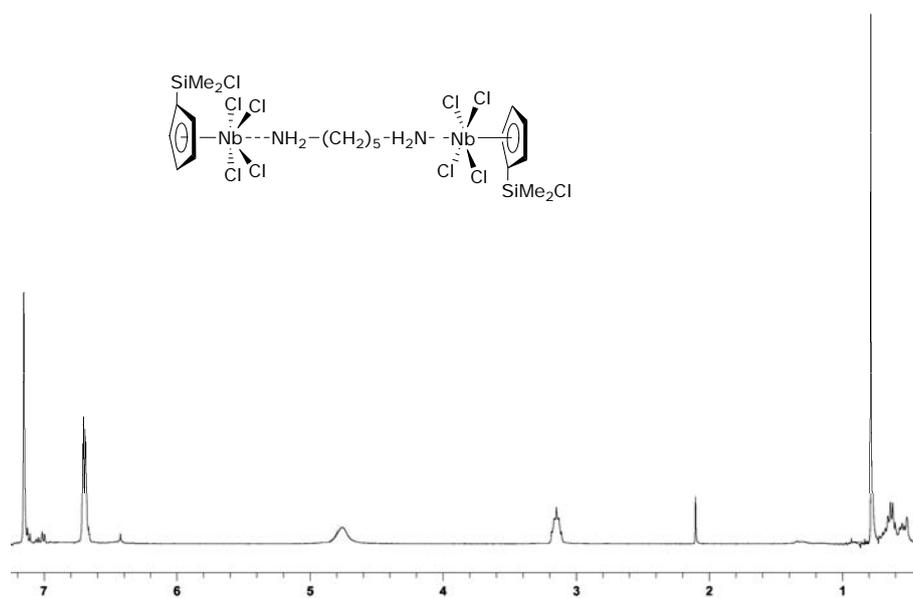


Figura 17. RMN de ¹H del compuesto **33** en C₆D₆.

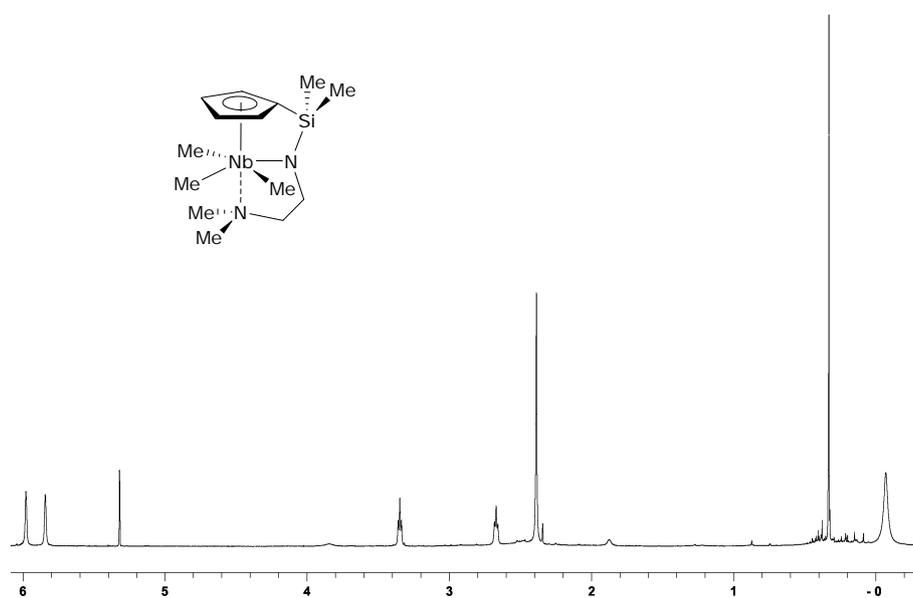


Figura 18. RMN de ¹H del compuesto **34** en CD₂Cl₂.

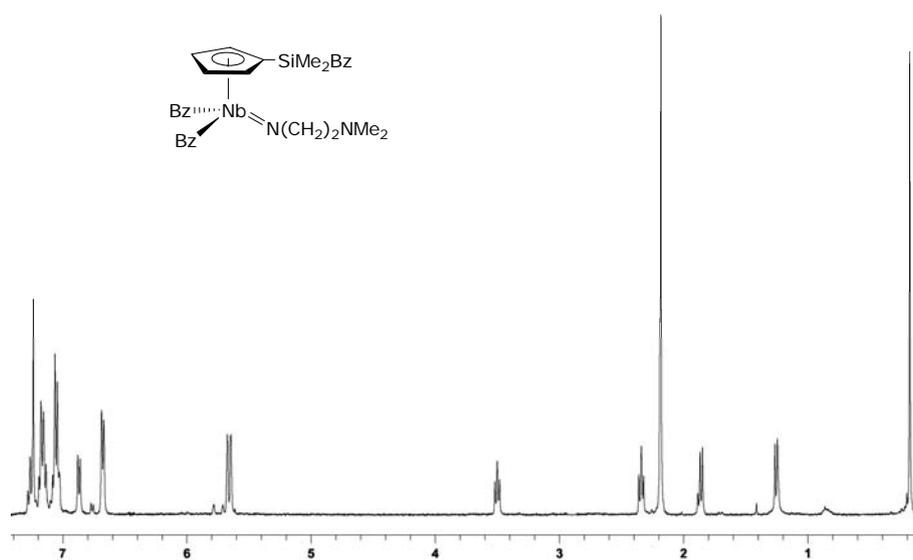


Figura 19. RMN de ¹H del compuesto 35 en CDCl₃.

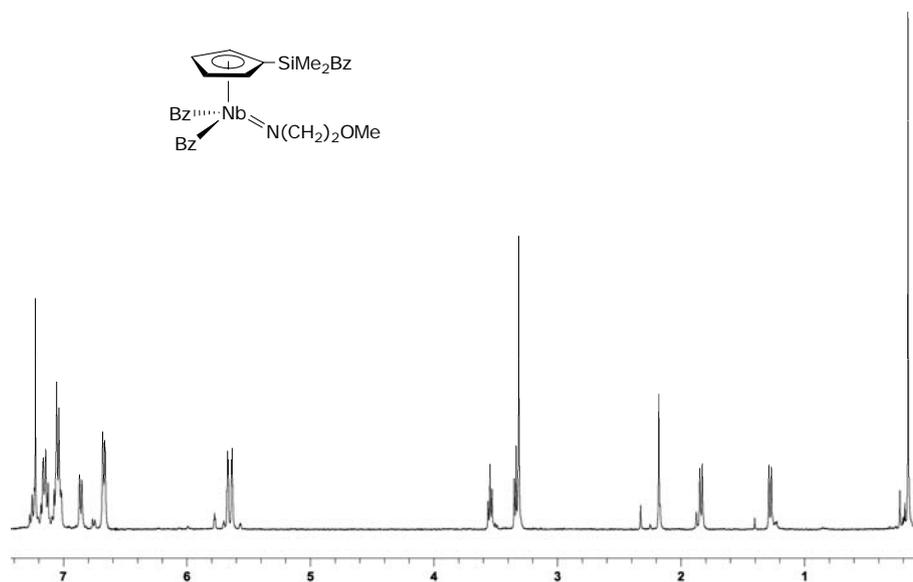


Figura 20. RMN de ¹H del compuesto 36 en CDCl₃.

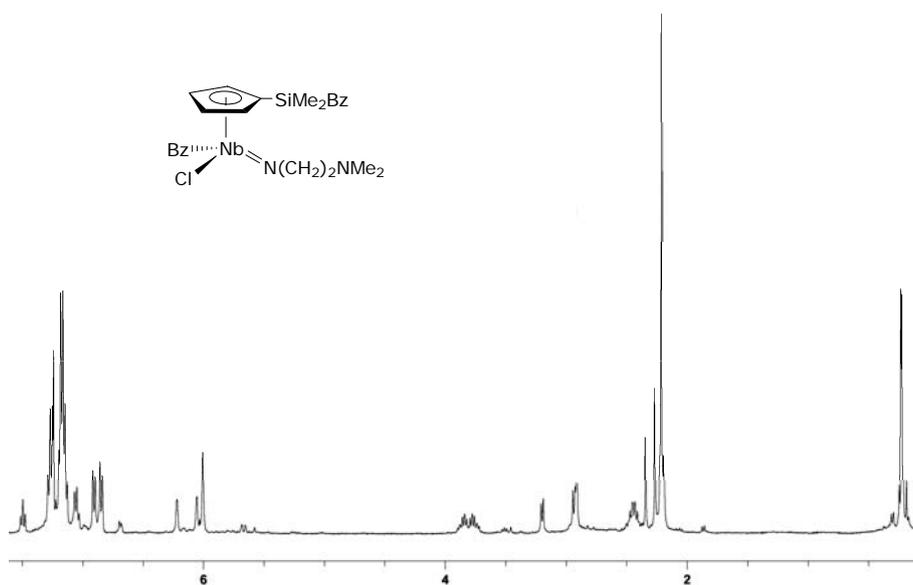


Figura 21. RMN de ^1H del compuesto **39** en CDCl_3 .

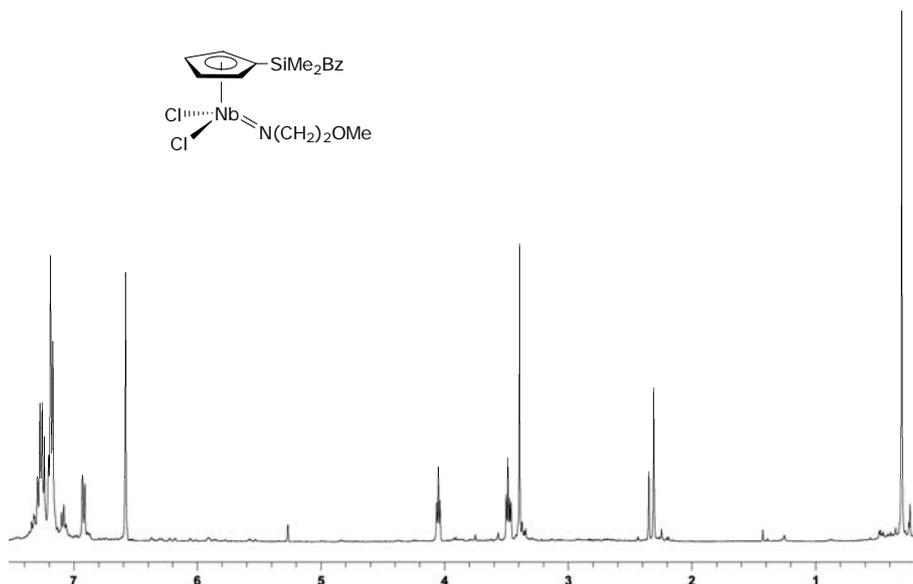


Figura 22. RMN de ^1H del compuesto **42** en CDCl_3 .

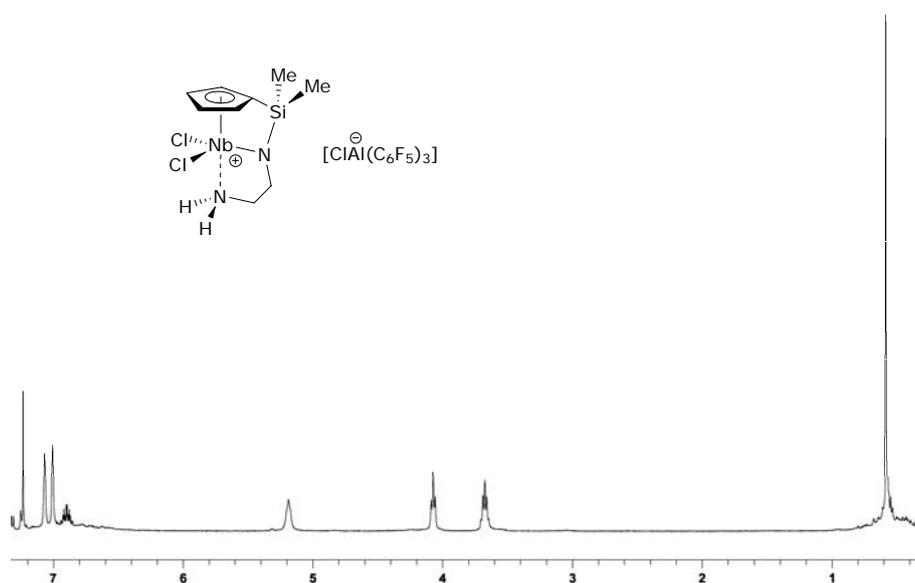


Figura 23. RMN de ^1H del compuesto **43A** en CDCl_3 .

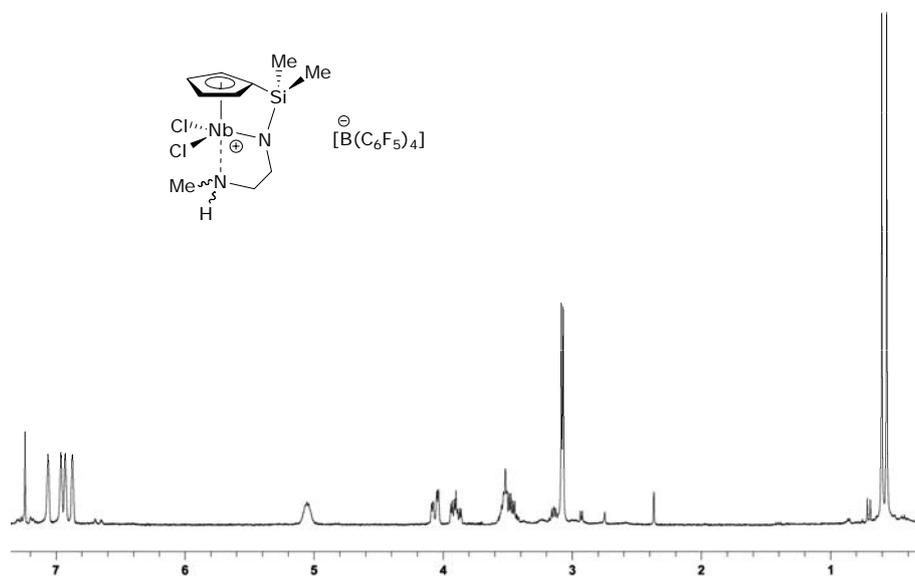


Figura 24. RMN de ^1H del compuesto **44B** en CDCl_3 .

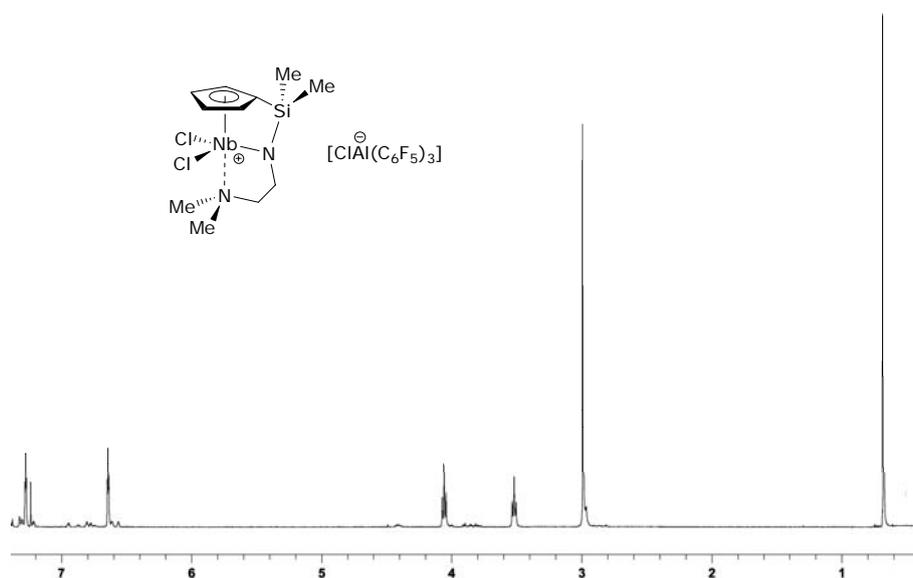


Figura 25. RMN de ^1H del compuesto 45A en CDCl_3 .

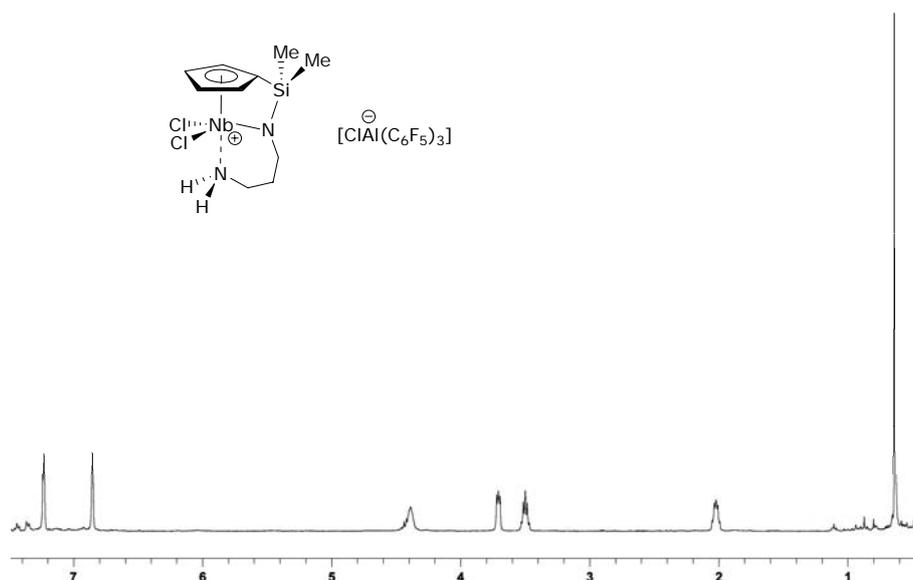


Figura 26. RMN de ^1H del compuesto 47A en CDCl_3 .

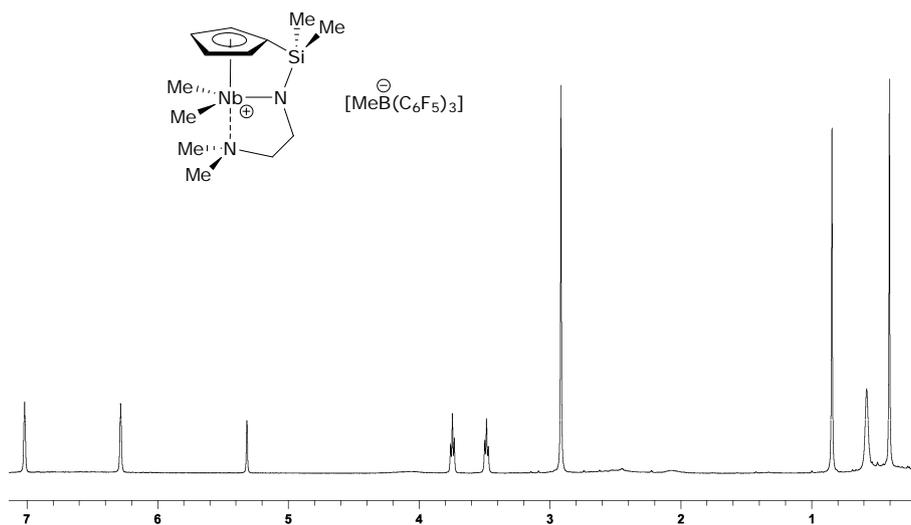


Figura 27. RMN de ^1H del compuesto **48C** en CD_2Cl_2 .

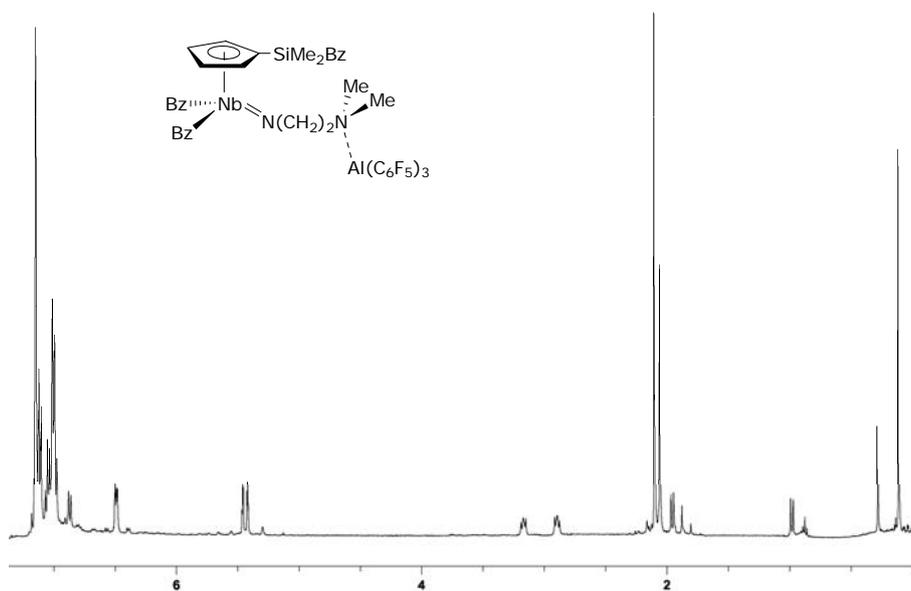


Figura 28. RMN de ^1H del compuesto **50** en C_6D_6 .

Summary

1. INTRODUCTION.
2. RESULTS AND DISCUSSION.
3. CONCLUSIONS.
4. REFERENCES.

1. INTRODUCTION

The preparation of bimetallic compounds has received a great deal of interest,^[1] as they allow the option of cooperative interactions between the two metal centers, which may result in unique reactivity when compared with their mononuclear analogues.^[2,3]

We have recently reported the synthesis of the tethered dinuclear cyclopentadienyl-silyl-amido titanium complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)\text{-}\}\text{Cl}_2]$ ^[4] by reaction of $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ with $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$.^[5] The ability of complex $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_2]$ to react as an organic amine made it an attractive candidate for the production of heterobimetallic complexes. Consequently, we decided to explore the use of complexes $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NRR}'\}\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H, Me}$; $\text{R} = \text{H, R}' = \text{Me}$) as precursors for tethered heterobimetallic cyclopentadienyl-silyl-amido titanium-niobium and titanium-tantalum complexes.

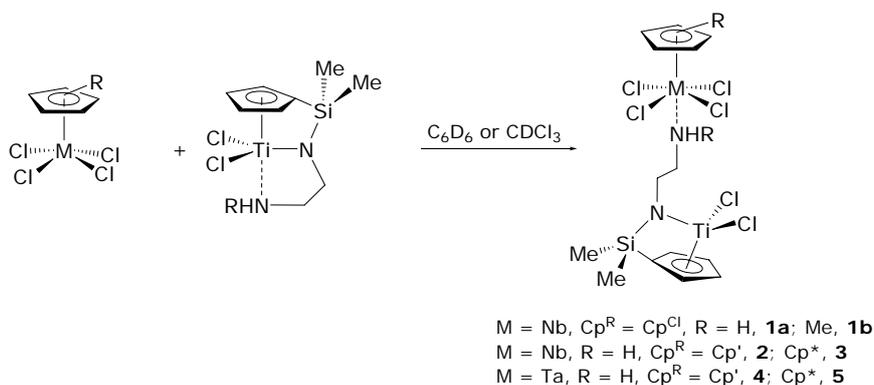
Transition-metal compounds bearing amido and imido ligands acting as a reactive site^[6] continue to generate a great deal of interest because of their crucial role in many catalytic and stoichiometric reactions,^[7] such as in olefin metathesis,^[8] amido- and imido-based Ziegler-Natta olefin polymerization,^[9] and ring-opening metathesis polymerization.^[10] In addition, due to their strong π -donating capability and relative inertness, these groups have been widely used as convenient ancillary or supporting ligands to stabilize high-oxidation-state early-transition-metal complexes. Consequently, recent decades have witnessed significant progress in the organometallic chemistry of half-sandwich imido complexes of group 5 metals, which has largely been stimulated by the isoelectronic relationship between these complexes and the very well known group

4 bent metallocenes extensively used as Ziegler-Natta catalysts. Among the various methods developed for the synthesis of this kind of compounds, simple and efficient routes are the reactions of metal halides with lithium amides or organic amines.^[11]

2. RESULTS AND DISCUSSION.

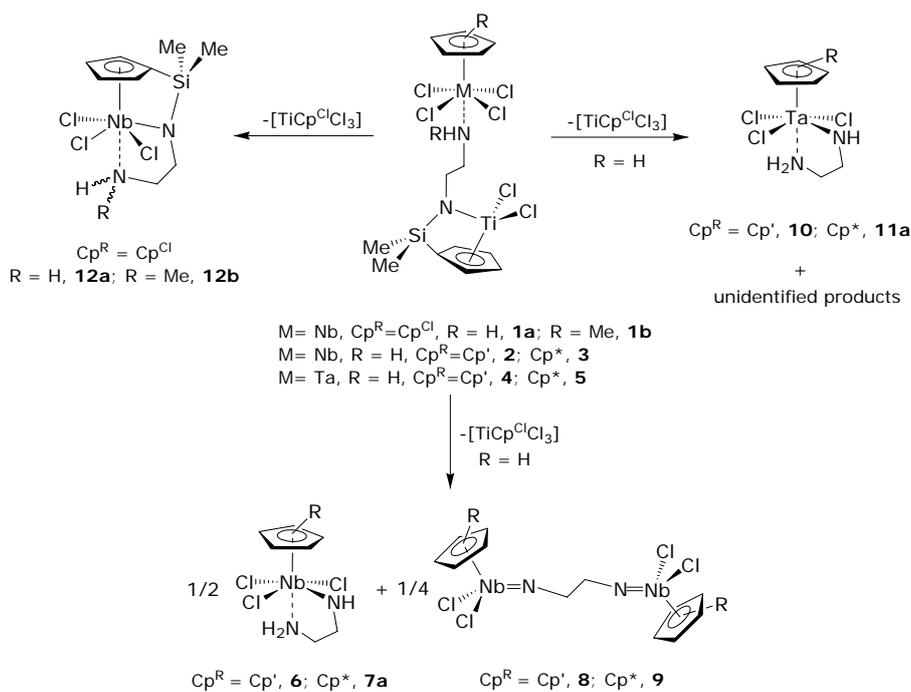
2.1. Synthesis and chemical behaviour of heterodinuclear complexes.

Reactions of $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_2]$ ^[12] (R = H, Me) with different cyclopentadienyl group 5 metal compounds $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ {M = Nb; Cp^R = C₅H₄SiMe₂Cl (Cp^{Cl})^[11], C₅H₄SiMe₃ (Cp')^[13], C₅Me₅ (Cp*)^[14] M = Ta; Cp^R = C₅H₄SiMe₃ (Cp')^[15], C₅Me₅ (Cp*)^[14]} in deuterated solvents were conducted in Teflon-valved NMR tubes and investigated by NMR spectroscopy. Complexes $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_2]$ react with an equimolar amount of $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ at room temperature to afford the heterobimetallic derivatives $[\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-NHR}\}\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ (M = Nb, Cp^R = Cp^{Cl}, R = H, **1a**; R = Me, **1b**; M = Nb, R = H, Cp^R = Cp', **2**; Cp^R = Cp*, **3**; M = Ta, R = H, Cp^R = Cp', **4**; Cp^R = Cp*, **5**), by coordination of the amino nitrogen to the niobium or tantalum atom in the position *trans* to the cyclopentadienyl group (**Scheme 1**).



Scheme 1. Preparation of heterobimetallic complexes.

These complexes are formed almost quantitatively, as judged by NMR spectroscopy, although the lack of thermal stability in solution prevents their isolation, as they evolved to a range of products in a short period of time (**Scheme 2**), consequently they have been characterized only spectroscopically.



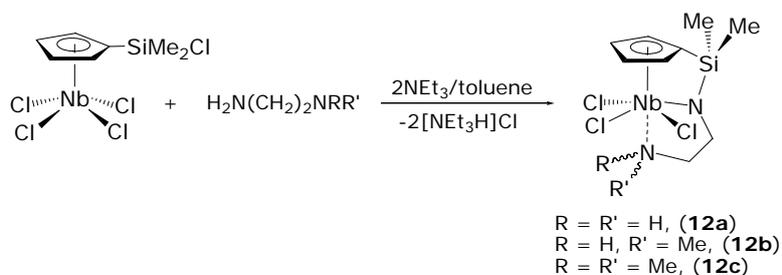
Scheme 2. Complexes obtained by transformation of **1-5**.

The results obtained reveal that the evolution reaction pattern for the heterodinuclear Ti-Nb complexes depends markedly on the nature of the substituent on the cyclopentadienyl ring bonded to the niobium atom. When the niobium derivative with a "SiMe₂Cl" substituent on the Cp ring is studied, a direct transfer of the "H₂N(CH₂)₂N" unit from titanium to niobium regioselectively yields the constrained geometry complex [Nb{η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NH₂}Cl₃] (**12a**) as the unique niobium product. In contrast, the absence of a Si-Cl bond on the cyclopentadienyl ligand determines that the reaction should evolve through an aminolysis process of Nb-Cl bonds with the consequent liberation of HCl.

The difficulty in isolating the different components of the reaction mixtures as analytically pure samples resulted in modest yields. Therefore, we sought a more convenient alternative synthetic route.

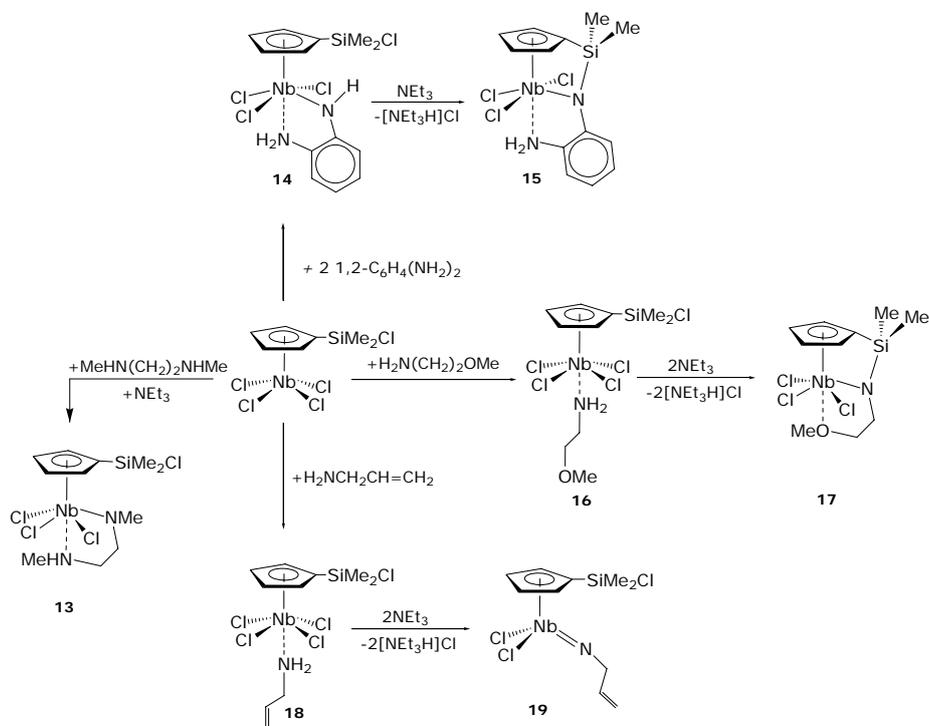
2.2. Reactions of [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄] with ethylenediamines.

The formation of the constrained-geometry complexes [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂-κ-N(CH₂)₂-κ-NRR')Cl₃] (R = R' = H, **12a**; Me, **12c**; R = H, R' = Me, **12b**) (*Scheme 3*) by reaction of [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₄] with 1 equiv of H₂N(CH₂)₂NRR' (NRR' = NH₂, NHMe, NMe₂), contrast with the result achieved when a parallel reaction is performed using a primary amine, in which the most thermodynamically stable imido derivative is formed,^[16] signifying the importance of the pendant donor chain in reactions of this type.



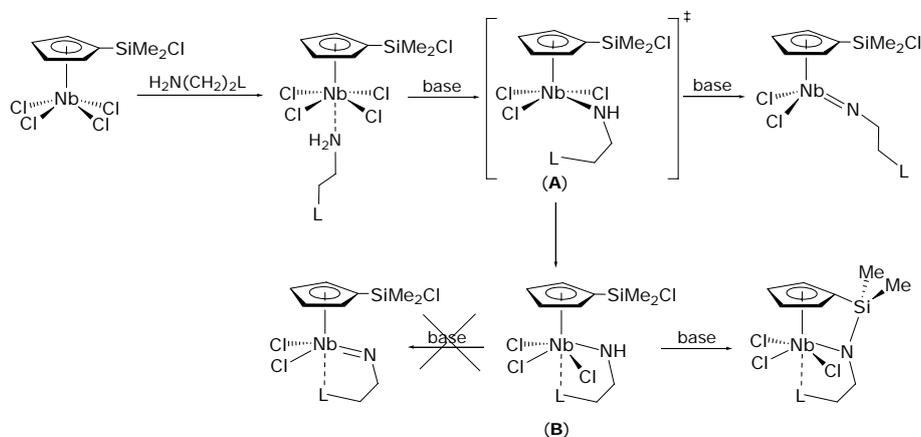
Scheme 3. Synthesis of cyclopentadienyl-silyl-amido niobium compounds.

To clarify and understand the mechanism of these processes, we explored the reactions of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl)Cl}_4]$ with other organic amines bearing a potential donor group, under different reaction conditions. The results obtained in such reactions are summarized in **Scheme 4**.



Scheme 4. Aminolysis reactions of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl)Cl}_4]$.

According to the experimental findings and the results obtained by the computational chemistry study using DFT calculations, we propose that the reaction of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with diamines goes through the pathway indicated in **Scheme 5**.



Scheme 5. Aminolysis reaction pathway.

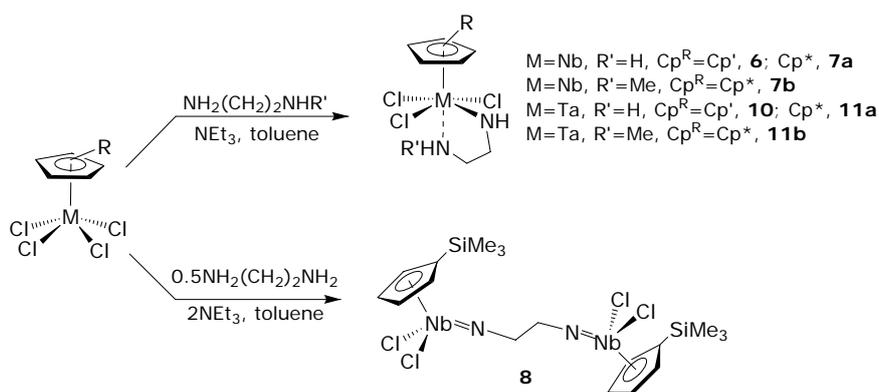
The process is initiated by the coordination of the diamine to the niobium center, through the highest protonated amine end, giving an intermediate adduct (adducts **16** and **18** showing this type of coordination have been isolated). Subsequent aminolysis of one of the Nb-Cl bonds renders the corresponding amido transient **A**.

From **A**, the process may follow two different pathways depending on the ability of the additional functionality (L) to coordinate in an intramolecular manner. Under conditions in which the pendant donor group is unable to coordinate, the reaction goes through the cleavage of a further Nb-Cl bond as the process is thermodynamically more favoured, giving the corresponding imido derivative (complex **19**). In contrast, coordination of group L to niobium, to form the amido intermediate (**B**) induces an energetic

preference for the cleavage of the Si-Cl bond and formation of a cyclopentadienyl-silyl-amido complex (**12**, **15** and **17**).

2.3. Reactions of monocyclopentadienyl niobium and tantalum derivatives with ethylenediamines.

Aminolysis reactions of $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ in aromatic solvents afforded the mononuclear amido-amino derivatives $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_3\{\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NHR}'\}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$, **6**; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, **7a**; $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, **7b**; $\text{M} = \text{Ta}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$, **10**; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, **11a**; $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, **11b**). In the particular case of niobium, the dinuclear complex $[\{\text{NbCp}^{\text{R}}\text{Cl}_2\}_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$, **8**) was obtained by treatment of $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ with the appropriate amount of the corresponding ethylenediamine in toluene in the presence of NEt_3 (**Scheme 6**).

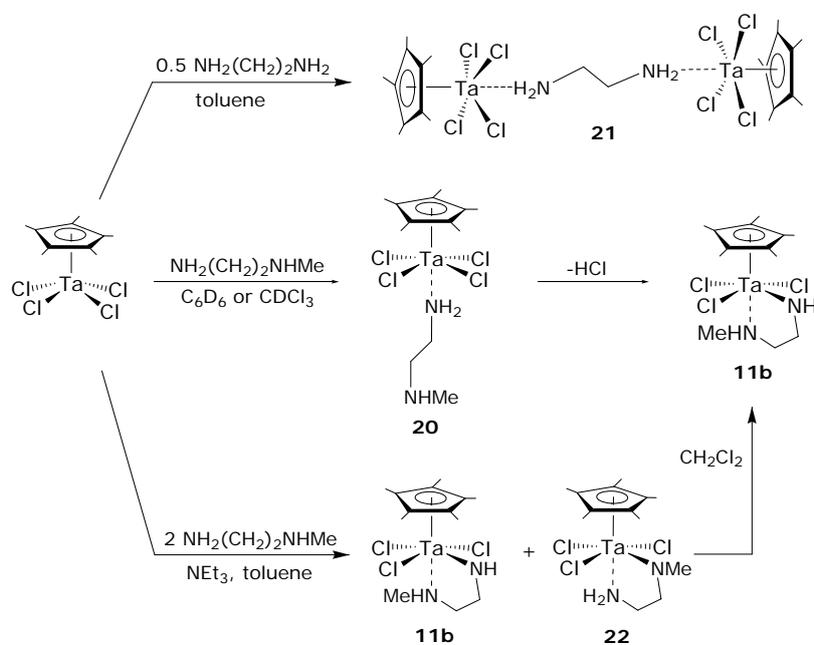


Scheme 6. Aminolysis reactions of $[\text{MCp}^{\text{R}}\text{Cl}_4]$ with $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHR}'$.

The niobium complexes **6-8** are formed quantitatively, although only compounds **6**, **7** were isolated as analytically pure solids. All attempts to crystallize **8** were unsuccessful and gave mixtures of hydrolysis products, of which the main constituent is the tetranuclear

niobium-oxo compound $[\{\text{NbCp}^*\text{Cl}(\mu_2\text{-O})\}_4(\text{Cl})_2(\mu_3\text{-O})]$ (**23**), isolated by crystallization.

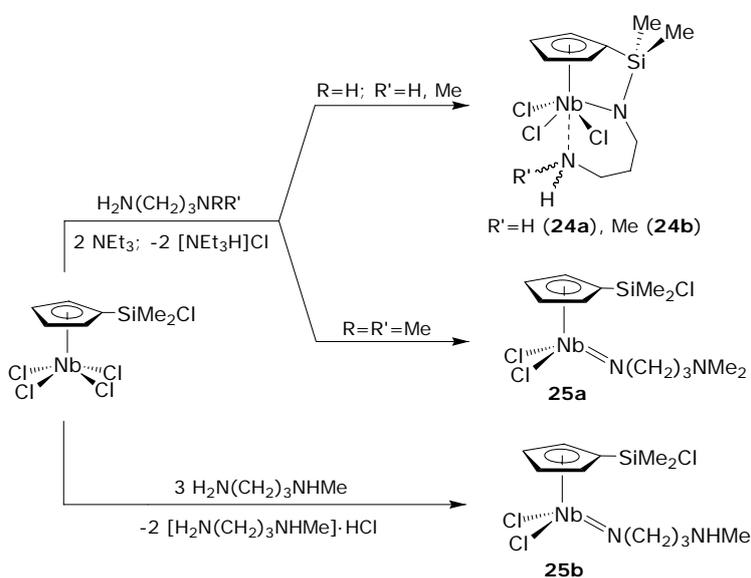
The different propensity of Nb-Cl and Ta-Cl bonds to undergo aminolysis was made evident in these reactions. Thus, while the reaction of $[\text{NbCp}^*\text{Cl}_4]$ with 0.5 equiv of $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ in the presence of 2 equiv of NEt_3 yields the tethered dinuclear imido complex **8**, a similar reaction with the tantalum derivative never goes beyond the amido-amino compounds, even when an excess of triethylamine is used. Nevertheless, when $[\text{TaCp}^*\text{Cl}_4]$ is treated with the appropriate amount of $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) in the absence of NEt_3 , it is possible to obtain the mononuclear and dinuclear adducts $[\text{TaCp}^*\text{Cl}_4\{\kappa\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}\}]$ (**20**) and $[\{\text{TaCp}^*\text{Cl}_4\}_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}]$ (**21**) respectively.



Scheme 7. Aminolysis reactions of $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$ with $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHR}$.

2.4. Reactions of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with diamines $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ ($n \geq 3$).

Treatment of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with 1 equiv of propylene- or *N*-methylpropylenediamine in toluene in the presence of 2 equiv of NEt_3 rendered the corresponding cyclopentadienyl-silylamido-amine derivative $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_3\text{-}\kappa\text{-NHR}\}\text{Cl}_3]$ ($\text{R} = \text{H}$, **24a**; Me , **24b**) (**Scheme 8**). However, when the parallel reaction was performed using the *N,N*-dimethylpropylenediamine the imido complex $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]$ (**25a**) was obtained, as a consequence of the elimination of two HCl molecules by aminolysis of two Nb-Cl bonds, retaining the Si-Cl bond unreacted.

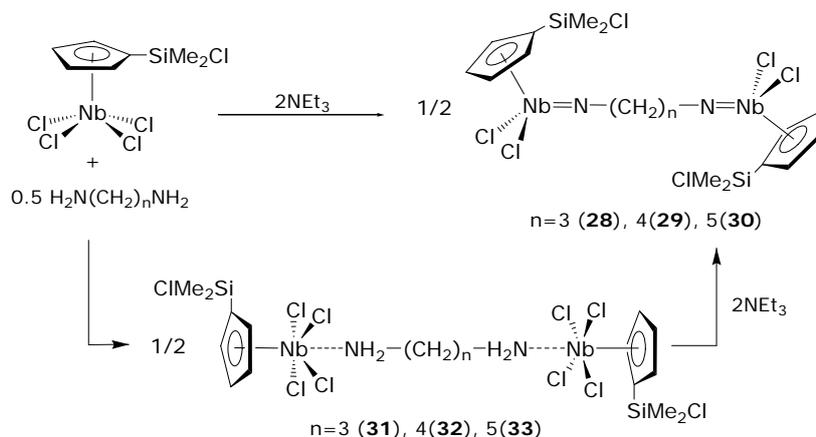


Scheme 8. Aminolysis reactions of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NRR}'$.

When these reactions were performed by using an excess of diamine [1(Nb):3(diamine) molar ratio], in the absence of the NEt_3 , the final results depend on the diamine employed. Thus, with the propylenediamine or the *N,N*-dimethylpropylenediamine the compounds **24a** and **25a** were obtained, whereas for the *N*-

methylpropylenediamine the imido complex $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}]$ (**25b**) was formed instead of the cyclopentadienyl-silyl-amido-amine complex **24b**. The different behaviour observed in these reactions depending on the nature of the diamines may be based on the different ability of the second amine end to coordinate the metal centre in an intramolecular manner.

Treatment of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with longer unsubstituted diamines $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 4, 5$), as expected, never yielded the corresponding mononuclear cyclopentadienyl-silyl-amido-amine complexes, regardless of the molar ratio of the diamine used. The reaction of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with 0.5 equiv of $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 3, 4, 5$) in the presence of 2 equiv of NEt_3 selectively gave rise to the corresponding dinuclear μ -bis-imido compounds $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2\}_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2)_n\text{N}\}]$ ($n = 3$, **28**; 4, **29**; 5, **30**) (**Scheme 9**). However, in the absence of NEt_3 the formation of the dinuclear adducts $[\{\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4\}_2\{\mu\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2\}]$ ($n = 3$, **31**; 4, **32**; 5, **33**) was observed.

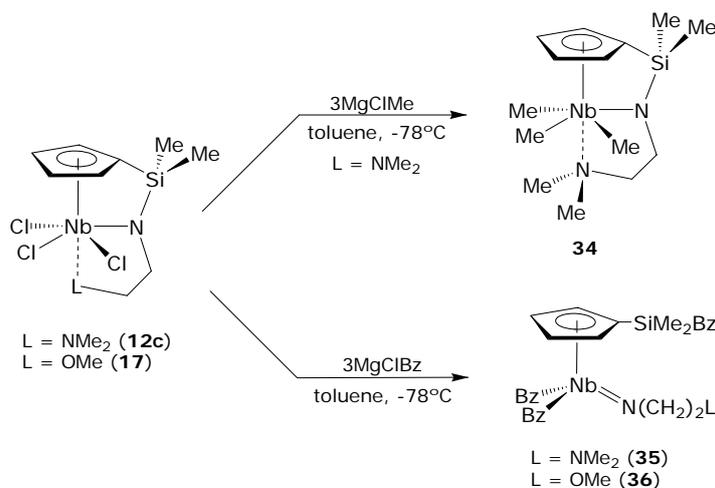


Scheme 9. Aminolysis reactions of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n \geq 3$).

The formation of imido derivatives contrast with the result achieved with ethylenediamines and show that the reactions with longer diamines proceed via intermolecular coordination, which prevents the formation of the analogue constrained-geometry complexes. This observation is in agreement with the conclusions obtained from the theoretical analysis.

2.5. Alkylation reactions of $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{L}\}\text{Cl}_3]$.

Methylation reaction of compound **12c** with 3 equiv of MgClMe afforded the expected permethylated derivative $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{Me}_3]$ (**34**). However, the analogue reaction using 3 equiv of MgClBz gives the imido derivative $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**35**) as a consequence of the cleavage of the Si-N bond and formation of a Nb-N double bond. Analogue result was obtained in the reaction of **17** with MgClBz , proceeding to the formation of the imido complex $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz})\text{Bz}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}]$ (**36**) (*Scheme 10*).



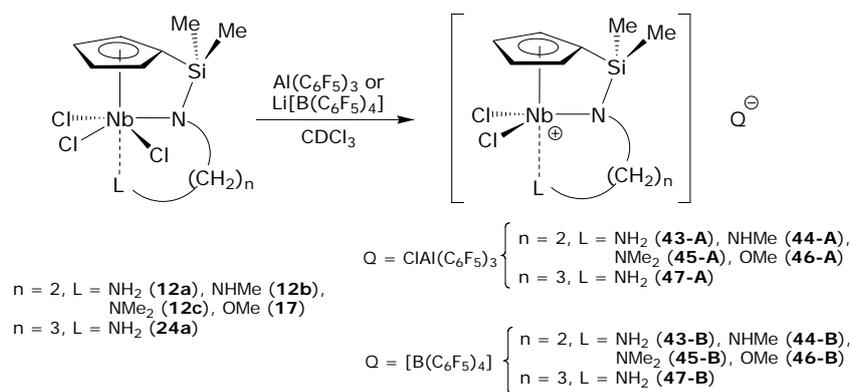
Scheme 10. Syntheses of alkyl complexes.

The ^1H -NMR spectrum of the complex **34** at room temperature shows a unique broad signal for the three methyl groups, suggesting that this compound exhibits dynamic behaviour in solution. When a CD_2Cl_2 solution of **34** was studied by ^1H variable temperature NMR spectroscopy between 303 K and 173 K a Berry *pseudorotation* and an equilibrium between two enantiomeric conformations as two different fluxional processes were observed.

The complexes **34-36** evolved in chlorinated solvents to give the partially alkylated derivatives $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_{2-\kappa}\text{-N}(\text{CH}_2)_{2-\kappa}\text{-NMe}_2\}\text{MeXY}]$ ($\text{X} = \text{Me}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, **37**; $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$, **38**), $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Bz}\}\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{L}\}\text{XY}]$ ($\text{L} = \text{NMe}_2$; $\text{X} = \text{Bz}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, **39**; $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$, **41**. $\text{L} = \text{OMe}$; $\text{X} = \text{Bz}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, **40**; $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$, **42**). These complexes could not be directly prepared by reaction of **12c** or **17** with the appropriate amount of MgClR .

2.5. Reactions with Lewis acids.

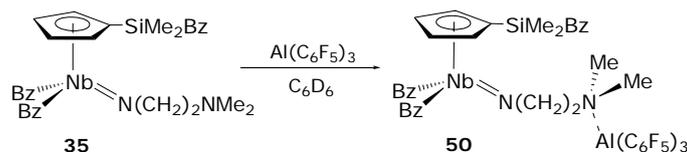
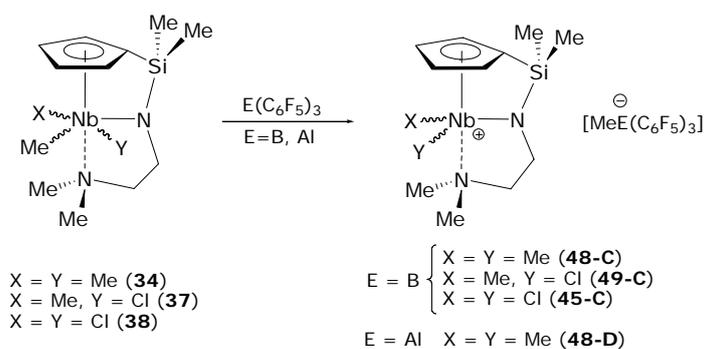
Addition of one equiv of $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ or $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ to the complexes **12**, **17** and **24a** afforded the cationic complexes $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_{2-\kappa}\text{-N}(\text{CH}_2)_{n-\kappa}\text{-L}\}\text{Cl}_2]^+$ [$n = 2$: $\text{L} = \text{NH}_2$ (**43**), NHMe (**44**), NMe_2 (**45**), OMe (**46**). $n = 3$; $\text{L} = \text{NH}_2$ (**47**)] by abstraction of a chlorine atom from the coordination sphere of niobium (**Scheme 11**) and formation of $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**A**) or $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**B**). However, neither of these derivatives reacted with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



Scheme 11. Reactions of chloride derivatives with Lewis acids.

These results indicate the stronghold of the Nb-N(amino) bond and the stability that it provides to the constrained geometry niobium complexes.

Treatment of complexes **34**, **37** and **38** with one equiv of $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$) rendered the cationic complexes $[\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}_2\}\text{XY}]^+$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{Me}$, **48**, **Cl**, **45**; $\text{X} = \text{Me}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, **49**) and the corresponding anion $[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\text{E} = \text{B}$, **C**; Al , **D**). By contrast, the reaction of $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ with the imido complex **35** gave the aminoalane adduct **50** (**Scheme 12**).



Scheme 12. Reactions of alkyl complexes with Lewis acids.

3. CONCLUSIONS.

The formation of new types of tethered heterobimetallic titanium-niobium and titanium-tantalum complexes **1-5** has been described. These species evolve through different pathways depending on the substituent on the cyclopentadienyl ring.

We have developed a simple and versatile synthetic approach to prepare a wide range of niobium and tantalum complexes that include both mono- and dinuclear derivatives. Thus, new cyclopentadienyl-silyl-amido derivatives (**12**, **15**, **17** and **24**), imido species (**19**, **25** and **27**), amido-amino compounds (**6**, **7**, **13**, **14** and **22**), bridged μ -bis-imido species (**8** and **28-30**), mononuclear adducts (**16**, **18** and **20**) and dinuclear adducts (**21** and **31-33**) have been described.

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 $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_4]$ with organic diamines. The final conclusions have allowed us to establish the most favourable working conditions to selectively prepare the different types of complexes obtained.

The alkylation reactions of **12c** with MgClR gave different results depending on the nature of R group. While the reaction with 3 equiv of MgClMe gave the cyclopentadienyl-silyl-amido derivative **34**, the reaction with MgClBz rendered the imido derivative **35**.

The reaction of complexes **12**, **17** and **24a** with one equivalent of $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ or $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ generated the monocationic derivatives **43-47** by halide abstraction. Reaction of the corresponding methyl derivatives **34**, **37** and **38** with the Lewis acids produced the abstraction of one of the methyl groups to give different monocationic complexes (**48**, **49** and **45**, respectively). However, the reaction of **35** with $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gave the aminoalane adduct **50**.

In view of such result, the presence of the pendant donor group is believed to play a critical role both in determining the course of the reaction and in stabilizing the cyclopentadienyl-silyl-amido-amine niobium complexes formed, from both an electronic and steric point of view.

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] L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2659.
- [2] L. T. Li, M. V. Metz, H. B. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [3] J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001.
- [4] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.
- [5] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.
- [6] L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 3394.
- [7] N. Hazari, P. Mountford, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 839.
- [8] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 4592.
- [9] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [10] R. R. Schrock, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 21.
- [11] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144.
- [12] G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459.
- [13] A. M. Andreu, F. A. Jalon, A. Otero, P. Royo, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 953.
- [14] H. Yasuda, T. Okamoto, A. Nakamura, *Organomet. Syntheses Ed. Elsevier: Amsterdam* **1988**, *4*, 20.
- [15] M. Gómez, P. Royo, J. M. Selas, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 131.
- [16] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, *18*, 546.