

## *Índice general*

### **Introducción, objetivos y distribución de la Memoria.**

1. Introducción general .....	3
2. Objetivos de la tesis .....	8
3. Distribución de la Memoria .....	8
4. Referencias bibliográficas .....	11

### **Capítulo I. Complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- $\eta$ -amidodimetilsilil)]- $\eta^5$ -ciclopentadienilo de Ti, Zr y Hf.**

I.1. Antecedentes bibliográficos .....	15
I.1.1. Compuestos precursores .....	15
I.1.2. Incorporación de los ligandos a los centros metálicos .....	18
I.2. Complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- $\eta$ - <sup>t</sup> butilamidodimetilsilil)]- $\eta^5$ -ciclopentadienilo de Ti, Zr y Hf.....	20
I.2.1. Síntesis de compuestos disililciclopentadieno <b>1-3</b> .....	20
I.2.2. Caracterización estructural de los precursores disililciclopentadieno <b>1-3</b> .....	22
I.2.3. Síntesis de las sales dilitiadas <b>4</b> y <b>5</b> .....	26
I.2.4. Caracterización de los derivados <b>4</b> y <b>5</b> por espectroscopia de RMN .....	27
I.2.5. Síntesis de los complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)(3- <sup>t</sup> butil- $\eta$ -amidodimetilsilil)]- $\eta^5$ -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio <b>6-8</b> .....	28
I.2.6. Caracterización estructural de los complejos <b>6-8</b> por espectroscopia de RMN.....	30
I.2.7. Estudio por difracción de rayos-X del complejo [ZrCl( $\mu$ -Cl){ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SiMe <sub>2</sub> - $\eta^1$ -N <sup>t</sup> Bu)[SiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> <b>7</b> .....	33
I.2.8. Síntesis de los complejos dicloro [(1-alildimetilsilil)-3-(2,6-dimetilfenil)- $\eta$ -amidodimetilsilil]- $\eta^5$ -ciclopentadienilo de titanio, circonio y hafnio <b>9-11</b> .....	37

I.2.9. Caracterización estructural de los compuestos <b>9-11</b> por espectroscopia de RMN.....	38
I.2.10. Estudio por difracción de rayos-X del complejo $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{Cl}_2]$ <b>9</b> .....	41
I.3. Referencias bibliográficas.....	45

## Capítulo II. Reacciones de alquilación.

II.1. Antecedentes bibliográficos.....	51
II.2. Reactividad de complejos dicloro $[(1\text{-alildimetilsilil})(3\text{-}\eta^1\text{-butilamidodimetilsilil})\text{-}\eta^5\text{-ciclopentadienilo}]$ de titanio, circonio y hafnio con agentes alquilantes.....	53
II.2.1. Síntesis de los complejos dialquilo $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\text{R}_2]$ (M = Ti, Zr, Hf y R = Me, Bz).....	53
II.2.2. Caracterización estructural de los derivados dialquilo <b>12-17</b> .....	55
II.2.3. Síntesis de los complejos $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}]$ (M = Ti, Zr, Hf; R = Cl, Me).....	61
II.2.4. Caracterización estructural de los complejos <b>18-22</b> por espectroscopia de RMN.....	63
II.2.5. Estudio por difracción de rayos-X de los complejos $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)]\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cl}]$ (M = Zr, <b>19</b> ; Hf, <b>20</b> ).....	68
II.3. Referencias bibliográficas.....	73

## Capítulo III. Reacciones de inserción.

III.1. Antecedentes bibliográficos.....	77
III.2. Reacciones de inserción en los complejos dialquilo $[(1\text{-alildimetilsilil})(3\text{-}\eta^1\text{-butilamidodimetilsilil})\text{-}\eta^5\text{-ciclopentadienilo}]$ de titanio, circonio y hafnio.....	81
III.2.1. Reacciones de las especies dialquilo con un equivalente de isocianuro.....	81

III.2.2. Síntesis de las especies diiminoacilo <b>23-26</b> .....	84
III.2.3. Caracterización estructural .....	85
III.2.3.a. Estudio por espectroscopia de IR.....	86
III.2.3.b. Estudio por espectroscopia de RMN .....	86
III.3. Reacciones de acoplamiento intramolecular .....	91
III.3.1. Síntesis de los complejos diazacirconaciclopenteno <b>27-29</b> .....	91
III.3.2. Caracterización estructural .....	93
III.3.2.a. Estudio por espectroscopia de IR.....	93
III.3.2.b. Estudio por espectroscopia de RMN .....	93
III.4. Reacciones de inserción en los complejos monometilo <b>21 y 22</b> .....	97
III.4.1. Síntesis del derivado monoiminoacilo <b>30</b> .....	98
III.4.2. Caracterización estructural .....	99
III.4.2.a. Estudio por espectroscopia de IR.....	99
III.4.2.b. Estudio por espectroscopia de RMN .....	99
III.5. Referencias bibliográficas .....	101

#### **Capítulo IV. Formación de especies catiónicas. Estudio de procesos catalíticos de polimerización.**

IV.1. Formación de especies catiónicas .....	105
IV.1.1. Antecedentes bibliográficos .....	105
IV.1.2. Reacciones de los complejos dialquilo <b>12-17</b> con $B(C_6F_5)_3$ .....	110
IV.1.2.a. Formación de las especies catiónicas $[M\{\eta^5-$ $C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)[SiMe_2-\eta^1-CH_2CH(CH_2Ph)CH_2\}]$ $[(Bz)B(C_6F_5)_3]$ (M = Zr, Hf; <b>31, 32</b> ).....	111
IV.1.2.b. Caracterización estructural de los complejos <b>31 y 32</b> mediante espectroscopia RMN .....	112
IV.1.2.c. Discusión de los resultados observados en la formación de las especies catiónicas <b>31-32</b> .....	116
IV.1.3. Reacciones de los complejos monometilo <b>21 y 22</b> con $B(C_6F_5)_3$ .....	119

IV.1.3.a. Formación de las especies catiónicas $[M\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_2-\eta^1-N^tBu)(SiMe_2-\eta^2-CH_2CH=CH_2)\}(\eta^5-C_5H_5)]$ $[MeB(C_6F_5)_3]$ (M = Ti, Zr; <b>33, 34</b> ) .....	119
IV.1.3.b. Caracterización estructural de los complejos catiónicos <b>33-34</b> mediante espectroscopia RMN.....	120
IV.2. Estudio de procesos catalíticos de polimerización.....	126
IV.2.1. Antecedentes bibliográficos .....	126
IV.2.2. Técnicas para la caracterización de los polímeros .....	127
IV.2.3. Ensayos de polimerización y caracterización de los polímeros .....	128
IV.2.3.a. Polimerización de etileno con MAO .....	129
IV.2.3.b. Polimerización de etileno con $B(C_6F_5)_3$ .....	132
IV.2.3.c. Polimerización de estireno con MAO .....	133
IV.2.3.d. Copolimerización etileno y 1-hexeno con MAO .....	134
IV.3. Referencias bibliográficas .....	137

## Capítulo V. Parte experimental

V.1. Condiciones generales de trabajo .....	143
V.2. Técnicas estructurales y de análisis .....	143
V.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	143
V.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR) .....	144
V.2.3. Análisis elemental de C, H y N .....	144
V.2.4. Difracción de rayos-X.....	145
V.2.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	147
V.2.6. GPC (Gel Permeation Chromatography).....	147
V.3. Productos de partida utilizados.....	147
V.4. Descripción de las preparaciones de complejos .....	148
V.5. Descripción de las preparaciones de los polímeros.....	164
V.5.1. Polimerización de etileno .....	164
V.5.2. Polimerización de estireno.....	165

V.5.3. Copolimerización de etileno/1-hexeno .....	165
V.6. Referencias bibliográficas .....	167
<b>Conclusiones</b> .....	<b>171</b>
<b>Selección de espectros</b> .....	<b>177</b>
<b>Summary</b> .....	<b>197</b>