

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

Departamento de Química II

Unidad Docente de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**NITRUROS MOLECULARES CON METALES DE
LOS GRUPOS 3, 4 Y LANTÁNIDOS**

Jorge Caballo González

Alcalá de Henares, 2013

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

Departamento de Química II

Unidad Docente de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**NITRUROS MOLECULARES CON METALES DE
LOS GRUPOS 3, 4 Y LANTÁNIDOS**

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá
por el Licenciado *Jorge Caballo González*
para optar al grado de Doctor en Química.

CARLOS YÉLAMOS SÁNCHEZ, Profesor Titular del Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá, y

MIGUEL MENA MONTORO, Profesor Titular del Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “**Nitruros moleculares con metales de los grupos 3, 4 y lantánidos**” ha sido realizada por D. Jorge Caballo González en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, con nuestra inmediata dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, enero de 2013

Fdo.: Dr. Carlos Yélamos Sánchez

Fdo.: Dr. Miguel Mena Montoro

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

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada “**Nitruros moleculares con metales de los grupos 3, 4 y lantánidos**” ha sido realizada por D. Jorge Caballo González 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, enero de 2013

Fdo.: Dr. Manuel Gómez Rubio

Ahora que ha terminado esta etapa de mi vida, me gustaría echar la vista atrás para agradecer a todos los que me han acompañado en este camino y han hecho posible que lo complete disfrutando del proceso.

A los Dres. Carlos Yélamos y Miguel Mena, por dirigir este trabajo de investigación de forma complementaria, aportando consejos y sugerencias siempre interesantes y ayudando en todo lo posible.

A los Dres. Avelino Martín y Adrián Pérez, por la resolución de las estructuras cristalinas y porque con sus explicaciones me ayudaron a entender mejor esta técnica. Además, gracias a Adrián por tener siempre interés e intentar ayudar en lo que hiciera falta.

A Ana I. Albasanz y Esther Sánchez, por los experimentos de análisis elemental; a José María Arribas, por los experimentos de masas; y al Dr. Mikhail Galakhov por su ayuda y los estudios de RMN.

A los Dres. Josep María Poblet y Jorge J. Carbó, por los estudios teóricos. A la Dra. Rosa M^a Rojas, por los análisis termogravimétricos. A José A. Pérez y al Dr. Gabriel Moreno, por ayudarnos a realizar los experimentos de SEM-EDX.

A M^a Jesús Bueno, por facilitar siempre todo lo relacionado con el papeleo.

A todos los compañeros de laboratorio, por crear un muy buen ambiente para trabajar. A María, por hacerme pensar siempre un poco más y por el té de todos los días. A Alberto, porque fue muy fácil (e incluso divertido) compartir caja con él. A Carlos, por las conversaciones “de caja a caja”. A Rober, por compartir tantas risas desde que hacíamos la carrera. A Edwin, Jimmy, María y Gustavo, además de los orgánicos Álvaro, Gonzalo y Elena, por todos los ratos dentro y fuera del laboratorio. A Noelia, Octavio, Cristina, Avelino, María, Mariano y Mainer, por su ayuda y por formar un buen grupo. A Miriam, que empezó a la vez que yo en el laboratorio. Al resto de compañeros de los módulos I y II y a los del fútbol, por ayudar a relajarnos todos los viernes.

A mis amigos químicos, en especial a Sara, Miguel, Alfonso, Antonio y Rulo, por todos los buenos momentos dentro y fuera de la facultad.

A mis amigos de Torrejón, especialmente a Edu, con el que sé que puedo contar para cualquier cosa además de que, pase lo que pase, terminamos siempre haciendo bromas absurdas y riéndonos de todo un poco.

A mi familia y sobre todo mis padres, porque siempre me han apoyado y ayudado en todas las decisiones que he tomado, gracias a ellos he llegado hasta aquí.

A Alicia, por entenderme y estar conmigo todos los días, que es lo más difícil. Por tantas y tantas cosas, pero, sobre todo, por hacer que sea feliz.

A Alicia

Índice de abreviaturas

Para facilitar la lectura de los capítulos, tablas, esquemas y figuras incluidas en esta Memoria, a continuación se incluye una ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas:

18-corona-6	1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano
A	aceptor de enlace de hidrógeno
Ac	ácido de Lewis
ATD	Análisis Térmico Diferencial
Ar	arilo
as	asimétrica (IR)
ATG	Análisis Termogravimétrico
bipy	2,2'-bipiridina
Bu o ⁿ Bu	<i>normal</i> -butilo (ⁿ C ₄ H ₉)
C _n	eje de rotación propio de orden <i>n</i>
Cp	η ⁵ -ciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₅)
Cp*	η ⁵ -pentametilciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ Me ₅)
Cp'	η ⁵ -trimetilsililciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₄ (SiMe ₃))
Cp''	η ⁵ -bis(trimetilsilil)ciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂)
Cp _{ct}	centro geométrico o centroide del ligando Cp
crypt-222	criptando-222, 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano
D	dador de enlace de hidrógeno
d	absorción débil (IR); doblete (RMN); distancia (rayos-X)
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
E _a	energía de activación
Ed./Eds.	edición, editor/editores
EDX	Espectroscopía Dispersiva de rayos-X
Elec	electrófilo
EM	Espectrometría de Masas
Et	etilo
eV	electronvoltio
exc.	exceso
f	absorción fuerte (IR)
ΔG [‡]	variación de energía de Gibbs de activación
ΔH [‡]	variación de entalpía de activación

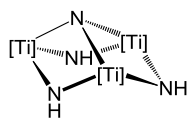
HOMO	orbital molecular ocupado de mayor energía
Hz	hercio (s^{-1})
I	espín nuclear (RMN)
IE	Impacto Electrónico (EM)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propilo (iC_3H_7)
IR	espectrofotometría infrarroja
ⁿ J	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces, en Hz (RMN)
L	ligando
log A	logaritmo del factor de frecuencia
LUMO	orbital molecular vacío de menor energía
M	metal; masa molar
m	absorción media (IR); multiplete (RMN)
ma	multiplete ancho (RMN)
MB	μ_B , Magnetón de Bohr
Me	metilo
mf	absorción muy fuerte (IR)
m/z	relación masa/carga (EM)
Nuc	nucleófilo
NOESY-1D	One-Dimensional Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OTf	grupo trifluorometanosulfonato, triflato
p./pp.	página/páginas
Ph	fenilo
phen	fenantrolina
ppm	partes por millón
py	piridina
pz	pirazolilo
R	grupo alquilo
RMN	espectroscopía de resonancia magnética nuclear
RMN- ${}^{13}C\{^1H\}$	RMN de carbono-13 desacoplado a protón
RMN- ${}^{19}F$	RMN de flúor-19
RMN- 1H	RMN de protón
s	simétrica (IR); singlete (RMN)
ΔS^\ddagger	variación de entropía de activación
sa	singlete ancho (RMN)

sccm	centímetros cúbicos estándar por minuto
SEM	microscopía electrónica de barrido
t	tripleto (RMN)
<i>tach</i>	1,3,5-triazaciclohexano
<i>tacn</i>	1,4,7-triazaciclononano
^t Bu	<i>terc</i> -butilo (^t C ₄ H ₉)
THF/thf	tetrahidrofurano (disolvente, reactivo/ligando)
[Ti]	Ti(η^5 -C ₅ Me ₅) o TiCp*
TMS	tetrametilsilano
Tp ^x	tris(pirazolil)borato con sustituyente/s X
Tpm ^x	tris(pirazolil)metano con sustituyente/s X
u.e.	unidades de entropía
X	ligando monoaniónico
Å	angstrom
γ	vibración de esqueleto (IR); constante giromagnética de un núcleo (RMN)
δ	vibración de flexión en el plano (IR); desplazamiento químico (RMN)
Δ	proceso inducido térmicamente
η^n	coordinación de n átomos contiguos (n-hapto)
μ	disposición puente entre dos centros metálicos
μ_n	disposición puente entre n centros metálicos
μ_{eff}	momento magnético efectivo
$\tilde{\nu}$	número de onda (IR)
$\Delta\nu_{1/2}$	anchura a la mitad de la altura, en Hz (RMN)
ν/ν_{st}	vibración de tensión (IR)
ν_{as}	vibración de tensión asimétrica
ν_{s}	vibración de tensión simétrica
π	enlace π ; vibración de flexión fuera del plano (IR)
τ	vibración de torsión (IR); parámetro que permite distinguir entre las dos geometrías más estables para índice de coordinación 5 (rayos-X)
Φ	ángulo de giro (rayos-X)
ω	vibración de flexión fuera del plano (IR)

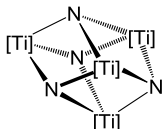
ÍNDICE DE COMPUESTOS

[Ti] = Ti(η^5 -C₅Me₅)

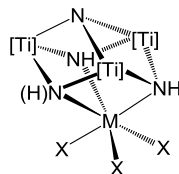
* = Estructura cristalina



(1)



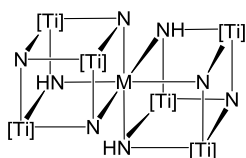
(2)



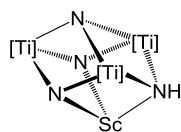
X = Cl; M = Sc (3)*, Y (4)*, La (5),
Sm (6), Er (7)*, Lu (8)*,
Zr (9)*, Hf (10)

X = OTf; M = Y (11), Sm (12), Er (13)

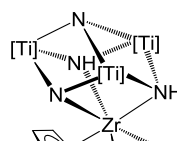
X = OAr; M = Y (14)*, La (15)



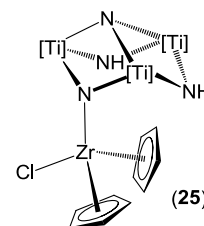
M = Sc (16), Y (17)*, La (18)*, Sm (19),
Eu (20), Er (21), Lu (22)*



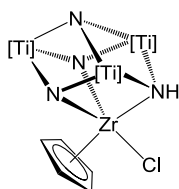
(23)



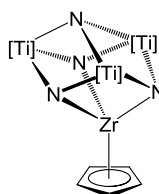
(24)



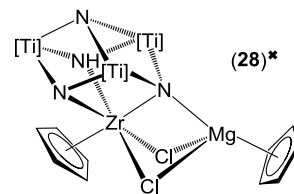
(25)



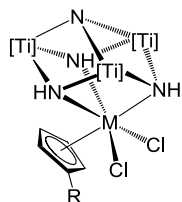
(26)



(27)



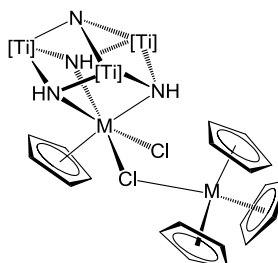
(28)*



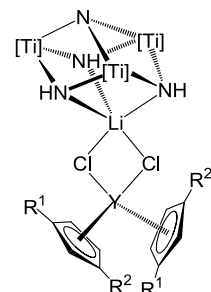
M = Y; R = H (29), SiMe₃ (30)

M = La; R = SiMe₃ (31)

M = Er; R = H (32)*

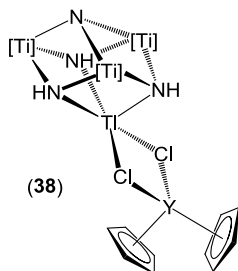


M = Y (33)*, Er (34)*

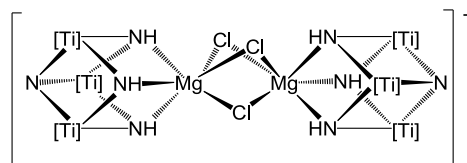


R¹ = R² = H (35), SiMe₃ (37)

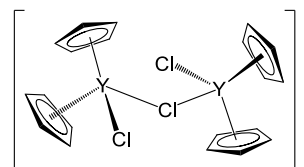
R¹ = H, R² = SiMe₃ (36)*



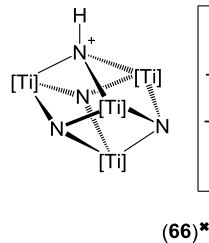
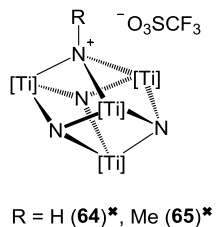
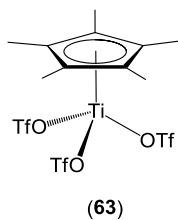
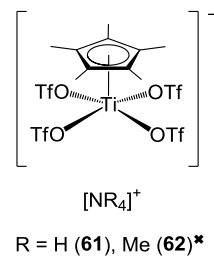
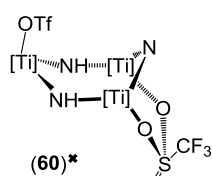
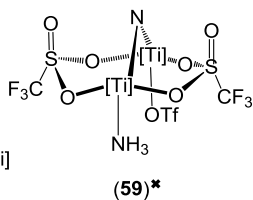
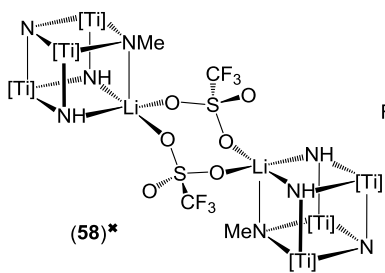
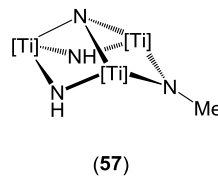
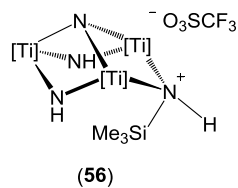
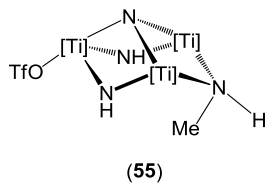
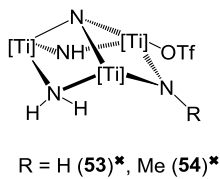
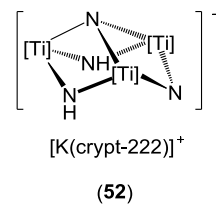
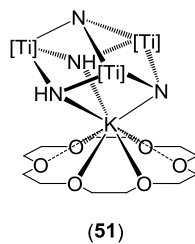
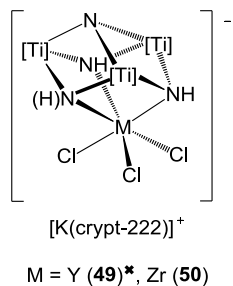
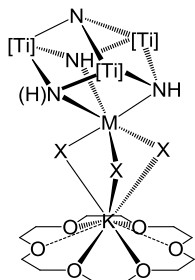
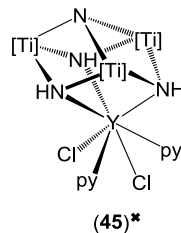
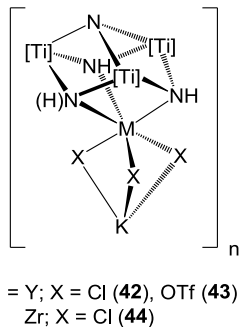
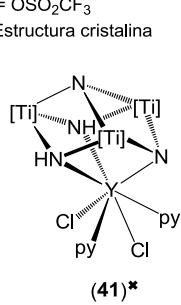
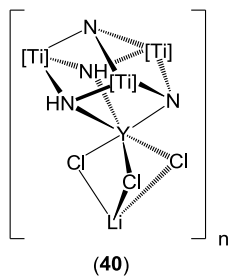
(38)



(39)*



[Ti] = Ti(η^5 -C₅Me₅)
 OTf = OSO₂CF₃
 * = Estructura cristalina



ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Introducción, objetivos y estructura de la Memoria	1
CAPÍTULO 2. Azaheterometalocubanos de titanio con metales de los grupos 3, 4 y lantánidos	19
2.1. <i>SÍNTESIS DE AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO CON METALES DE LOS GRUPOS 3, 4 Y LANTÁNIDOS.....</i>	<i>37</i>
2.1.1. Estudio preparativo	37
2.1.2. Caracterización estructural	43
2.1.2.1. Espectrofotometría infrarroja	43
2.1.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	47
2.1.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X	50
2.1.2.3.1. Estudio de los complejos 3 , 4 y 7 - 9	50
2.1.2.3.2. Estudio del complejo 14	56
2.1.2.3.3. Estudio de los complejos 17 , 18 y 22	58
2.1.3. Descomposición térmica de los complejos 17 , 18 y 21	61
2.2. <i>REACTIVIDAD DE AZAHETEROMETALOCUBANOS CON DERIVADOS CICLOPENTADIENURO DE LOS GRUPOS PRINCIPALES</i>	<i>68</i>
2.2.1. Estudio preparativo	68
2.2.2. Caracterización estructural	79
2.2.2.1. Espectrofotometría infrarroja	79
2.2.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	81
2.2.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X	89

2.2.2.3.1. Estudio del complejo 28	89
2.2.2.3.2. Estudio del complejo 32	93
2.2.2.3.3. Estudio de los complejos 33 y 34	95
2.2.2.3.4. Estudio del complejo 36	98
2.2.2.3.5. Estudio del complejo 39	101
2.3. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES A METALOCUBANOS DE TITANIO CON ITRIO Y CIRCONIO.....	107
2.3.1. Estudio preparativo.....	107
2.3.2. Caracterización estructural.....	115
2.3.2.1. Espectrofotometría infrarroja.....	115
2.3.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	118
2.3.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X.....	123
2.3.2.3.1. Estudio de los complejos 41 y 45	123
2.3.2.3.2. Estudio de los complejos 46 y 48	128
2.3.2.3.3. Estudio del complejo 49	132
CAPÍTULO 3. Reacciones de complejos polinucleares de titanio con electrófilos	139
3.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO IMIDO-NITRURO $[{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})}_3(\mu_3\text{-N})]$ FRENTE A ELECTRÓFILOS EN PROPORCIÓN 1:1.....	153
3.2. REACTIVIDAD DE METILTRIFLATO Y ÁCIDO TRÍFLICO FRENTE A COMPLEJOS POLINUCLEARES DE TITANIO.	172
3.2.1. Estudio preparativo.....	172
3.2.2. Caracterización estructural.....	181

3.2.2.1. Espectrofotometría infrarroja	181
3.2.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	187
3.2.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X	191
3.2.2.3.1. Estudio del complejo 59	192
3.2.2.3.2. Estudio del complejo 60	196
3.2.2.3.3. Estudio del complejo 62	199
3.2.2.3.4. Estudio de los complejos 64 - 66	201
CAPÍTULO 4. Parte experimental	207
4.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO	209
4.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS	210
4.2.1. Análisis elemental de C, H, N y S	210
4.2.2. Espectrometría de masas	210
4.2.3. Espectrofotometría infrarroja	210
4.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	211
4.2.5. Difracción de rayos-X	212
4.2.6. Análisis termogravimétrico	212
4.2.7. Microscopía electrónica de barrido	213
4.3. ESTUDIOS TEÓRICOS	213
4.4. PRODUCTOS DE PARTIDA	220
4.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES	222
4.5.1. $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (1)	222
4.5.2. $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (2)	222
4.5.3. $[\text{Cl}_3\text{Sc}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (3)	222

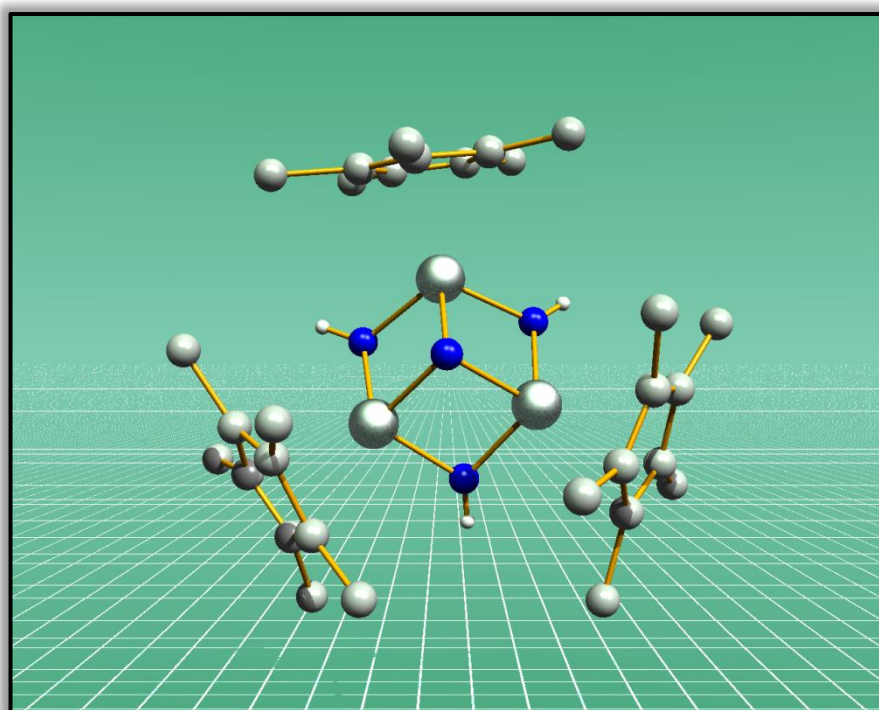
4.5.4. [Cl ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (4)	223
4.5.5. [Cl ₃ La{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (5)	223
4.5.6. [Cl ₃ Sm{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (6)	224
4.5.7. [Cl ₃ Er{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (7)	224
4.5.8. [Cl ₃ Lu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (8)	224
4.5.9. [Cl ₃ Zr{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (9)	225
4.5.10. [Cl ₃ Hf{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (10)	225
4.5.11. [(F ₃ CO ₂ SO) ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (11).....	226
4.5.12. [(F ₃ CO ₂ SO) ₃ Sm{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (12).....	226
4.5.13. [(F ₃ CO ₂ SO) ₃ Er{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (13)	226
4.5.14. [(ArO) ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (14)	227
4.5.15. [(ArO) ₃ La{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (15).....	227
4.5.16. [Sc(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (16)	228
4.5.17. [Y(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (17).....	228
4.5.18. [La(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (18)	229
4.5.19. [Sm(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (19).....	229
4.5.20. [Eu(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (20)	229
4.5.21. [Er(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (21)	230
4.5.22. [Lu(μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH) ₃ {Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (22).....	230
4.5.23. [{(Me ₃ Si) ₂ N}Sc{(μ ₃ -N) ₂ (μ ₃ -NH)Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (23).....	231
4.5.24. [CpCl ₂ Zr{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (24)	231
4.5.25. [Cp ₂ ClZr{(μ ₃ -N)Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -NH) ₂ (μ ₃ -N)}] (25)	232

4.5.26. [CpClZr{(μ ₃ -N) ₂ (μ ₃ -NH)Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (26)	232
4.5.27. [CpZr{(μ ₃ -N) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (27)	232
4.5.28. [CpMg(μ-Cl) ₂ CpZr{(μ ₄ -N)(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH)Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (28)	233
4.5.29. [CpCl ₂ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (29)	233
4.5.30. [Cp'Cl ₂ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (30)	234
4.5.31. [Cp'Cl ₂ La{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (31)	235
4.5.32. [CpCl ₂ Er{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (32)	235
4.5.33. [Cp ₃ Y(μ-Cl)CpClY{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (33)	236
4.5.34. [Cp ₃ Er(μ-Cl)CpClEr{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (34)	236
4.5.35. [Cp ₂ Y(μ-Cl) ₂ Li{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (35)	237
4.5.36. [Cp' ₂ Y(μ-Cl) ₂ Li{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (36)	237
4.5.37. [Cp' ₂ Y(μ-Cl) ₂ Li{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (37)	238
4.5.38. [Cp ₂ Y(μ-Cl) ₂ Tl{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (38)	238
4.5.39. [(μ-Cl) ₃ Mg ₂ {(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N) ₂ }[{YClCp ₂ } ₂ (μ-Cl)] (39)	238
4.5.40. [Li(μ-Cl) ₃ Y{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (40)	239
4.5.41. [(py) ₂ Cl ₂ Y{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (41)	239
4.5.42. [K(μ-Cl) ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (42)	240
4.5.43. [K(μ-O ₃ SCF ₃) ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (43)	241
4.5.44. [K(μ-Cl) ₃ Zr{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (44)	242
4.5.45. [(py) ₂ Cl ₂ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (45)	242
4.5.46. [(18-corona-6)K(μ-Cl) ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (46)	243
4.5.47. [(18-corona-6)K(μ-O ₃ SCF ₃) ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (47)	243
4.5.48. [(18-corona-6)K(μ-Cl) ₃ Zr{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (48)	243

4.5.49. [K(crypt-222)][Cl ₃ Y{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (49)	244
4.5.50. [K(crypt-222)][Cl ₃ Zr{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (50)	244
4.5.51. [(18-corona-6)K{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (51)	245
4.5.52. [K(crypt-222)][Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)(μ-N)(μ-NH) ₂] (52).....	245
4.5.53. [Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)(μ-NH) ₂ (μ-NH ₂)(OSO ₂ CF ₃)] (53)	246
4.5.54. [Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)(μ-NH)(μ-NH ₂)(μ-NMe)(OSO ₂ CF ₃)] (54)	246
4.5.55. [Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)(μ-NH) ₂ (μ-NHMe)(OSO ₂ CF ₃)] (55).....	246
4.5.56. [Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)(μ-NH) ₂ (μ-NHSiMe ₃)] [O ₃ SCF ₃] (56)	247
4.5.57. [Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)(μ-NH) ₂ (μ-NMe)] (57)	247
4.5.58. [(F ₃ CO ₂ SO)Li{(μ ₃ -NH) ₂ (μ ₃ -NMe)Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (58)	248
4.5.59. [Ti ₂ Cp* ₂ (μ-N)(NH ₃)(μ-O ₂ SOCF ₃) ₂ (OSO ₂ CF ₃)] (59)	248
4.5.60. [Ti ₃ Cp* ₃ (μ-N)(μ-NH) ₂ (μ-O ₂ SOCF ₃)(OSO ₂ CF ₃)] (60)	249
4.5.61. [NH ₄][TiCp*(OSO ₂ CF ₃) ₄] (61).....	250
4.5.62. [NMe ₄][TiCp*(OSO ₂ CF ₃) ₄] (62).....	250
4.5.63. [TiCp*(OSO ₂ CF ₃) ₃] (63)	251
4.5.64. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH)] [O ₃ SCF ₃] (64).....	251
4.5.65. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NMe)] [O ₃ SCF ₃] (65).....	252
4.5.66. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N) ₃ (μ ₃ -NH)] [TiCp*(OSO ₂ CF ₃) ₄ (NH ₃)] (66).....	252
Conclusiones	255
Summary	261
Bibliografía	273
Apéndice: Selección de espectros	295

CAPÍTULO 1

Introducción, objetivos y estructura de la Memoria



Los complejos de metales de transición con ligandos nitruro constituyen una amplia familia de combinaciones químicas con una gran diversidad estructural e interesantes situaciones de enlace.^{[1],[2]} Esta diversidad tiene su reflejo en la existencia de complejos en los que el ligando nitruro actúa como una funcionalidad terminal $[M]\equiv N$, o bien adopta una disposición puente (μ), simétrico o asimétrico entre dos metales, e incluso de ligando puente entre tres o más (μ_n) centros metálicos (figura 1.1).

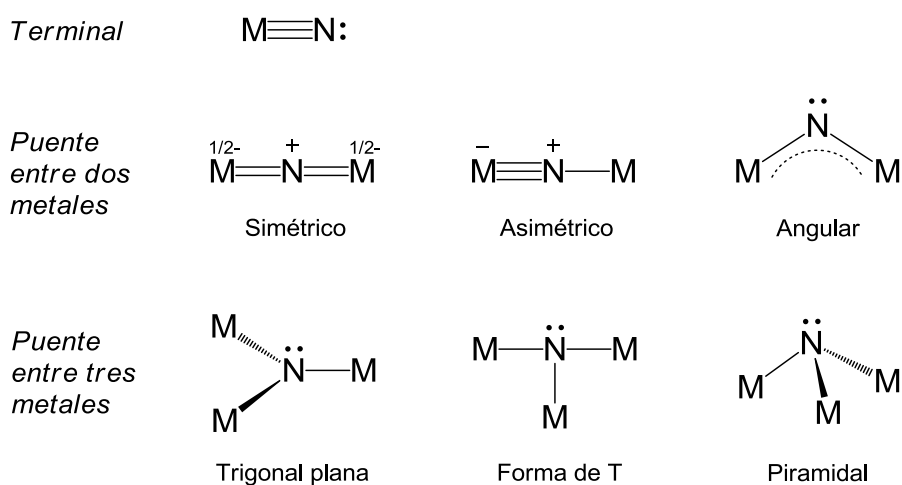


Figura 1.1. Algunas de las posibilidades de coordinación del ligando nitruro.

La situación más habitual y estudiada, especialmente para los complejos de elementos de los grupos 6, 7 y 8, es la correspondiente al ligando nitruro terminal, formando un triple enlace con un único átomo metálico.^{[1],[3],[4]} Sin embargo, los resultados con metales de los primeros grupos de transición han sido comparativamente más escasos, posiblemente debido a que con estos elementos el grupo nitruro tiende a actuar como puente entre dos, tres o más centros metálicos y origina estructuras polinucleares de difícil caracterización.

Para los grupos 4 y 5, la disposición terminal del ligando nitruro únicamente se había encontrado en complejos de vanadio como el compuesto aniónico $[V(N)Cl_3]^-$,^[2b] isoelectrónico con $[VOCl_3]$, o los complejos neutros $[V(N)Cl_2L_2]$ (L = piridina, quinuclidina).^[5] Sin embargo, en los últimos años se han descrito nuevos sistemas que contienen esta funcionalidad terminal, como en los derivados $[V(N)(\eta^3-C_5H_5)Cl_2]^-$,^[6]

$[V(N)\{N(\text{Mes})(\text{tol})\}(\text{nacnac})]$ (nacnac = $[\text{ArNCMe}_2\text{CH}]$, Ar = 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, tol = 4-MeC₆H₄)^[7] o $[N^n\text{Bu}_4][V(N)(\text{ditox})_3]$ (ditox = ${}^t\text{Bu}_2\text{MeCO}$)^[8] figura 1.2.

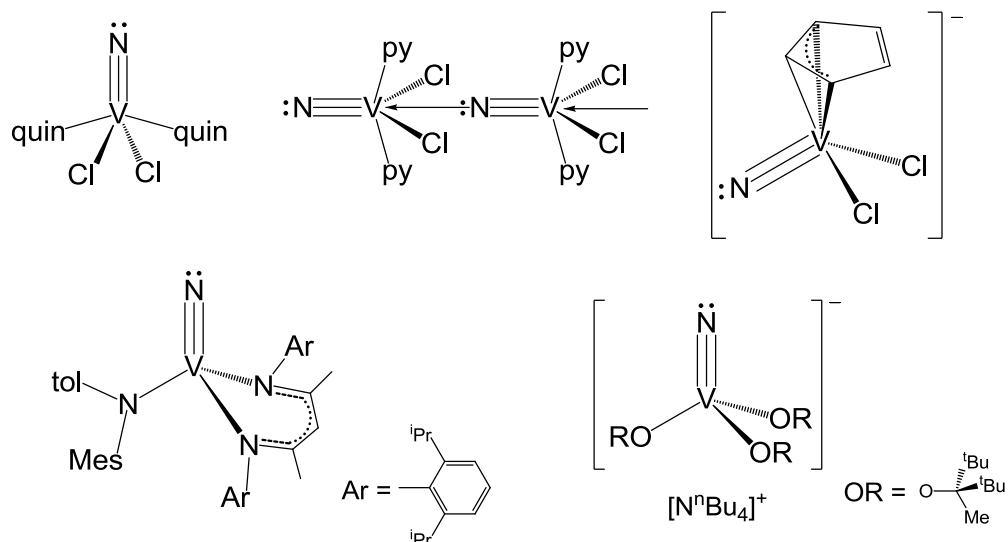


Figura 1.2. Complejos de vanadio con ligandos nitruro terminales.

El grupo de Cummins describió una especie aniónica de niobio con un grupo nitruro terminal, que reacciona con yodo o triflato de ferroceno para generar un complejo trinuclear, como se muestra en la figura 1.3.^[9] Este compuesto es análogo al “metalobenceno” $[\{\text{TaCp}^*\text{Me}\}_3(\mu\text{-N})_3]$, obtenido en 1990 por amonólisis del derivado $[\text{TaCp}^*\text{Me}_4]$, figura 1.3.^[10] Curiosamente, las distancias tántalo-nitrógeno de dicho sistema son iguales, mientras que en el complejo de niobio existen dos tipos de distancia niobio-nitrógeno, una corta y otra larga.

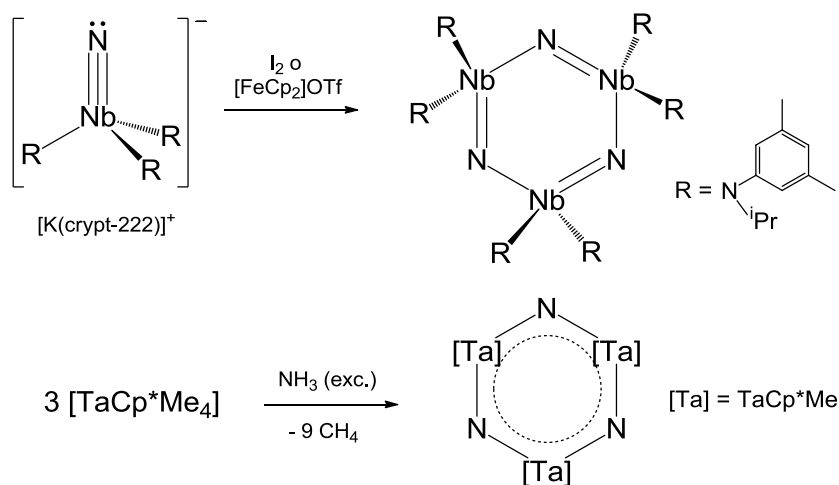


Figura 1.3. Complejos de niobio y tántalo con ligandos nitruro.

Si nos movemos al grupo 4, no se conocen complejos de estos metales que contengan un ligando nitruro terminal. No obstante, en el año 2008, Lancaster y colaboradores publicaron dos trabajos en los que aparece la unidad $Ti \equiv N$: estabilizada mediante coordinación a un ácido de Lewis, figura 1.4.^[11] A partir de estos complejos, más recientemente se han sintetizado derivados análogos como $[PPh_4][Ti\{N \rightarrow B(C_6F_5)_3\}ClCp(py)]$.^[12]

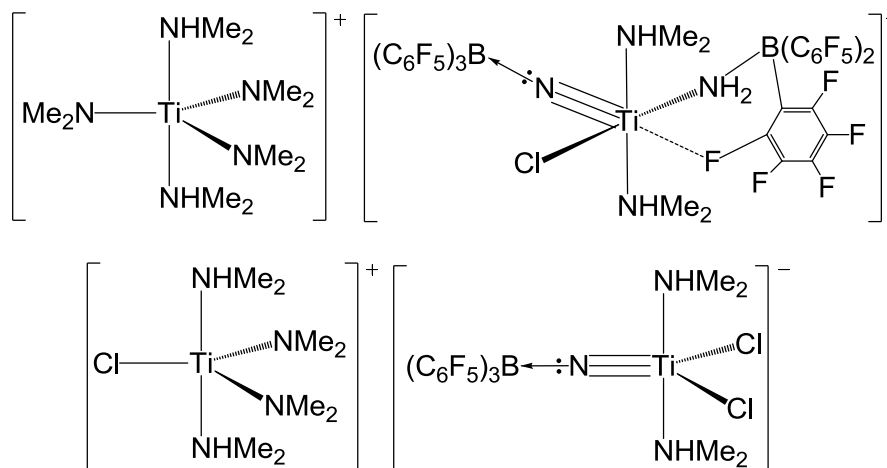
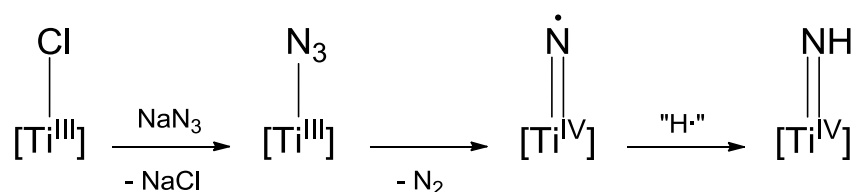


Figura 1.4. Complejos de titanio que contienen un ligando nitruro terminal.

Por otro lado, también se ha intentado extender a titanio la metodología que permitió acceder al complejo nitruro de vanadio citado anteriormente $[V(N)\{N(Mes)(tol)\}(nacnac)]$.^[7] Sin embargo, cuando se hace el tratamiento del derivado de titanio(III) con azida de sodio, esquema 1.1, se forma un compuesto de titanio con un grupo imido terminal, en una reacción que transcurre a través de un intermedio con una funcionalidad nitridilo, $=N\cdot$.^[13]



Esquema 1.1.

Por tanto, la gran mayoría de complejos nitruro de metales de los grupos 4 y 5 son compuestos polinucleares donde dicho ligando actúa como puente entre dos, tres

o más centros metálicos ($\mu_n\text{-N}$).^[2] Estos derivados polinucleares presentan estructuras muy variadas que en ocasiones no están bien definidas, y al revisar la bibliografía observamos la falta de un estudio sistemático sobre su formación y reactividad. La diversidad estructural y de enlace de los complejos nitruro de metales de transición ha motivado la realización de estudios teóricos para intentar explicar sus características más importantes.^[14] Dichos sistemas suscitan un gran interés, ya que se consideran modelos o intermedios de procesos industriales muy importantes, como la fijación y activación de nitrógeno molecular.^{[15],[16],[17]}

Además, los complejos nitruro polinucleares tienen un gran potencial como precursores de materiales basados en nitruros metálicos.^[18] Un buen ejemplo de esta aplicación, que demuestra la importancia de la composición y geometría del precursor en las características del material final, es la transformación mediante pirólisis a 820 °C del derivado $[\text{Ta}_5(\text{CH}_2^t\text{Bu})_{10}(\mu_3\text{-N})_3(\mu\text{-N})_2]$ para formar nitruro de tántalo cúbico en lugar de la fase hexagonal, termodinámicamente más estable a esa temperatura, figura 1.5.^{[19],[20]}

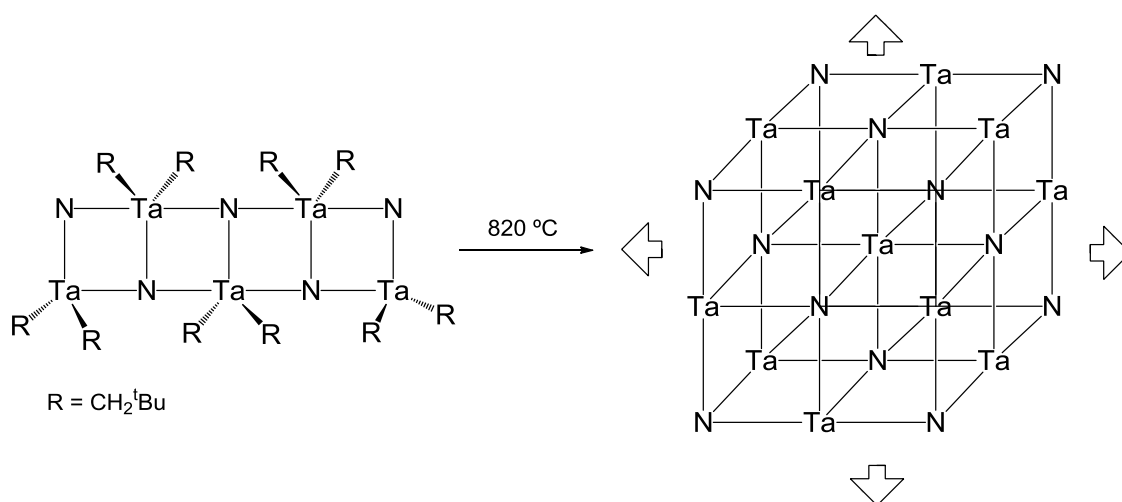


Figura 1.5. Obtención de nitruro de tántalo condicionada por la estructura del precursor.

Los compuestos nitruro heterometálicos que presentan fragmentos M-N-M' son especialmente interesantes, ya que pueden servir como precursores en la síntesis de nitruros metálicos ternarios,^[18,21] mediante procesos de descomposición térmica del complejo precursor. Esta estrategia sintética resulta más ventajosa que la

aproximación clásica multicomponente, como se ha demostrado recientemente en la preparación de óxidos heterobimetálicos a partir de precursores organometálicos.^[22] Una revisión bibliográfica del tema permite encontrar algunos ejemplos de síntesis de nitruros ternarios obtenidos mediante este procedimiento,^[18,23] aunque se aprecia la falta de estrategias sistemáticas para la construcción racional de materiales con la composición deseada.

Entre los diversos métodos existentes para la preparación de complejos nitruro polinucleares de metales de los primeros grupos de transición, uno de los más empleados consiste en la amonólisis de derivados organometálicos que contienen sustituyentes voluminosos (ciclopentadienilos, alcóxidos, amidinatos...) fuertemente unidos al centro metálico, tabla 1.1.

Tabla 1.1. Derivados nitruro polinucleares obtenidos en las reacciones de complejos organometálicos de los grupos 4 y 5 con amoníaco.

Compuesto	Reactivo(s) utilizado(s)	Referencia
$[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (1)	$[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$	[24]
$[\{\text{TiL}(\mu_3\text{-NH})\}_6(\mu_3\text{-N})_2] \cdot 6\text{C}_7\text{H}_8$ {L = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ C(NSiMe ₃) ₂ }	$[\text{TiCl}_2\text{L}_2] / \text{NaNH}_2$	[25]
$[\{\text{Zr}(\text{tritox})\}_6(\mu_6\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_6(\mu\text{-NH}_2)_3]$ $[\{\text{Zr}(\text{tritox})\}_5(\mu_5\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_4(\mu\text{-NH}_2)_4]$ $[\{\text{Zr}(\text{tritox})\}_5(\mu_5\text{-N})(\mu\text{-NH}_2)_{12}]$	$[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{tritox})]$ (tritox = ^t BuCO ⁻)	[26]
$[\{\text{Zr}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_5(\mu_5\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_4(\mu\text{-NH}_2)_4]$	$[\text{ZrCl}_2(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2] / \text{K}(\text{Na}) \text{NaNH}_2$	[27]
$\text{K}[\{\{\text{ZrCp}^*\}_3(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)_3\}_4(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_7]$	$[\text{ZrCl}_3\text{Cp}^*] / \text{KH} / \text{NH}_3$	[28]
$[\text{Ta}_5(\text{CH}_2^t\text{Bu})_{10}(\mu_3\text{-N})_3(\mu\text{-N})_2]$	$[\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3(\text{CH}^t\text{Bu})]$ o $[\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_3]$	[19]
$[\{\text{TaCp}^*\text{Me}\}_3(\mu\text{-N})_3]$	$[\text{TaCp}^*\text{Me}_4]$	[10]
$[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-N})]$	$[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ R = H, Me	[29]

Las especies aisladas presentan estructuras complicadas que incluyen, en muchos casos, asignaciones tentativas de grupos amido (NH₂), imido (NH) y nitruro (N) puente entre los centros metálicos, como se muestra en la figura 1.6 para algunos ejemplos de titanio y circonio.

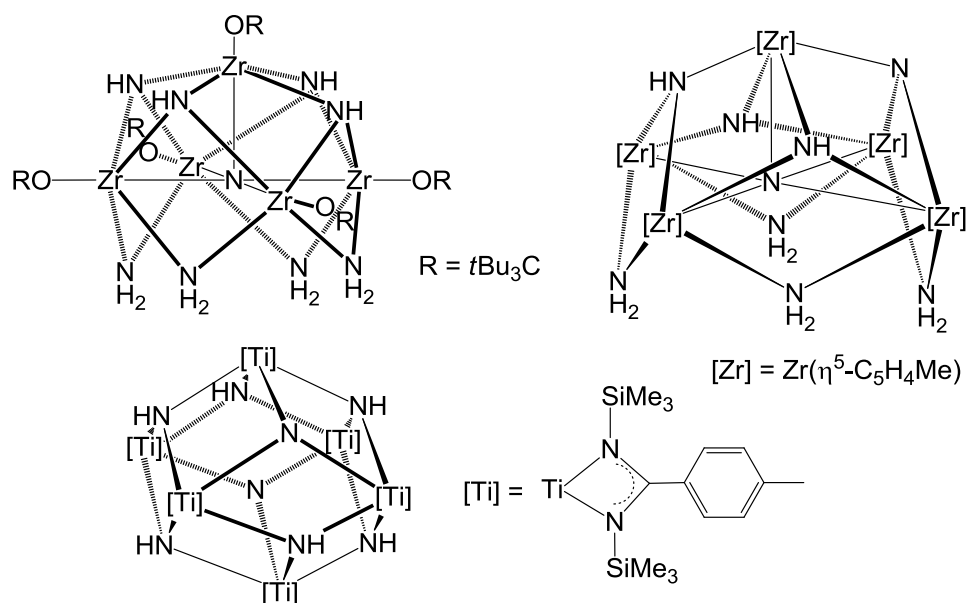
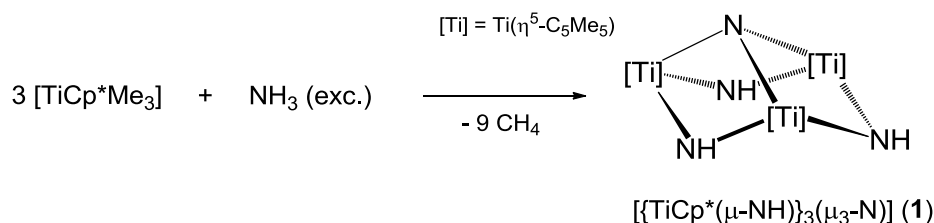


Figura 1.6. Complejos nitruro polinucleares de metales del grupo 4.

En este sentido, destaca la gran utilidad del ligando pentametilciclopentadienilo ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) para aislar y caracterizar sistemas nitruro moleculares. La presencia de dicho grupo es decisiva, ya que aporta a los complejos formados una gran estabilidad, debido a su carácter protector, y proporciona una mayor solubilidad en disolventes orgánicos y cristalinidad, ambos aspectos fundamentales para su adecuada caracterización estructural.

Así, H. W. Roesky y colaboradores realizaron el tratamiento de $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$ con amoníaco, lo que les permitió preparar el complejo trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**), esquema 1.2.^[24]



Esquema 1.2.

Si nos detenemos en la estructura molecular del complejo **1**, figura 1.7, podemos ver que consta de un anillo central “ $\text{Ti}_3(\text{NH})_3$ ”, donde los átomos de titanio definen un plano por encima del cual se encuentra el ligando nitruro ($\equiv\text{N}$), equidistante a cada metal, y por debajo los grupos imido NH en posición basal. Los ligandos Cp^*

están situados sobre los átomos de titanio, ligeramente inclinados hacia el nitrógeno apical.

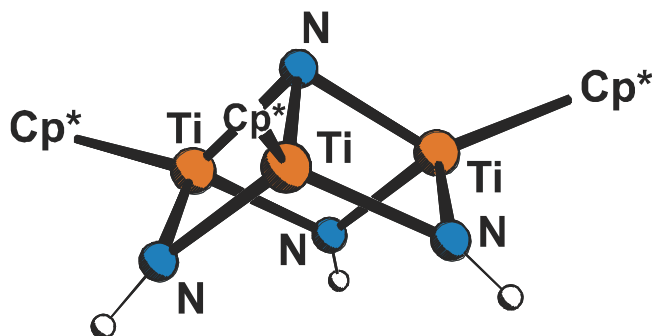
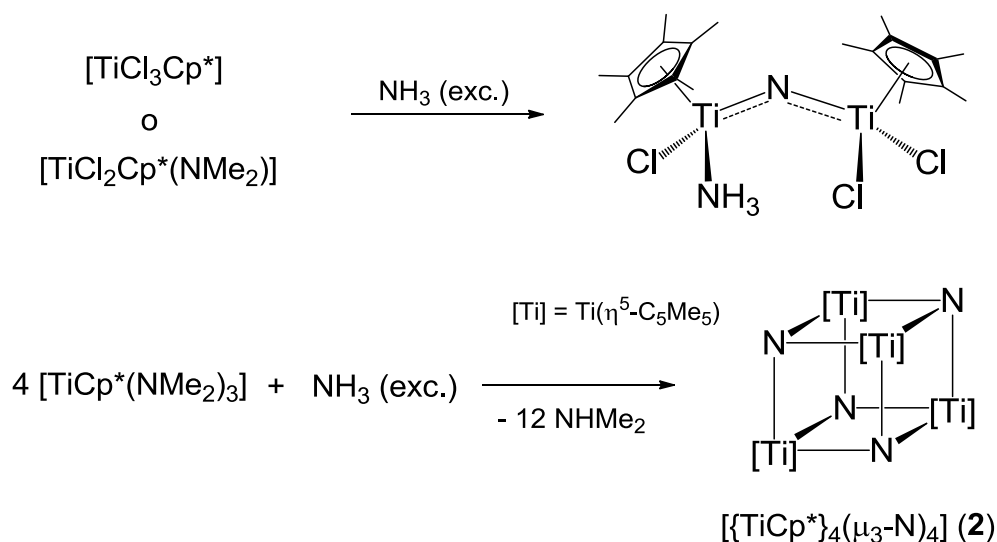


Figura 1.7. Estructura del complejo $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (1).

A la vista de este precedente y enmarcándolo en un amplio estudio de especies organometálicas del grupo 4 con ligandos pentametilciclopentadienilo, a mediados de los años 90 se iniciaron en nuestro grupo de investigación los primeros ensayos de amonólisis de derivados de titanio, que permitieron aislar diferentes complejos nitruro e imido polinucleares, esquema 1.3.^{[30],[31],[32]}



Esquema 1.3.

Resulta especialmente interesante la preparación del complejo tetranuclear $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (2) mediante el tratamiento con amoníaco del derivado amido de titanio $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$ a temperaturas entre 80 y 100 °C.^[31] En la estructura de dicho compuesto podemos observar un núcleo base Ti_4N_4 en forma de cubo casi perfecto, con los átomos de titanio y nitrógeno en vértices alternos, figura 1.8, y ángulos de

enlace N-Ti-N y Ti-N-Ti cercanos a 90 °C. El tetraedro formado por los cuatro átomos de titanio es ligeramente mayor que el correspondiente al de los nitrógenos.

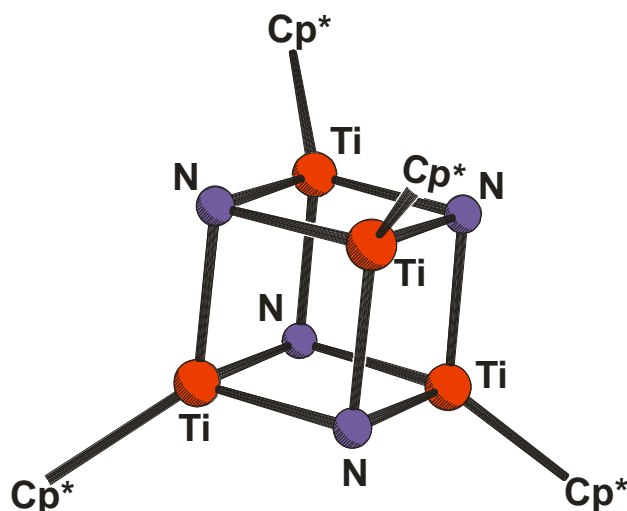
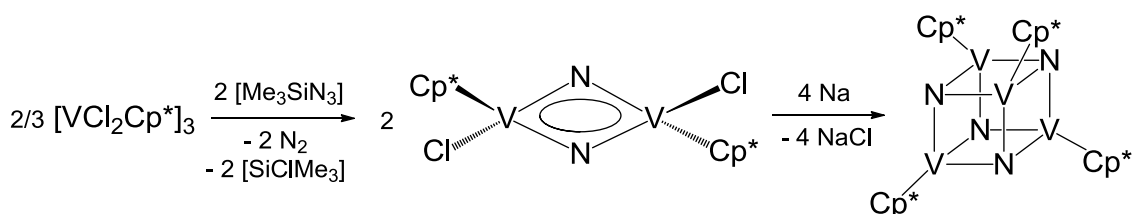


Figura 1.8. Estructura del complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**).

En el momento de publicar la estructura del azametalocubano **2**, ya se conocían numerosos sistemas que contenían unidades M_4X_4 , en los que M es un metal de transición y X un elemento de los grupos 16 o 17.^[33] Por el contrario, los ejemplos con elementos del grupo 15 no eran tan frecuentes.^[34] Además, todos los compuestos publicados que contenían la unidad central $M_4(\mu_3\text{-N})_4$ disponían de un sustituyente adicional sobre los átomos de nitrógeno, y por tanto eran derivados imido puente entre tres centros metálicos, $(\mu_3\text{-NR})$.^[35] En consecuencia, el compuesto **2** representó el primer complejo organometálico tipo cubo con puentes nitruro.

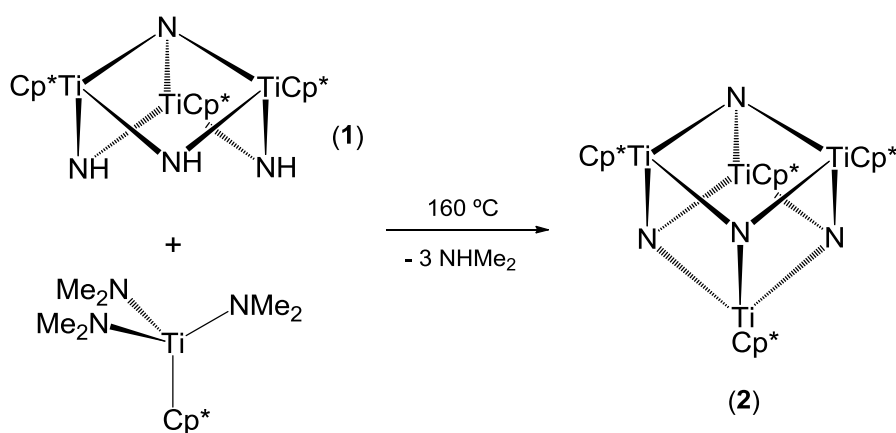
Curiosamente, poco después de que nuestro grupo de investigación sintetizara el azametalocubano **2**, Bottomley y colaboradores aislaron un compuesto análogo de vanadio, esquema 1.4, utilizando una vía de síntesis diferente.^[36]



Esquema 1.4.

Si se observa la disposición estructural del complejo trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**), figura 1.7, podemos advertir que presenta un esqueleto central Ti_3N_4

organizado de tal modo que la incorporación de un elemento adicional completaría una estructura tipo cubo, similar a la de **2**. En este sentido, la existencia de grupos imido NH, con un par de electrones sobre cada átomo de nitrógeno, permite que el sistema **1** pueda actuar como ácido de Brønsted o base de Lewis y de esta forma fijar otros centros metálicos. De hecho, el complejo **2** se puede obtener alternativamente por reacción de $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) con el amido de titanio $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$, lo que supone la incorporación del fragmento “TiCp*” al vértice vacante de la estructura del sistema trinuclear, esquema 1.5.^[37]



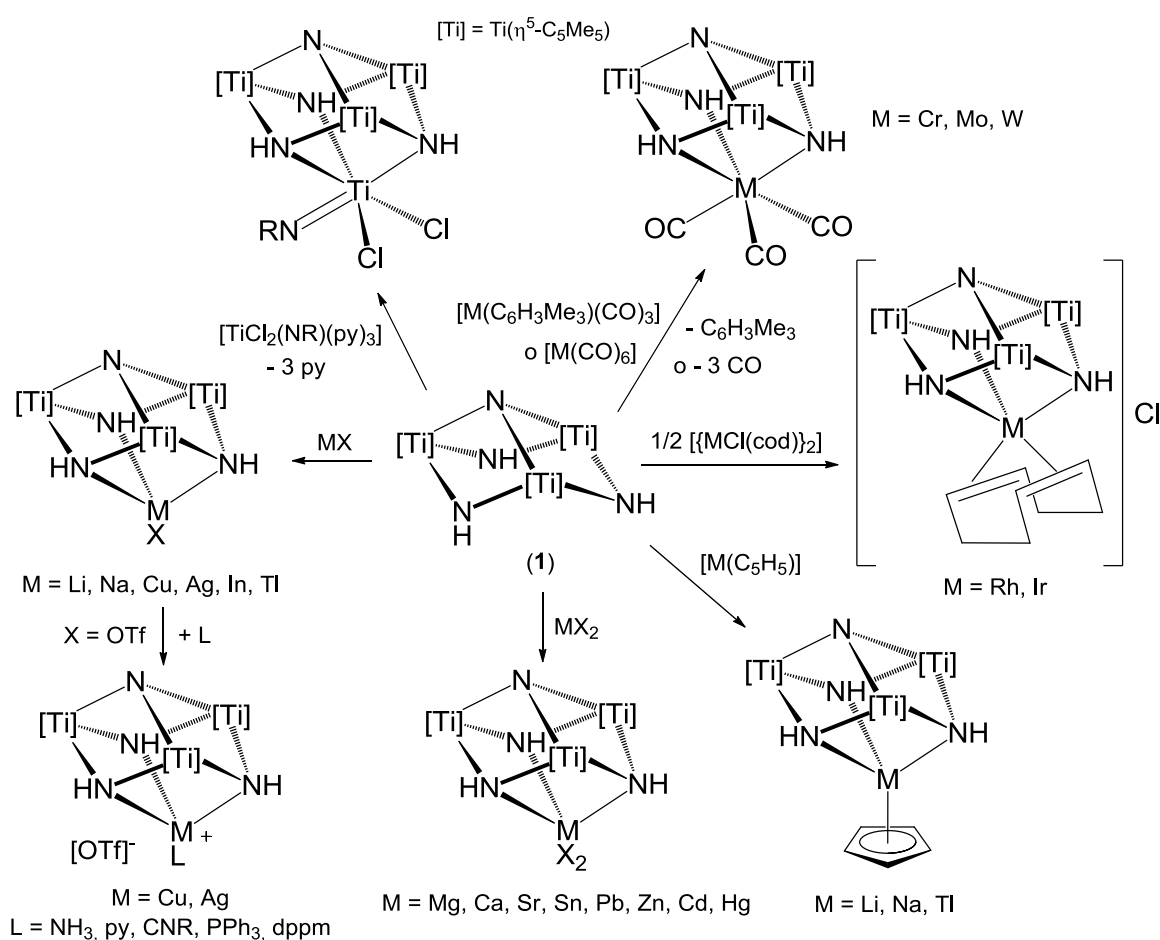
Esquema 1.5.

Este resultado inicial nos animó a intentar incorporar diferentes fragmentos inorgánicos al precubano $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**), y así establecer un procedimiento sistemático y útil para la formación de especies tetranucleares homo o heterometálicas con estructura tipo cubo. En este sentido, nos llamó la atención la similitud del azametalciclo $[\text{Ti}_3(\mu\text{-NH})_3]$ del complejo **1** con algunos ligandos orgánicos de uso común y que han permitido desarrollar una amplia química de coordinación en los últimos años. Se conocen numerosos complejos con ligandos cíclicos del tipo 1,3,5-triazaciclohexano^[38] o 1,4,7-triazaciclononano,^[39] o con sistemas neutros no cíclicos que suelen actuar de forma tridentada como los tris(pirazolil)alcanos,^[40] tris(pirazolil)silano^[40d,41] y los ligandos tris(piridilo).^[42]

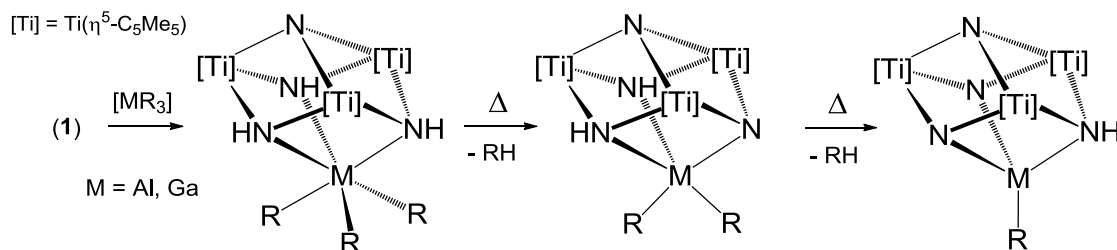
Partiendo de esta analogía, nuestro grupo de investigación ha demostrado la capacidad del complejo **1** para coordinarse a diferentes fragmentos inorgánicos y

organometálicos. De esta manera, se han sintetizado numerosos derivados tipo cubo $[MTi_3N_4]$ que denominamos genéricamente **azaheterometalocubanos de titanio**, y cuyos aspectos más interesantes se resumen a continuación.

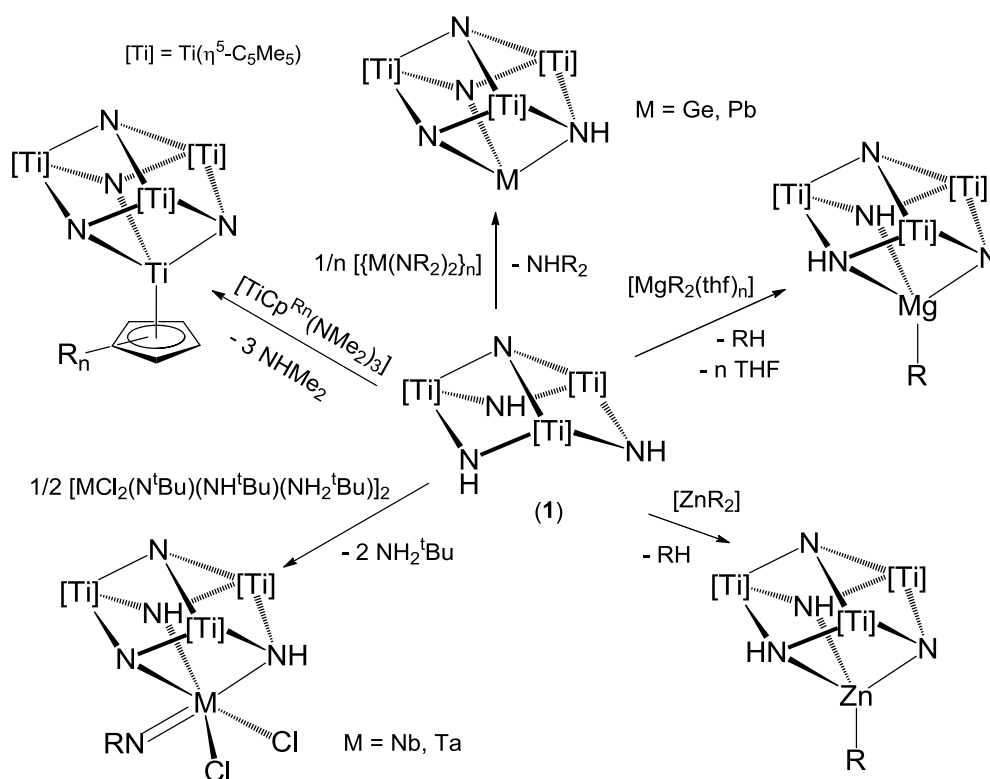
El complejo **1** actúa como ligando tridentado neutro, esquema 1.6, frente a metales de los grupos 4 (Ti),^[32] 6 (Cr, Mo, W)^[43] y 9 (Rh, Ir).^[44] También se ha observado que este compuesto es capaz de romper la estructura polimérica de ciclopentadienilos alcalinos,^[45] e incluso incorporar haluros metálicos de los grupos 1, 2, 11, 12, 13 y 14 para dar complejos moleculares.^{[46],[47],[48],[49],[50],[51]}



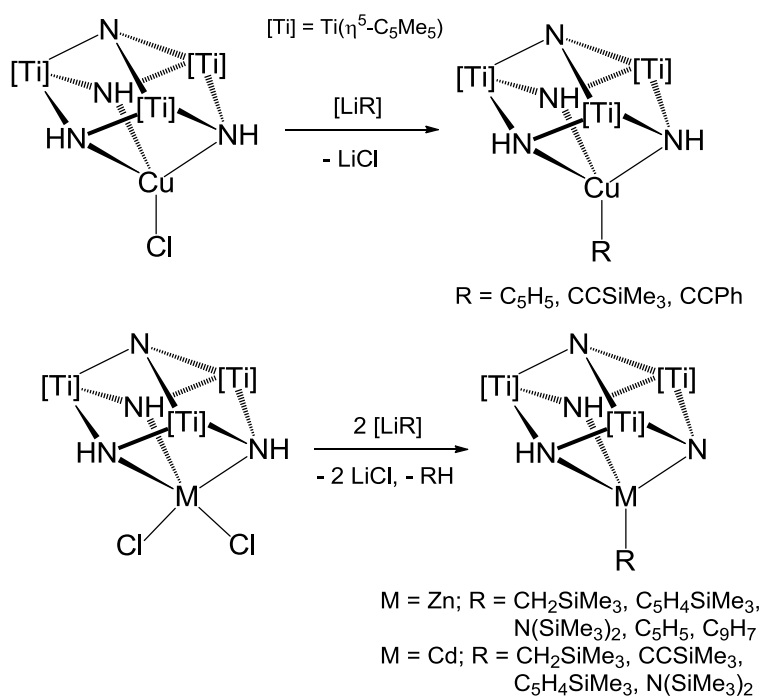
En los casos en que el metal incorporado contiene ligandos alquilo o amido, es posible la eliminación de alcano o amina por activación de uno, dos o los tres grupos NH del complejo **1**. Este comportamiento se ilustra perfectamente en la termólisis de los aductos con trialquilos de aluminio y galio que aparecen en el esquema 1.7.^[52]


Esquema 1.7.

El mismo comportamiento se observa en numerosas reacciones del complejo **1** frente a derivados de elementos de los grupos 4,^[37,53] 5,^[53] 13 y 14,^[54] así como de magnesio^[55] o cinc,^[47] esquema 1.8.

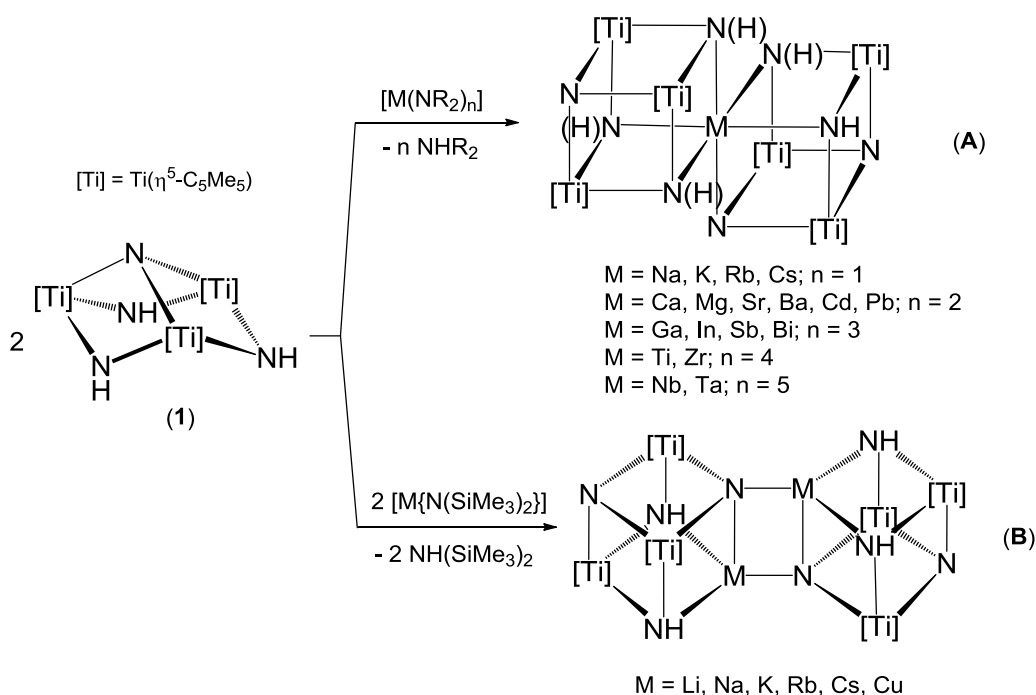

Esquema 1.8.

Otra estrategia que se ha utilizado para obtener complejos del metaloligando **1** y metales de los últimos grupos de transición con sustituyentes alquilo o amido, consiste en la reacción de metátesis entre aductos haluro y el derivado litiado apropiado, como se recoge en el esquema 1.9.^{[47,56],[57]}



Esquema 1.9.

Además de formar compuestos con estructura tipo cubo [MTi₃N₄], el ligando preorganizado **1** reacciona con amidos de distintos metales del bloque s,^[55,58] p^[54] o d^[32,53,57] para dar complejos tipo doble cubo de vértice compartido [MTi₆N₈] (**A**) o, en el caso de derivados alcalinos^[59] y cobre,^[47] se aíslan compuestos con estructura de doble cubo de arista unida [M₂Ti₆N₈] (**B**), esquema 1.10.



Esquema 1.10.

Aunque esta clase de derivados azaheterometalodiecubanos es más abundante, también conviene destacar algunos ejemplos en los que dos cubos $[MTi_3N_4]$ se unen a través de ligandos adicionales que actúan de puente entre ambos, como pueden ser grupos amido,^[60] alquinilo^[56] o fosfano,^[51] figura 1.9.

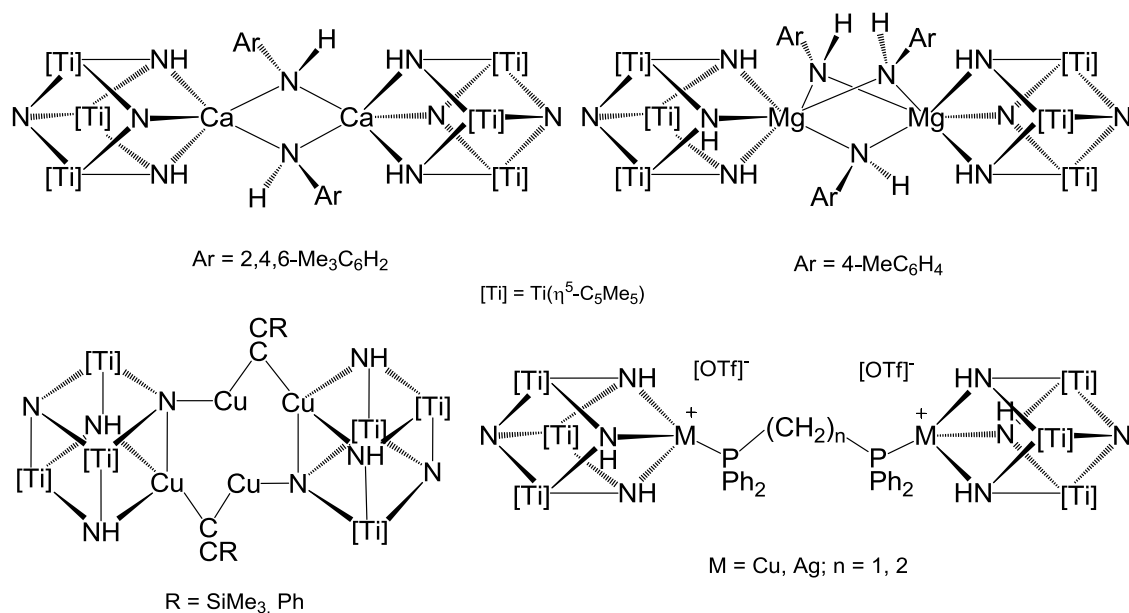
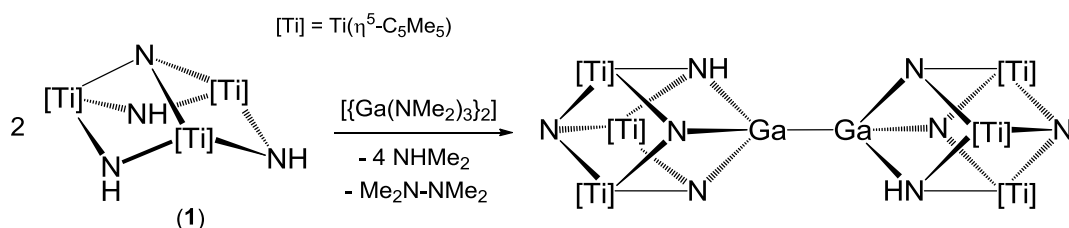


Figura 1.9.

Asimismo, la unión entre cubos puede producirse directamente mediante enlace metal-metal, como en el complejo de galio cuya formación se muestra en el esquema 1.11.^[54]



Esquema 1.11.

Una vez comentada la capacidad del complejo **1** para actuar como ligando tridentado y formar sistemas cerrados tipo cubo, en la figura 1.10 se recogen varios compuestos con estructuras abiertas en las que el derivado **1** utiliza los nitrógenos basales para coordinarse a distintos centros metálicos. Esta situación es menos frecuente, y se restringe a algunos complejos de silicio, germanio, estaño o cinc que mantienen su entorno tetraédrico,^[47,52,59] derivados de mercurio(II) que presentan

estructuras de cubo incompleto, donde el mercurio adquiere un entorno lineal,^[49,57] y sistemas con plata(I), donde además del entorno lineal, las interacciones metalofílicas condicionan las estructuras formadas.^{[48],[49]}

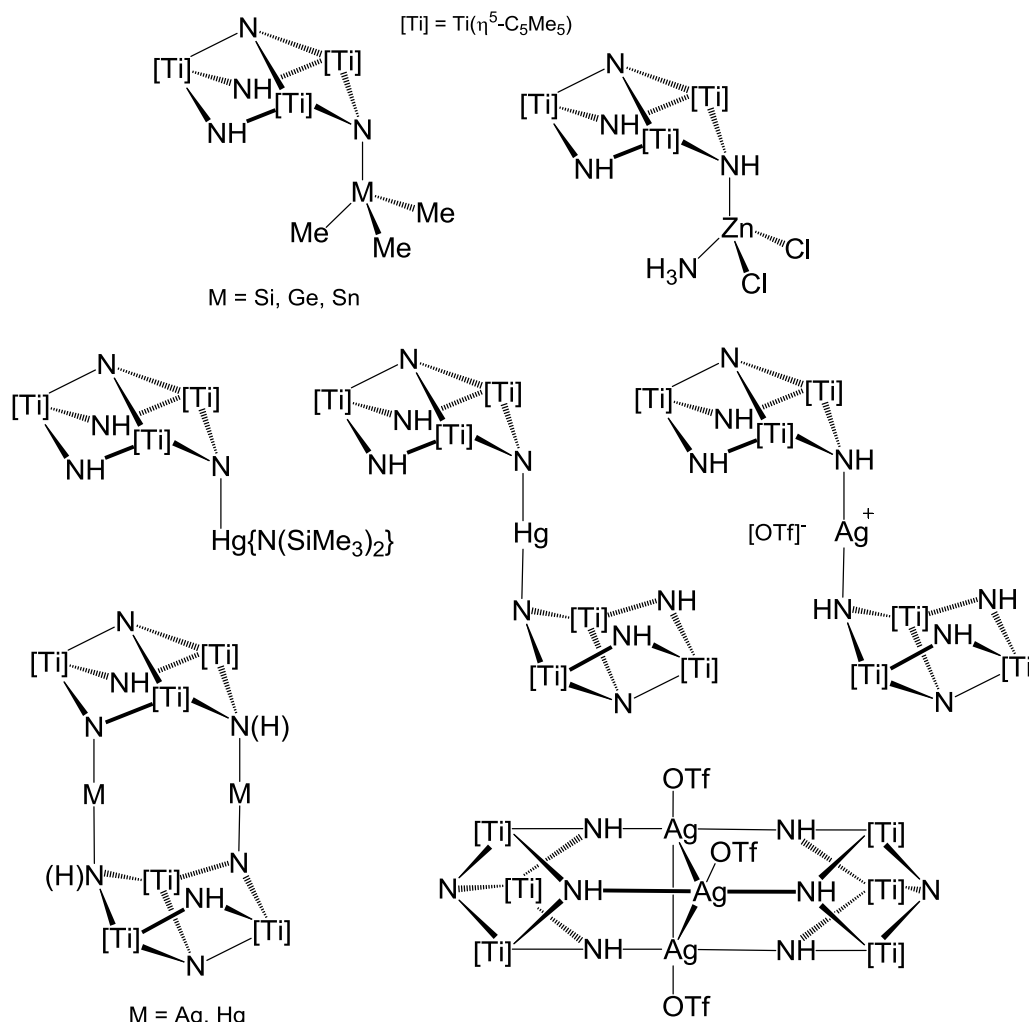


Figura 1.10.

A la vista del gran potencial del sistema organometálico **1** en la química de la coordinación y los excelentes resultados obtenidos en la incorporación de elementos metálicos, decidimos plantear como objetivo de esta tesis doctoral la ampliación de nuestro campo de actuación al grupo 3 y lantánidos, así como profundizar en las combinaciones del grupo 4. Además, nos propusimos también extender el estudio del comportamiento químico del complejo $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) mediante la funcionalización de sus grupos nitruro e imido con reactivos de tipo electrófilo.

En la presente Memoria, y de acuerdo con la distribución que se detalla a continuación, se describen los resultados de la investigación realizada.

En el **Capítulo 2** se describen los resultados logrados en las reacciones del ligando preorganizado **1** con diferentes combinaciones de los grupos 3, 4 y lantánidos. Debido a la extensión del mismo, el capítulo se ha dividido en 3 secciones: el **apartado 2.1** recoge la reactividad de **1** con combinaciones sencillas de dichos elementos; en el **apartado 2.2** se comenta la reactividad de los complejos heterocubanos que contienen haluros metálicos frente a ciclopentadienuros de elementos de los grupos principales; y el **apartado 2.3** incluye procesos de transferencia electrónica a algunos de los azaheterometalocubanos preparados en los apartados anteriores.

A continuación, en el **Capítulo 3** se detallan los resultados obtenidos en la reacción de los complejos **1** y **2** con diversas proporciones de reactivos electrófilos, como ácido trifluorometanosulfónico o trifluorometanosulfonato de metilo y trimetilsililo. De manera similar al capítulo anterior, este se ha dividido en dos secciones: en el **apartado 3.1** se recogen las reacciones llevadas a cabo en proporción 1:1 con respecto al reactivo electrófilo; mientras que en el **apartado 3.2** aparecen los compuestos que se obtienen al utilizar relaciones estequiométricas superiores.

La descripción de las preparaciones, así como las condiciones generales del trabajo experimental y las técnicas de identificación estructural y de análisis se recogen en el **Capítulo 4** (Parte Experimental).

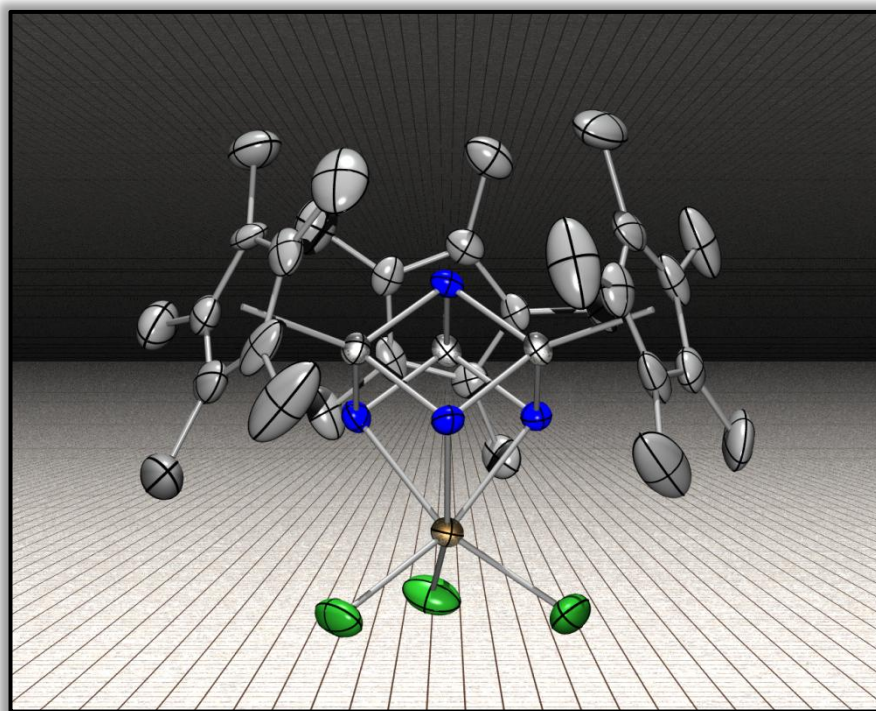
Posteriormente, destacamos a modo de **Conclusiones** los resultados más relevantes de este trabajo y, en el siguiente apartado, se presenta un breve resumen de la Memoria en inglés (**Summary**).

Finalmente, se incluye una lista con las referencias bibliográficas citadas en los capítulos anteriores y, por último, adjuntamos un pequeño apéndice con algunos de los espectros de RMN e infrarrojo más significativos.

CAPÍTULO 2

Azaheterometalocubanos de titanio con metales de los grupos

3, 4 y lantánidos



El complejo $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) presenta tres grupos imido NH en la base y puede actuar como ligando neutro, generalmente tridentado, coordinándose de manera facial a diversos centros metálicos, como se ha puesto de manifiesto con los antecedentes resaltados en el Capítulo 1. Este comportamiento es similar al de otros ligandos orgánicos que disponen de tres átomos de nitrógeno para unirse a un metal, como los que se representan en la figura 2.1.

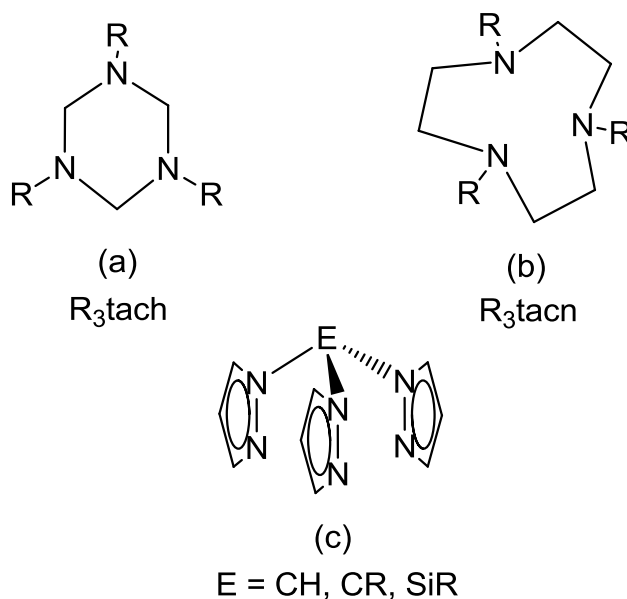


Figura 2.1. Ejemplos de ligandos tridentados neutros.

Cuando se coordinan de esta manera, los sistemas triaza actúan como ligandos dadores de 6 electrones y ocupan tres posiciones de coordinación. Dichas características recuerdan claramente a las de los grupos ciclopentadienilo, aunque las propiedades estéricas y electrónicas de los triaza son muy diferentes y permiten estabilizar productos intermedios u observar comportamientos distintos a los que se dan con derivados ciclopentadienilo análogos. En particular, resulta muy importante la mayor flexibilidad en la coordinación de algunos de estos ligandos en comparación con la planaridad del anillo ciclopentadienilo.

Desde el punto de vista electrónico, el complejo **1** puede actuar como base de Lewis a través de los átomos de nitrógeno, especialmente los grupos imido $\mu\text{-NH}$. Además, gracias a estudios teóricos DFT realizados sobre algunos de los complejos

azaheterometalocubanos de titanio con metales en bajo estado de oxidación [M = Cr⁰, Mo⁰, W⁰, Rh^I, Ir^I], podemos proponer la existencia de una estabilización adicional por la retrodonación de estos metales al sistema Ti₃, mediante interacciones M→Ti^{IV}.^[43-44] Tal situación se pone de manifiesto claramente en el diagrama de interacción de orbitales para el compuesto [(CO)₃Mo{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp₃(μ₃-N)}], figura 2.2, y hace que el complejo trinuclear **1** sea más parecido al ligando ciclopentadienilo, ya que ambos pueden actuar como dadores y aceptores de densidad electrónica.

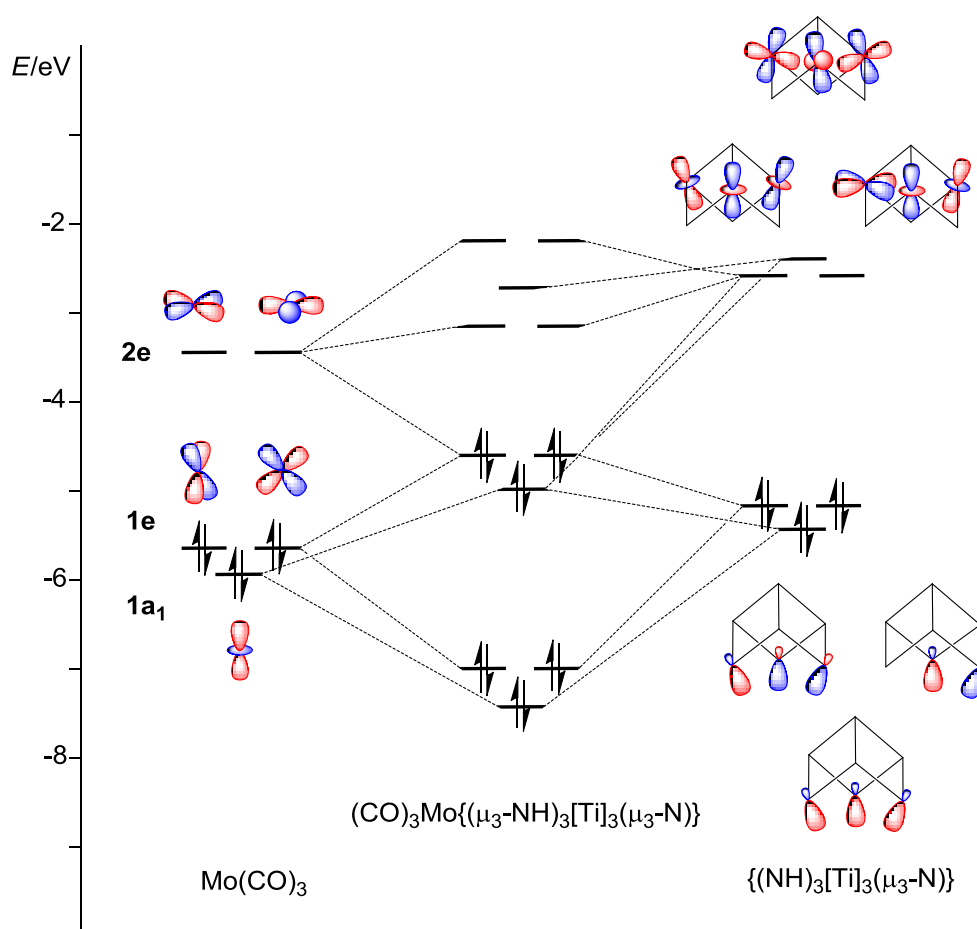


Figura 2.2. Diagrama de interacción de orbitales para el complejo [(CO)₃Mo{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp₃(μ₃-N)}]. [Ti] = TiCp.

Desde el punto de vista estructural, resulta muy interesante comparar el complejo [$\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})$] (**1**) con los ligandos orgánicos 1,3,5-triazaciclohexano (*tach*), que están constituidos por un sistema cíclico de seis átomos, en una conformación de “silla”, que recuerda a la disposición de la unidad [Ti₃(NH)₃] del metaloligando **1**. Sin embargo, el 1,4,7-triazaciclononano (*tacn*) tiene menor rigidez en

el anillo y favorece situaciones de coordinación más parecidas a la del compuesto **1**. Estas características se ilustran adecuadamente en los complejos imido de titanio $[\text{TiCl}_2(\text{NR})(\text{L})]$ representados en la figura 2.3.

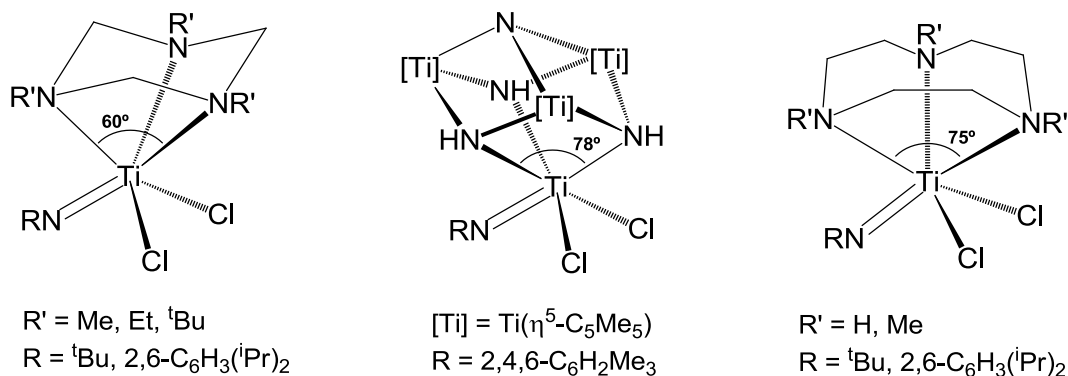


Figura 2.3.

Los derivados de titanio(IV) con el ligando *tach* tienen los tres átomos de nitrógeno muy cercanos, lo que obliga a que los ángulos N-M-N tomen valores más cerrados ($\sim 60^\circ$)^[61] que con el triazaciclononano ($\sim 75^\circ$).^[62] De forma análoga, el compuesto $[\text{Cl}_2(\text{ArN})\text{Ti}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-N})\}]$ de la figura 2.3,^[32] presenta al sistema preorganizado **1** como ligando neutro, y exhibe ángulos N-M-N de $\sim 78^\circ$, en una situación más similar a la del complejo con 1,4,7-triazaciclononano.

En este sentido, los ligandos tris(pirazolil)metano (Tpm) y los análogos monoaniónicos tris(pirazolil)boratos (Tp)^[63] son mucho más flexibles y se coordinan a los centros metálicos con ángulos similares o algo más abiertos que en nuestro sistema, como se puede ver en la figura 2.4 para los derivados imido $[\text{TiCl}_2(\text{NR})\text{Tpm}]$,^[64] $[\text{VCl}_2(\text{NR})\text{Tp}]$ ^[65] y $[\text{TaCl}_2(\text{NR})\text{Tp}]$.^[66]

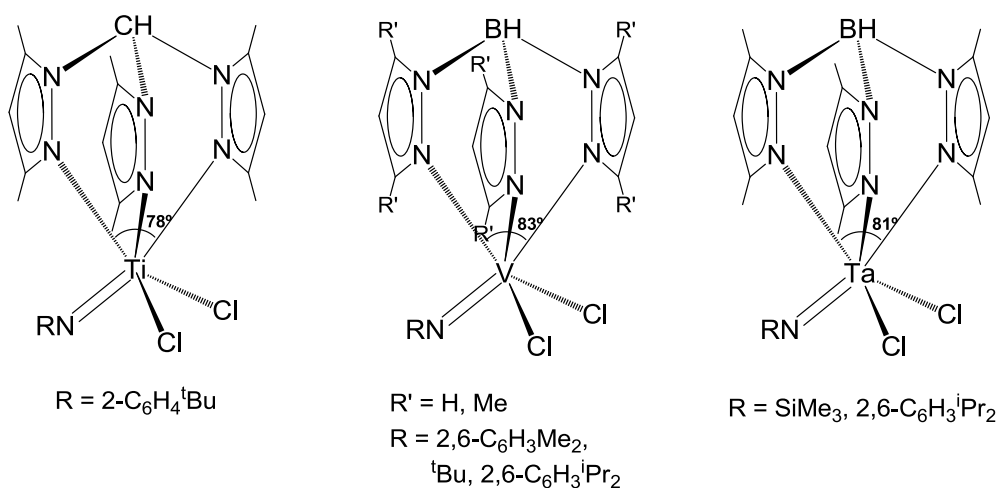


Figura 2.4.

Teniendo en cuenta las analogías que se acaban de comentar, se realizó una revisión bibliográfica sobre combinaciones de los elementos del grupo 3 y lantánidos con ligandos tridentados N-dadores. En los últimos años ha aumentado el interés por este tipo de complejos, como alternativa a los compuestos ciclopentadienilo, que tradicionalmente habían dominado la química de estos elementos.^[67]

Si nos centramos en la química llevada a cabo con los ligandos 1,3,5-triazaciclohexano, nos daremos cuenta de que no existen demasiados ejemplos de combinaciones con estos metales. Se conocen algunos aductos sencillos con elementos del grupo 3 como escandio e itrio, preparados en el grupo de Mountford,^[39e] y que se recogen en la figura 2.5.

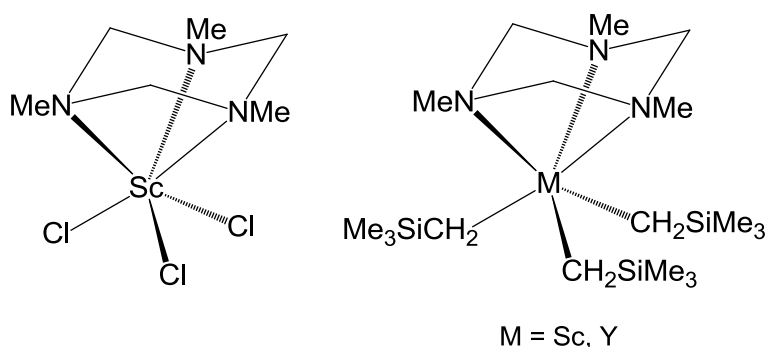


Figura 2.5.

Sin embargo, si se aumenta el radio iónico del metal utilizado, este necesita expandir su índice de coordinación para formar compuestos estables. Dicho efecto se observa claramente al hacer las reacciones entre $[\text{Pr}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3]$ y diversos

triazaciclohexanos, en las que se obtienen complejos con dos unidades de estos ligandos o asociaciones con puentes de triflato, para alcanzar índices de coordinación de 8 y 9 respectivamente, figura 2.6.^[38e]

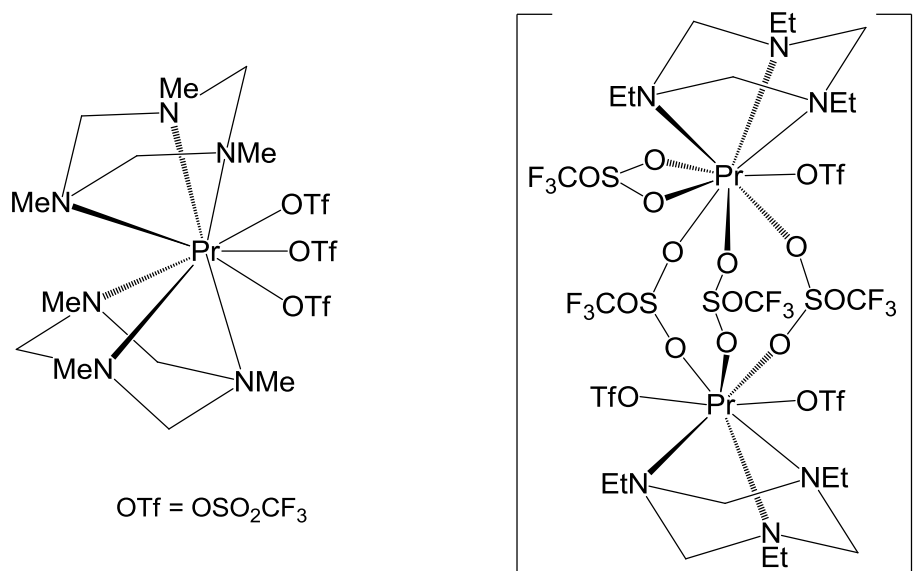


Figura 2.6.

Más recientemente, se ha sintetizado de forma inesperada un compuesto que incluye un ligando triazaciclohexano funcionalizado con un brazo amido, que estabiliza un fragmento bisciclopentadienilnitro(III), como se muestra en la figura 2.7.^[68]

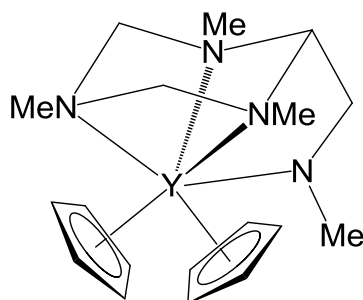
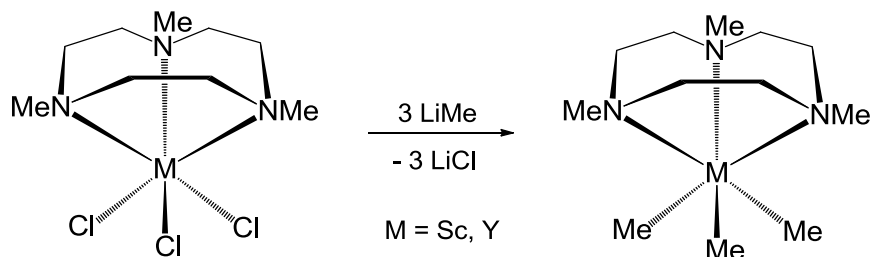


Figura 2.7.

Los complejos con ligandos tipo 1,4,7-triazaciclononano son más numerosos, hecho que podría estar relacionado con la menor rigidez y mayor ángulo N-M-N que caracterizan a estos compuestos. Los primeros derivados con este ligando y metales del grupo 3 fueron preparados por Bercaw y colaboradores,^[39b] y consistían en aductos con los tricloruros de escandio e itrio, que además pudieron ser alquilados a través de

una reacción de metátesis con metillitio, esquema 2.1. Sorprendentemente, esta metodología no fue adecuada para introducir ligandos ciclopentadienilo.



Esquema 2.1.

Una ruta sintética que ha permitido acceder a un mayor número de derivados alquilo de estos metales consiste en partir de los aductos $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ y tratarlos directamente con el ligando triaza orgánico. Así, se consiguieron sintetizar compuestos como los que se representan en la figura 2.8.^[39e,69]

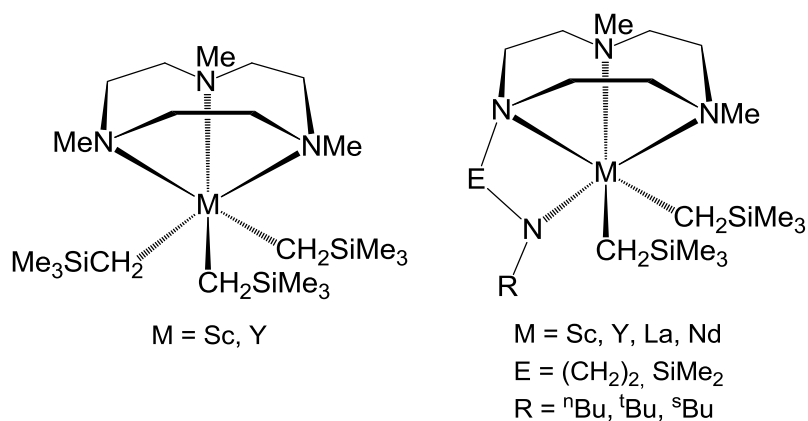
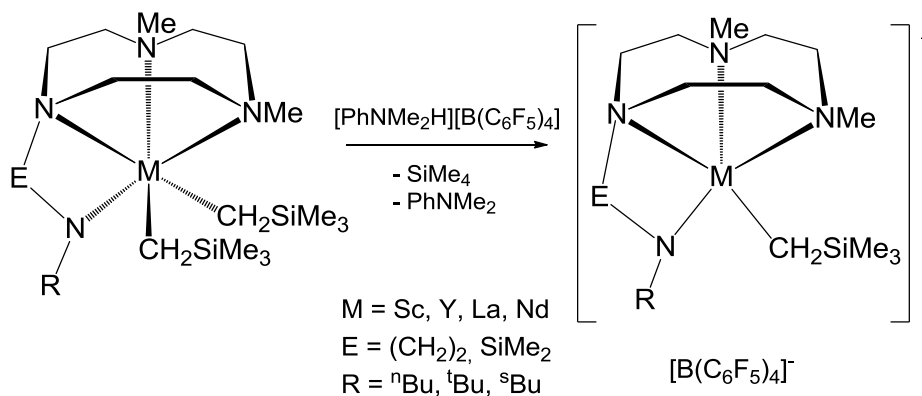


Figura 2.8.

Además de sintetizar estos complejos, los autores evaluaron la actividad de los mismos en procesos de polimerización de olefinas. Mientras que el aducto $[\text{Sc}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{Me}_3]$ no demostró ser un buen catalizador para la polimerización de 1-penteno,^[39b] su análogo $[\text{Sc}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ exhibe una alta actividad en la formación de polietileno, comparable a la de los mejores catalizadores basados en metallocenos de escandio.^[69a]

Dichas transformaciones se inician con la abstracción de uno de los grupos R mediante la adición del ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, generando así el complejo catiónico que promueve la reacción catalítica. De forma similar, los derivados con el ligando

tacn-amido se probaron, con muy buenos resultados, en reacciones de polimerización de etileno^[69c,69f] o dimerización de fenilacetileno,^[69d] en procesos que se inician con la formación de los compuestos catiónicos representados en el esquema 2.2.



Esquema 2.2.

Por otra parte, uno de los sistemas tridentados más utilizados actualmente en química de la coordinación consiste en ligandos basados en tres anillos pirazol. De entre ellos, destacan los derivados aniónicos tris(pirazolil)borato (Tp), preparados por primera vez en 1966 por Trofimenko,^[70] y que han dado lugar a una de las familias de compuestos de coordinación más estudiadas en Química Inorgánica.^[63] El número de combinaciones de estos ligandos con elementos del grupo 3 y lantánidos ha ido creciendo, especialmente en los últimos años, debido al interés de dichos complejos como catalizadores en polimerización de olefinas, análogos a los clásicos derivados metalloceno.

En la figura 2.9 se resumen los principales tipos de compuestos del grupo 3 y lantánidos que contienen ligandos tris(pirazolil)borato.^[71] Las estructuras dependen en gran medida del tamaño del catión utilizado y de los sustituyentes en las posiciones 3 y 5 de los anillos pirazol. Como se puede ver, existe una analogía evidente entre el ligando Tp y el anión ciclopentadienuro, ya que, como destacamos al inicio de esta introducción, ambos son isolobales cuando se unen de forma tridentada a un centro metálico. Por tanto, al igual que se conocen complejos de estequiometría $[\text{LnCp}_3]$, $[\text{LnCp}_2\text{X}]$ y $[\text{LnCpX}_2]$, existen los derivados $[\text{LnTp}_3]$, $[\text{LnTp}_2\text{X}]$ y $[\text{LnTpX}_2]$.

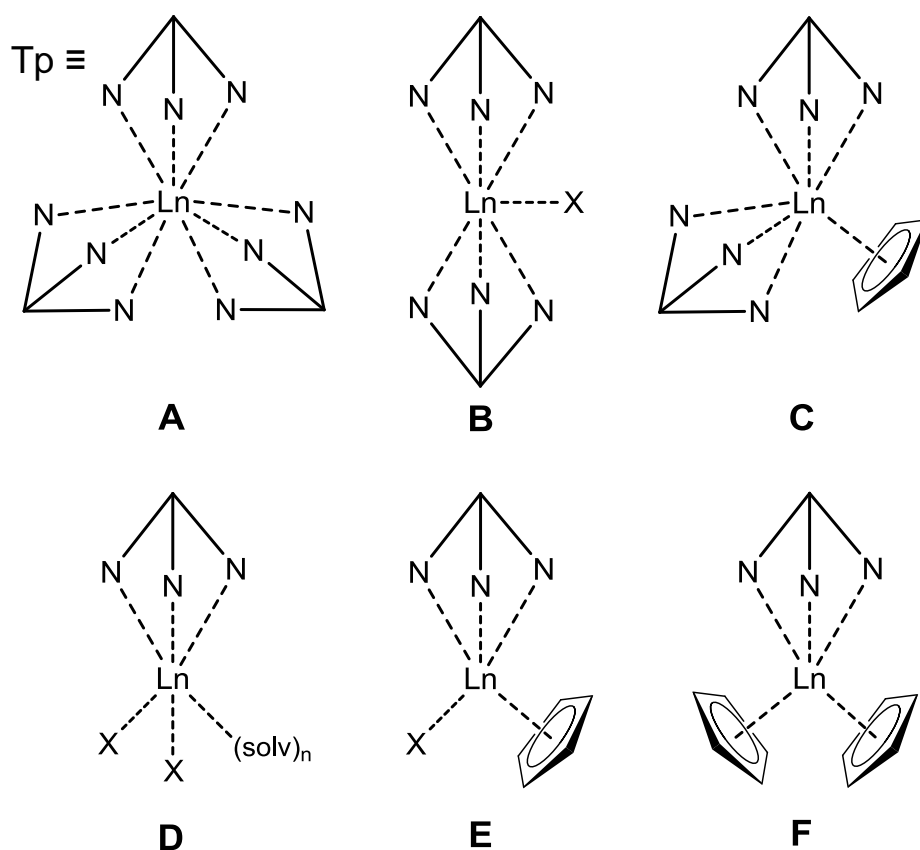


Figura 2.9.

Los derivados del tipo **A**, con tres ligandos tris(pirazolil)borato, fueron las primeras combinaciones que se prepararon con estos metales.^[72] En un primer momento se propuso, gracias a las diferencias en la vibración de tensión de enlace B-H en espectrofotometría infrarroja, la existencia de dos tipos de compuestos, que presumiblemente tendrían estructuras diferentes. Esta suposición se pudo confirmar con la determinación de la estructura molecular, mediante difracción de rayos-X, de los complejos $[\text{YbTp}_3]$ ^[73] y $[\text{MTp}_3]$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}$).^[74] Así, se comprobó que el índice de coordinación de estos compuestos se adapta al tamaño del metal utilizado. Desde lantano hasta disprosio, los centros metálicos presentan un índice de coordinación 9, mientras que el resto de elementos se quedan en 8, figura 2.10.

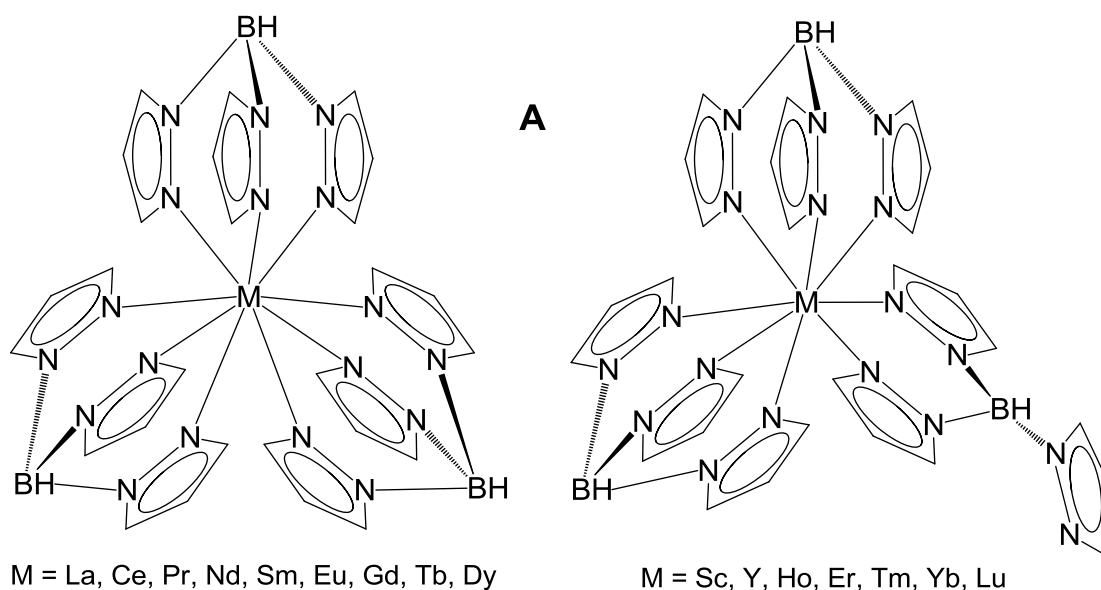


Figura 2.10.

Aunque ya en 1976 se describiera la síntesis del derivado $[\text{ErCl}(\text{Tp})_2(\text{thf})]$,^[72] la preparación de compuestos con estequiometría $[\text{LnTp}_2\text{X}]$ (tipo **B**) no resulta sencilla, ya que es frecuente encontrar problemas de redistribución de ligandos,^[72,75] que a menudo se superan gracias a la utilización de ligandos X bidentados.^[76] A pesar de las dificultades, se conocen complejos de fórmula $[\text{MCl}(\text{Tp})_2(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$)^[76a] y $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{BPh}_4$).^[77] En estos últimos, cuando el sustituyente X es yoduro o tetrafenilborato, los compuestos resultantes presentan una estructura iónica, figura 2.11, debido al mayor volumen estérico de dichos aniones.

También se ha preparado toda una familia de complejos de esta estequiometría cambiando el grupo X por trifluorometanosulfonato, $[\text{M}(\text{OTf})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$.^[75,78] Una vez más, el tamaño del metal es decisivo a la hora de establecer la disposición estructural que adoptan. Así, los elementos más grandes (La, Ce, Pr, Nd) forman derivados neutros con índice de coordinación 7, mientras que a medida que el tamaño del catión disminuye (Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb), el grupo triflato se sitúa fuera de la esfera de coordinación de los metales y forman el compuesto iónico, figura 2.11.

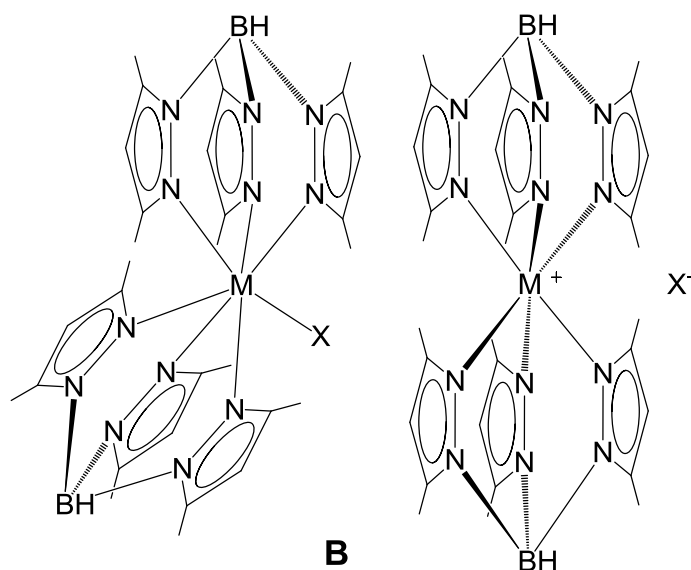
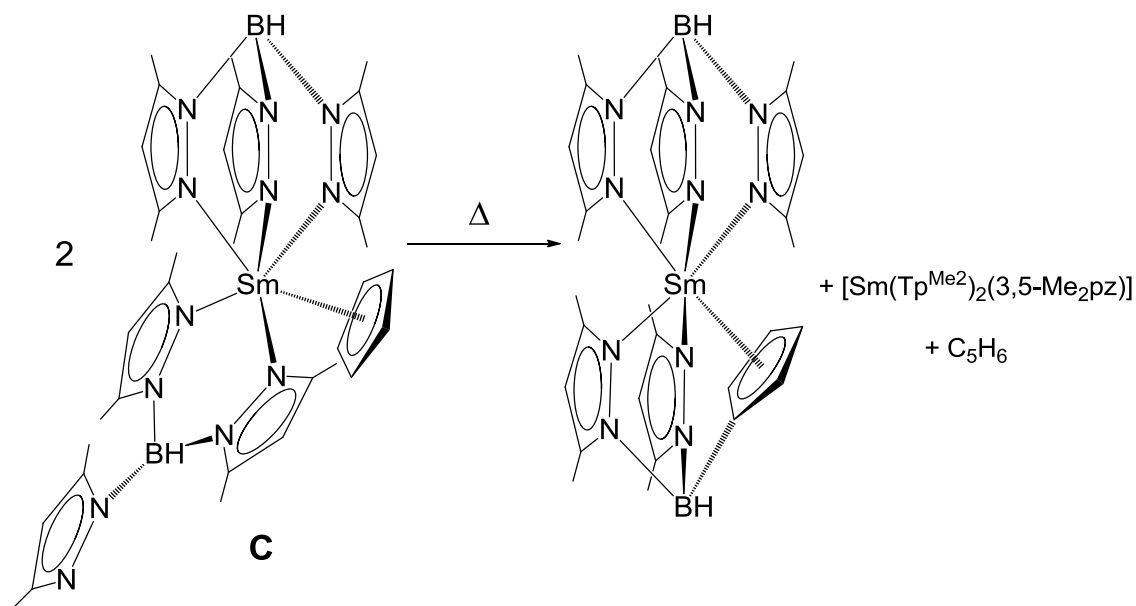


Figura 2.11.

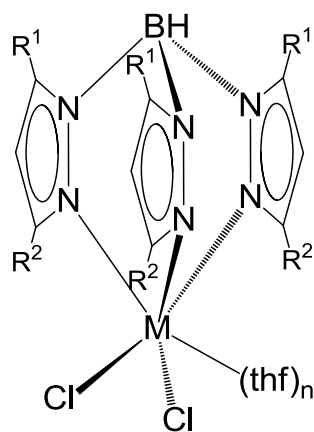
La alquilación, mediante metátesis, de este tipo de derivados no se ha conseguido, ya que es frecuente observar en su lugar procesos de reducción del metal o redistribución de ligandos. Sin embargo, Takats y colaboradores consiguieron preparar una familia de compuestos de fórmula $[\text{SmR}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ ($\text{R} = \text{OPh}, \text{CCPh}, \text{Cp}, \text{OC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3, \text{NPh}_2, 3,5\text{-Me}_2\text{pz}$) utilizando un procedimiento alternativo.^[79] Dicho proceso consiste en añadir a $[\text{SmCl}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ un equivalente del HR correspondiente y otro de $\text{KC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$, para finalmente obtener el producto de interés, además de KCl y el subproducto orgánico $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

El complejo ciclopentadienilo $[\text{SmCp}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ ya se había sintetizado anteriormente, a través de la oxidación del derivado de samario(II) $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ con ciclopentadienuro de talio.^[80] En el producto final, uno de los ligandos tris(pirazolil)borato se encuentra coordinado de manera κ^2 , dejando uno de los anillos pirazol libre, esquema 2.3. Aun así, lo más llamativo es que cuando se calienta una disolución de dicho compuesto, sufre una transformación inesperada y no totalmente aclarada, esquema 2.3, para generar un derivado con el ligando mixto $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2(\text{C}_5\text{H}_4)$ unido a samario.



Esquema 2.3.

Si pasamos a los complejos de tipo $[\text{LnTpX}_2]$, etiquetados como **D** en la figura 2.9, se encuentra que también son difíciles de preparar con una pureza adecuada, debido a problemas de redistribución de ligandos. Prácticamente todos los derivados haluro sintetizados se obtienen con moléculas de disolvente coordinado, que suele ser tetrahidrofurano, figura 2.12, y cuyo número depende del tamaño del metal y de los sustituyentes de la posición 3 del anillo pirazol. Así, se conocen $[\text{ScCl}_2\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{thf})]$ y $[\text{ScCl}_2\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}]$,^[81] $[\text{YTp}^{\text{R}^1,\text{R}^2}(\text{thf})\text{X}_2]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Cl}$),^[82] $[\text{ErCl}_2\text{Tp}(\text{thf})_{1.5}]$ ^[72] y $[\text{YbCl}_2\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{thf})]$.^[83]



$\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$

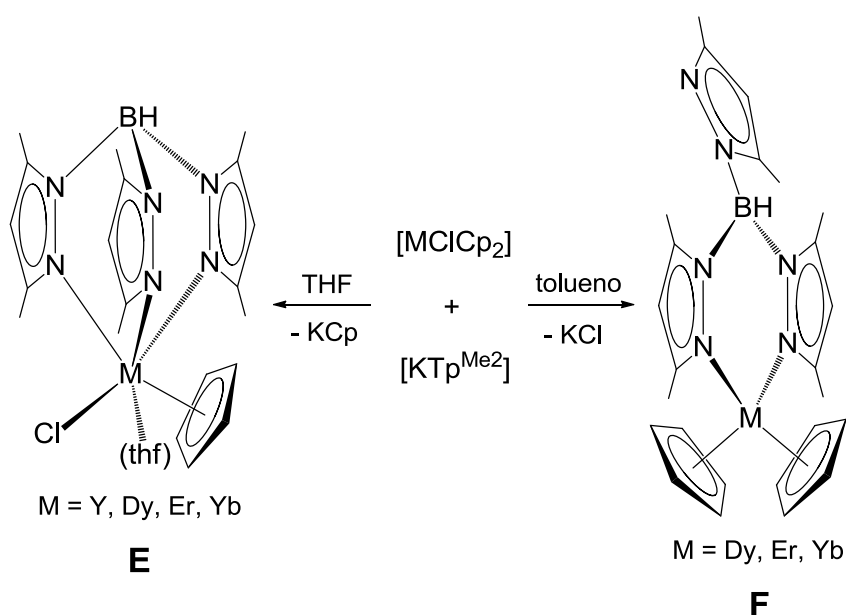
D

Figura 2.12.

En la mayoría de los casos, los intentos de alquilar estos complejos no son positivos y vuelven a aparecer problemas de redistribución de ligandos. El único compuesto que demostró ser válido para estas reacciones de metátesis fue $[YCl_2Tp^{Me_2}(thf)]$, que tras el tratamiento con dos equivalentes del litiado adecuado genera los derivados $[YR_2Tp^{Me_2}(thf)]$ ($R = Ph, CH_2SiMe_3$).^[82a]

El resto de sistemas con grupos alquilo descritos en la bibliografía se obtuvieron a partir de la reacción de los complejos $[M(CH_2SiMe_3)_3(thf)_n]$ o $[Lu(GaMe_4)_3]$ con el correspondiente $Tp^{R_2}H$. De esta forma se han podido aislar los derivados $[Sc(CH_2SiMe_3)_2Tp^{Me_2}(thf)]$ y $[Sc(CH_2SiMe_3)_2Tp^{tBu,Me}]$,^[81] $[LuMe_2Tp^{tBu,Me}]$,^[84] $[M(CH_2SiMe_3)_2Tp^{Me_2}(thf)]$ ($M = Y, Nd, Sm, Yb, Lu$) y $[M(CH_2SiMe_3)_2Tp^{tBu,Me}]$ ($M = Y, Yb, Lu$).^[85]

Por último, los compuestos del tipo **E** y **F** de la figura 2.9 se sintetizaron, curiosamente, en base a la misma reacción. Así, el tratamiento de la sal de potasio del ligando tris(pirazolil)borato $[KTp^{Me_2}]$ con un equivalente del derivado bisciclopentadienilo $[MCp_2]$ ($M = Dy, Er, Yb$) en tolueno conduce a la formación de los sistemas $[MCp_2Tp^{Me_2}]$, cuyas estructuras se pudieron determinar adecuadamente por difracción de rayos-X, esquema 2.4.^[86]



Esquema 2.4.

Sin embargo, si se cambia el disolvente en el cual se lleva a cabo la reacción por tetrahidrofurano, en lugar de producirse KCl, se elimina $[K(C_5H_5)]$ y se aíslan los complejos $[MCpTp^{Me_2}(thf)]$ ($M = Y, Dy, Er, Yb$), esquema 2.4.^[86]

Los ligandos tris(pirazolil)metano (Tpm) son los análogos neutros de los tris(pirazolil)borato y formalmente se derivan de estos al remplazar la unidad aniónica apical de boro $[BH]^-$ por el grupo isoelectrónico CR. A pesar de la gran similitud entre ambos, los complejos formados por los ligandos tris(pirazolil)metano se han estudiado en menor medida. Aun así, en las últimas décadas su uso se ha extendido y actualmente se conocen ejemplos de su coordinación a una gran variedad de centros metálicos.^[40a,40c,d]

En la figura 2.13 se muestran una serie de compuestos que incluyen ligandos Tpm y metales del grupo 3 y lantánidos. Los aductos tris(triflato)^[87] y tris(arilóxido)^[69a,87] se pudieron preparar sin problema mediante el tratamiento de los derivados tricloruro^[39e,69a,87] con 3 equivalentes de las sales de sodio correspondientes.^[87]

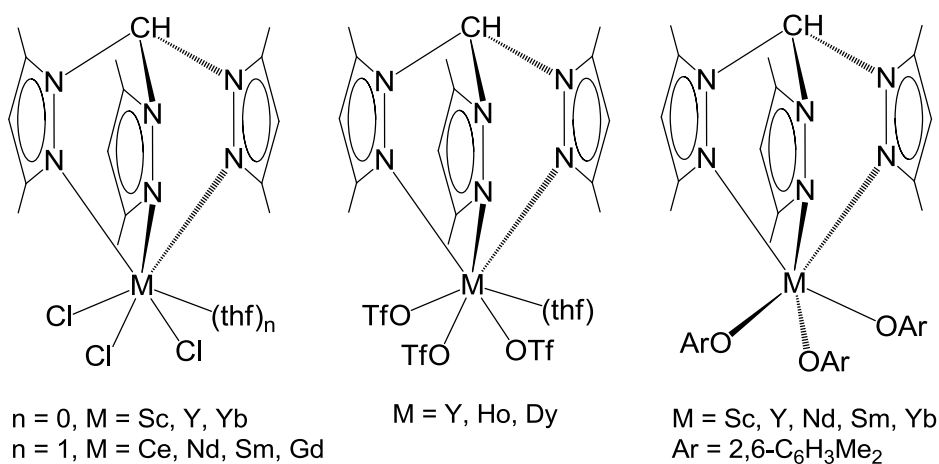
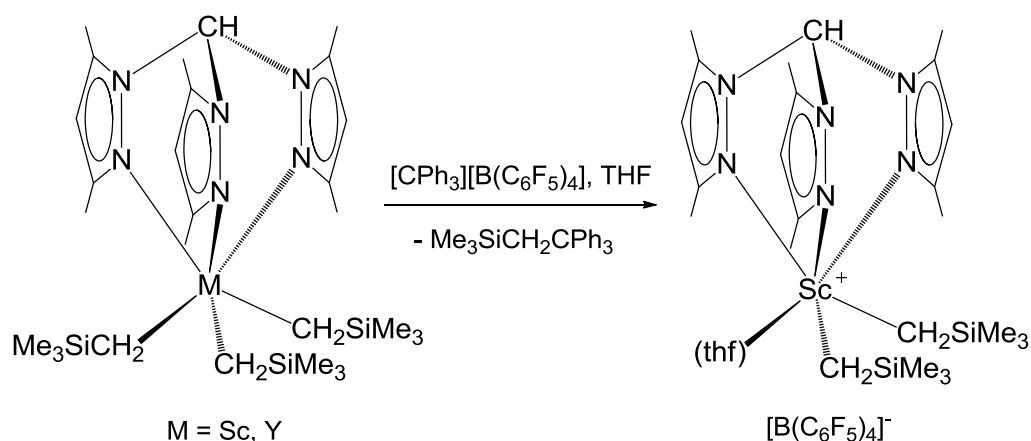


Figura 2.13.

Por su parte, la reacción entre tris(3,5-dimetilpirazolil)metano y los trialquilos de escandio e itrio $[M(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ progresa con el desplazamiento de las moléculas de tetrahidrofurano por parte del ligando tridentado y la consecuente formación de los complejos de partida recogidos en el esquema 2.5.^[39e,69a]



Esquema 2.5.

Además, el derivado neutro de escandio se hizo reaccionar con la sal de tritilo $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, para abstraer uno de los grupos alquilo y generar así el complejo catiónico que aparece en el esquema 2.5. Al igual que se comentó con anterioridad para el derivado con el ligando triazaciclono-nano $[\text{Sc}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$, dicho compuesto catiónico dio buenos resultados como catalizador en la polimerización de etileno.^[69a]

Otro ligando análogo a los ya descritos Tp y Tpm es el tris(pirazolil)metilsilano, que fue sintetizado por primera vez en 1995.^[88] Sin embargo, a pesar de su similitud, ha recibido muy poca atención y la química de coordinación desarrollada a partir de él es mucho más escasa.^[40d] Uno de los pocos ejemplos obtenidos a partir de este ligando contiene YCl_3 coordinado, figura 2.14, pero los intentos de alquilar este aducto con $[\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3]$ han sido infructuosos.^[39e]

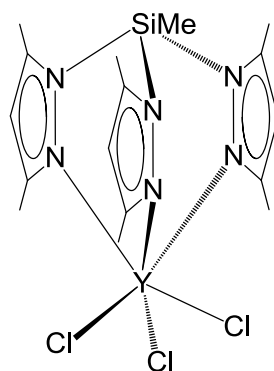
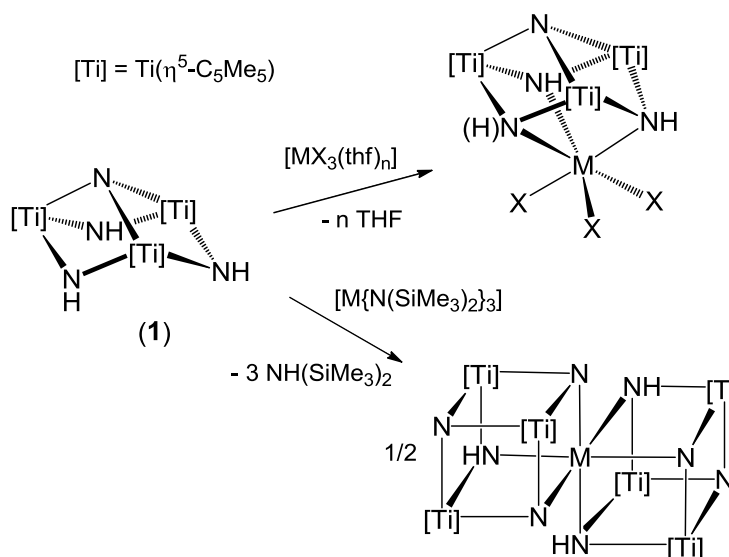


Figura 2.14.

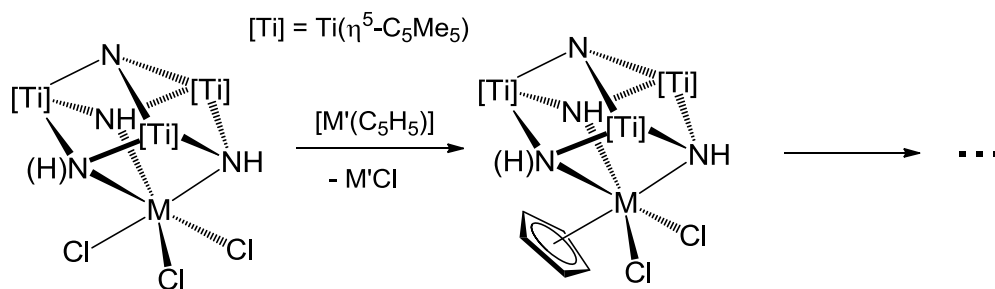
Todos estos antecedentes sobre complejos de elementos del grupo 3 y lantánidos con ligandos tridentados que contienen átomos de nitrógeno dadores nos serán de utilidad a la hora de comentar y enmarcar los resultados obtenidos al estudiar la coordinación del sistema trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) a estos metales.

Para facilitar la discusión y presentación de dichos resultados, este Capítulo aparece dividido en tres apartados. En el primero de ellos, sección **2.1**, se recoge la síntesis y caracterización de nuevos azaheterometalocubanos de titanio con metales de los grupos, 3, 4 y lantánidos, preparados a partir del ligando trinuclear **1** y diversos reactivos sencillos de esos grupos, como son los cloruros, triflatos y bis(trimetilsilil)amidos metálicos, esquema 2.6.



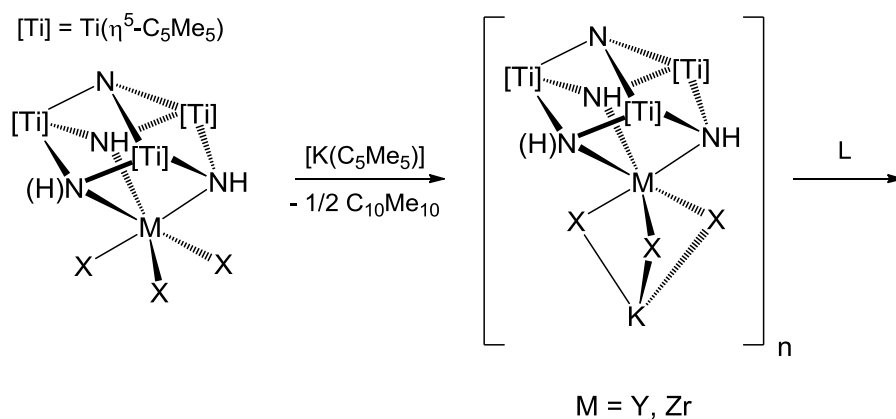
Esquema 2.6.

En la siguiente parte del capítulo, sección **2.2**, se describirá la reactividad de los derivados tricloruro en procesos de metátesis frente a diversos ciclopentadienuros de metales de los grupos principales, como se ilustra en el esquema 2.7. Dichas reacciones progresan con la sucesiva sustitución de los átomos de cloro por ligandos ciclopentadienilo, pero dependiendo de la naturaleza del reactivo y la estequiometría empleada, el complejo obtenido evoluciona para adoptar muy diversas disposiciones, como se ilustrará con mayor detenimiento a lo largo del apartado.



Esquema 2.7.

Finalmente, en la sección **2.3**, se estudiarán las reacciones con pentametilciclopentadienuro de potasio, $[K(C_5Me_5)]$, que siguen un mecanismo distinto a los procesos del apartado 2.2 y originan la reducción de los sistemas heterocubanos, esquema 2.8. Además, a partir de estos complejos se obtuvo una pequeña familia de compuestos que contienen moléculas dadoras como piridina o macrociclos orgánicos.

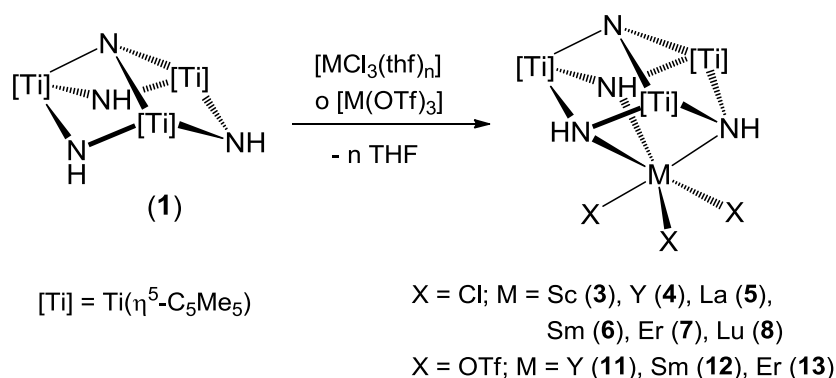


Esquema 2.8.

2.1. SÍNTESIS DE AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO CON METALES DE LOS GRUPOS 3, 4 Y LANTÁNIDOS

2.1.1. ESTUDIO PREPARATIVO

La reacción del ligando preorganizado $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) con diversos tricloruros o sus análogos triflato de metales del grupo 3 y lantánidos, en proporción molar 1:1, lleva a la obtención de los complejos de fórmula general $[\text{X}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ [$\text{X} = \text{Cl}$, $\text{M} = \text{Sc}$ (**3**), Y (**4**), La (**5**), Sm (**6**), Er (**7**), Lu (**8**); $\text{X} = \text{OTf}$, $\text{M} = \text{Y}$ (**11**), Sm (**12**), Er (**13**)] (esquema 2.9). Los compuestos **3** - **8** siempre aparecían impurificados con una pequeña porción del reactivo MCl_3 sin reaccionar, por lo que para solventar este problema se emplearon en su lugar los aductos con tetrahidrofurano $[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$.



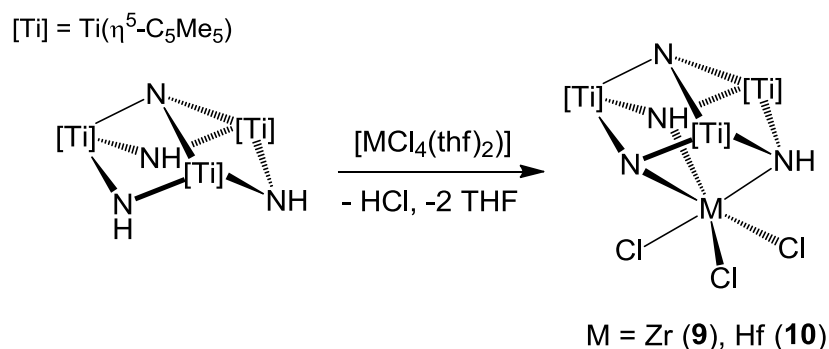
Esquema 2.9.

La síntesis de los complejos tricloruro se lleva a cabo a temperatura ambiente, agitando el sistema trinuclear **1** y los aductos correspondientes en una mezcla de tolueno y tetrahidrofurano. Los productos se obtienen con buenos rendimientos (55 - 83%) y son sólidos amarillos o anaranjados, insolubles en disolventes apolares como hexano o tolueno pero muy solubles en diclorometano o cloroformo.

A la vista de los resultados conseguidos con metales del grupo 3 y lantánidos, intentamos extender esta metodología a los elementos del grupo 4 (Ti, Zr, Hf). Así, cuando se realiza el tratamiento del sistema trinuclear **1** con los derivados MCl_4 de estos metales y se sigue la reacción por espectroscopía de $\text{RMN-}^1\text{H}$ en benceno- d_6 a

temperatura ambiente, se observa la total descomposición del metaloligando **1** y la aparición de $[\text{TiCp}^*\text{Cl}_3]$, entre otros compuestos. Para intentar evitar esta reacción indeseada, se prepararon los aductos $[\text{MCl}_4(\text{thf})_2]$ y se repitió el mismo tratamiento. En el caso de titanio, el resultado fue similar al descrito anteriormente, pero para circonio y hafnio se observaba la precipitación de un sólido cristalino de color marrón oscuro, lo que nos animó a llevar a cabo la reacción a escala preparativa.

Efectivamente, la mezcla del metaloligando **1** y los aductos con tetrahidrofurano de estos metales en tolueno-THF (2:1), originaba la precipitación de sólidos de color marrón-verdoso que se caracterizaron como los nuevos complejos $[\text{Cl}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**9**), Hf (**10**)), esquema 2.10.



Esquema 2.10.

La formación de estos compuestos puede explicarse fácilmente si se considera el desplazamiento inicial de los ligandos tetrahidrofurano en los aductos por parte de la especie preorganizada **1** y la posterior activación de uno de los enlaces imido N-H. Los derivados **9** y **10** precipitan en el medio de reacción, lo que dificulta el ataque del cloruro de hidrógeno generado en el proceso y por tanto, su descomposición. Dichos complejos se obtienen con rendimientos moderados (68 y 47% respectivamente) y únicamente son solubles en disolventes halogenados. Además, al igual que sus análogos del grupo 3, son estables durante largos periodos de tiempo en atmósfera inerte de argón.

También se abordó la incorporación de haluros del grupo 5 al sistema preorganizado **1**. Lamentablemente, tanto la reacción con los pentacloruros MCl_5 como

con los aductos $[MCl_5(thf)]$ ($M = Nb, Ta$) progresa con extensa descomposición del metaloligando para formar $[TiCp^*Cl_3]$, entre otros productos no identificados.

Los compuestos con triflato de itrio (**11**) y erbio (**13**) se preparan de forma análoga a los tricloruros, pero en el caso de samario se observa que la reacción consume todo el $[Sm(OTf)_3]$, queda parte del compuesto de partida **1** sin reaccionar y se obtiene un sólido de color amarillo pálido, insoluble en los disolventes orgánicos de uso común en nuestro laboratorio. Lamentablemente, este sólido no ha podido caracterizarse adecuadamente, aunque su análisis elemental está siempre próximo a una proporción (metaloligando **1**):(triflato metálico) de 1:2.[†]

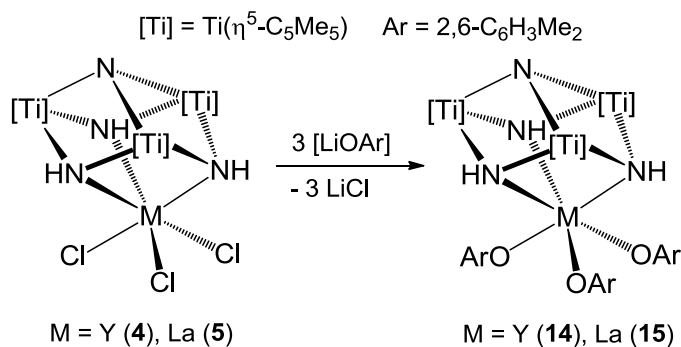
Además, si añadimos un equivalente del metaloligando **1** a una suspensión del sólido amarillo en cloroformo- d_1 y calentamos a 70 °C, se observa un cambio en el color de la disolución a naranja y el espectro de RMN-¹H muestra únicamente las señales del complejo $[(TfO)_3Sm\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**12**). No obstante, el método de síntesis más adecuado para preparar este compuesto es el mismo que para los de itrio y erbio, exceptuando la utilización de tetrahidrofurano como disolvente.

Los derivados triflato **11** - **13** se obtienen con buenos rendimientos (72 - 81%) y son sólidos de color naranja, únicamente solubles en disolventes halogenados. Cabe resaltar que, de la misma manera que los tricloruros, todos estos compuestos son muy estables durante largos periodos de tiempo en atmósfera inerte, tanto en estado sólido como en disolución, salvo el complejo de lantano $[Cl_3La\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**5**), que sufre una disociación parcial en disolución (ver caracterización estructural, página 49).

Varios de los complejos tricloruro que acabamos de comentar pudieron cristalizarse adecuadamente para su estudio mediante difracción de rayos-X (ver apartado 2.1.2.3.1, página 50); sin embargo, los monocristales de los derivados triflato presentaban siempre tal desorden en estos grupos que fue imposible establecer sus

[†] El compuesto análogo de lantano presenta las mismas características y posiblemente, en ambos casos, los átomos metálicos incorporados se encuentren unidos por puentes triflato, como en otros ejemplos de la bibliografía.^[38e,89]

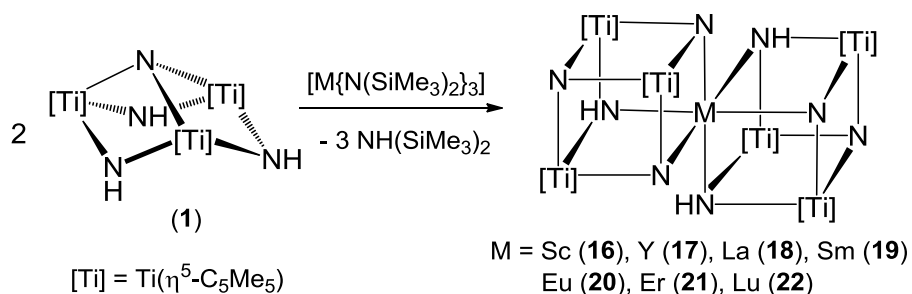
estructuras. Con el fin de preparar oxocompuestos análogos, se realizó el tratamiento de los derivados cloruro de itrio y lantano **4** y **5** con 3 equivalentes de 2,6-dimetilfenóxido de litio en tolueno, lo que permitió acceder a los azametalocubanos $[(ArO)_3M\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ ($M = Y$ (**14**), La (**15**)), esquema 2.11.



Esquema 2.11.

Los compuestos **14** y **15** se obtienen con muy buenos rendimientos (95 y 82% respectivamente) y son sólidos pulverulentos de color amarillo. Presentan una solubilidad mucho mayor que los aductos análogos con ligandos cloruro o triflato en disolventes apolares como hexano, benceno o tolueno, y al igual que ellos, son complejos muy estables que permanecen inalterados durante mucho tiempo si se mantienen bajo atmósfera inerte.

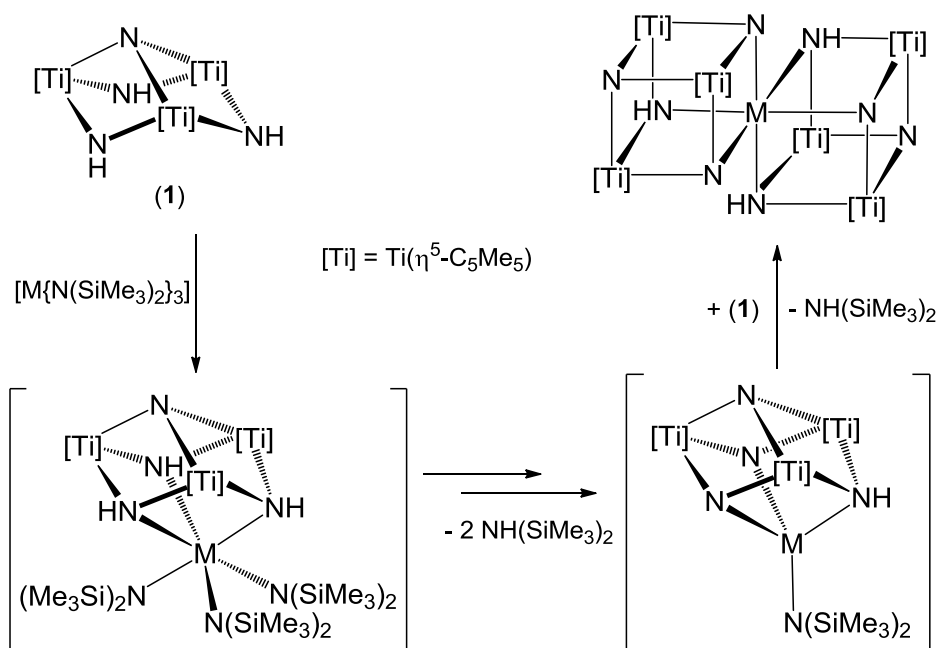
Por otro lado, también se evaluó la reactividad del ligando preorganizado **1** frente a bis(trimetilsilil)amidos de metales del grupo 3 y lantánidos. De esta manera, cuando se realizó el tratamiento con los amidos $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ en tolueno a temperaturas entre 85 y 180 °C, precipitaron sólidos que se caracterizaron como los complejos dicubano de vértice compartido $[M(\mu_3-N)_3(\mu_3-NH)_3\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ ($M = Sc$ (**16**), Y (**17**), La (**18**), Sm (**19**), Eu (**20**), Er (**21**), Lu (**22**)), esquema 2.12.



Esquema 2.12.

Los compuestos **16 - 22** se obtienen con buenos rendimientos (51 - 86%) y son sólidos cristalinos de colores que van desde el naranja hasta el granate. Muchos de ellos retienen moléculas de tolueno en su interior, pero estas se van perdiendo con el trascurso del tiempo al separarlos de la disolución. Todos son insolubles en disolventes tanto polares como apolares, por lo que no pudieron caracterizarse en disolución, pero pueden almacenarse durante largos periodos de tiempo, sin descomposición de los mismos, en el interior de la Caja Seca.

Una propuesta de mecanismo para la síntesis de estos dicubanos se muestra en el esquema 2.13. Su formación debe estar precedida por la incorporación del triamido metálico y continuar con la activación sucesiva de enlaces N-H, liberando 2 equivalentes de la amina correspondiente. Finalmente, el hipotético complejo monoamido $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{M}\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ podría reaccionar con un segundo equivalente de **1**, y así precipitar en el medio de reacción los compuestos finales.

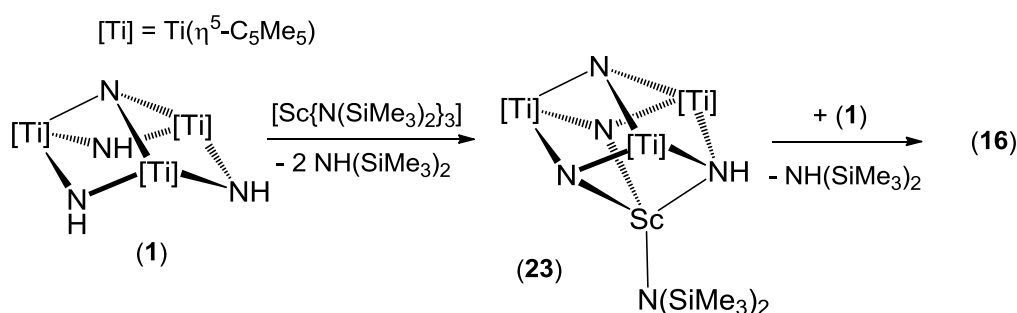


Esquema 2.13.

La formación de los complejos azaheterometalodidicubanos es muy favorable debido a su gran estabilidad e insolubilidad en el medio de reacción, y son los productos que se obtienen en muchas reacciones tras sucesivas eliminaciones de

fragmentos RH, donde R son grupos orgánicos de muy diversa naturaleza que componen la esfera de coordinación del metal incorporado. Por ejemplo, el derivado de itrio **17** puede obtenerse de forma alternativa por tratamiento del trialquilo $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ con el metaloligando **1**, incluso en proporción 1:1, siendo la transformación casi inmediata a temperatura ambiente.

En la síntesis de los compuestos **17** a **22**, no se observa ningún intermedio en las reacciones, así se hagan en proporción 1:1 o 2:1 a diferentes temperaturas, llegándose siempre a los derivados dicubanos de vértice compartido. Sin embargo, la reacción del compuesto de partida **1** con un equivalente de $[Sc\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ en tolueno a 100 °C condujo a la formación del intermedio monoamido $[{(Me_3Si)_2N}Sc\{(\mu_3-N)_2(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**23**), de color rojo oscuro y con un rendimiento del 88% (esquema 2.14).



Esquema 2.14.

Este complejo es muy soluble en disolventes apolares, y si lo disolvemos en benceno- d_6 y calentamos la disolución a altas temperaturas permanece inalterado. Sin embargo, si a esa disolución le añadimos un equivalente del metaloligando **1** y se calienta a 180 °C, en el espectro de RMN de protón solo se ven las señales correspondientes a la amina $NH(SiMe_3)_2$ y en el tubo de resonancia aparece un precipitado de color rojo oscuro que se caracterizó como el dicubano de escandio **16**. De esta manera, queda confirmada nuestra propuesta de mecanismo para la formación de los sistemas dicubanos de vértice compartido, de acuerdo con el esquema 2.13.

2.1.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

El estudio estructural de los sistemas azaheterometalocubanos sintetizados se llevó a cabo mediante análisis elemental de C, H, N y S cuando correspondía (ver *Capítulo 4. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear en disolución de protón, carbono-13 y flúor-19 en los casos que corresponde. Además, las estructuras de los complejos **3**, **4**, **7**, **8**, **9**, **14**, **17**, **18** y **22** han sido establecidas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Lamentablemente, la falta de volatilidad e inestabilidad de estas especies hizo que no se pudieran obtener datos significativos de los espectros de masas realizados utilizando la técnica de impacto electrónico (IE, 70 eV).

Por otra parte, se estudió la estabilidad y descomposición térmica de algunos derivados dicubanos haciendo uso del análisis termogravimétrico (ATG) con análisis térmico diferencial (ATD) simultáneo. Los resultados obtenidos en estos experimentos nos sirvieron para diseñar algunos ensayos de pirólisis del complejo de itrio **17**, con el subsiguiente análisis de los productos generados.

2.1.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Las principales bandas de absorción en los espectros de infrarrojo en estado sólido (dispersión en KBr) de los compuestos **1** - **23**, así como su asignación tentativa, aparecen recogidas en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3. En todos ellos destaca la presencia de una absorción correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-H, $\nu_{\text{st}}(\text{NH})$,^[90] de los grupos imido, con valores de número de onda similares a los del compuesto de partida **1** (3352 cm^{-1}).^[37] Resulta curioso que en los únicos derivados en los que esta banda aparece desdoblada en dos componentes sea en los aductos con grupos triflato, a pesar de tener aparentemente la misma estructura que sus análogos tricloruro. Además de estas, se constata la presencia de las bandas propias de los ligandos Cp* y del enlace Ti-Cp*,^{[91],[92]} al igual que las absorciones que se asignan

tentativamente a los fragmentos Ti-N-M, por comparación con las del metaloligando libre **1**,^[37] el azametallocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**),^[31] y distintas especies que presentan estos fragmentos.^[37,93]

Tabla 2.1. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de **1** y de los complejos **3 - 10**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
(1)	3352 m	2910 mf, 1490 d, 1433 f, 1374 f, 1023 m, 797 f	415 m	711 mf, 674 mf, 654 mf	532 f, 505 f, 453 m, 391 f
(3)	3331 f	2912 f, 1487 d, 1426 m, 1380 f, 1067 d, 1024 d	436 d	730 mf, 708 mf, 664 f, 643 mf, 619 f	535 d, 476 d
(4)	3330 f	2912 f, 2859 m, 1486 d, 1424 m, 1380 f, 1067 d, 1025 d, 779 f	445 d	713 mf, 655 mf, 621 m	1257 d, 538 d, 480 d, 411 d
(5)	3310 f	2909 f, 2859 m, 1489 m, 1427 f, 1378 f, 1066 d, 1025 m	431 d	758 f, 695 mf, 663 mf	532 d, 475 m
(6)	3312 f	2909 f, 1488 m, 1427 f, 1377 f, 1066 d, 1023 m	431 d	701 mf, 656 mf	861 d, 532 d, 475 m
(7)	3329 f	2912 f, 2858 m, 1485 m, 1424 m, 1379 f, 1067 d, 1025 m, 779 f	444 m	752 f, 715 f, 700 f, 654 mf, 621 m	536 d, 479 m, 410 d
(8)	3329 f	2912 f, 2859 m, 1485 m, 1425 f, 1380 f, 1066 d, 1024 d, 775 f	436 d	736 mf, 701 mf, 643 mf, 620 mf	535 m, 477 m, 407 d
(9)	3327 f	2911 f, 2859 m, 1487 d, 1426 f, 1379 mf, 1067 d, 1023 d, 801 m	432 m	732 mf, 714 mf, 695 mf, 655 mf, 608 mf	1164 d, 541 m, 509 m, 468 m, 450 m
(10)	3330 f	2911 f, 1487 d, 1426 m, 1379 f, 1067 d, 1023 d, 801 m	433 m	734 mf, 720 mf, 702 mf, 659 mf, 608 mf	541 m, 506 d, 469 m, 449 m

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

De la tabla anterior merece la pena resaltar que no existe apenas diferencia entre los espectros de infrarrojo de los aductos tricloruro de metales del grupo 3 y lantánidos (**3 - 8**) con respecto a sus homólogos del grupo 4 (**9 y 10**), en los que uno de los grupos imido aparece deprotonado formando un puente nitruro.

Tabla 2.2. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **11** - **15**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	O ₃ SCF ₃ / OAr	Otras
(11)	3329 d, 3294 d	2920 d, 1429 d, 1383 m	441 d	763 m, 635 mf	1338 mf, 1240 mf, 1196 mf, 1036 mf, 1014 f	512 m, 477 d
(12)	3325 d, 3289 d	2920 d, 1489 d, 1429 d, 1383 d	440 m	758 f, 635 mf	1337 f, 1237 mf, 1195 mf, 1030 mf, 1010 mf,	594 d, 536 d, 512 f, 476 m
(13)	3329 d, 3294 d	2920 d, 1489 d, 1429 d, 1383 m	441 d	763 m, 635 mf	1339 mf, 1241 mf, 1196 mf, 1036 mf, 1013 f,	596 d, 537 d, 512 m, 477 d, 410 d
(14)	3347 f	2944 f, 2911 f, 2856 f, 1377 f, 1025 d, 799 m	433 d	746 mf, 703 f, 676 mf, 656 mf	1592 f, 1468 mf, 1427 mf, 1299 mf, 1279 mf, 1240 f, 1092 f, 976 d, 917 d, 859 f	562 d, 530 f, 477 m
(15)	3336 m	2910 f, 1377 m, 1025 d	432 d	746 mf, 697 m, 667 mf, 654 mf	1591 f, 1465 mf, 1425 mf, 1293 mf, 1274 mf, 1237 mf, 1090 m, 974 d, 915 d, 851 m	526 m, 476 m

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

De los espectros de los aductos trifluorometanosulfonato $[(\text{TfO})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**11** - **13**), además de la distinta multiplicidad de la banda $\nu_{\text{st}}(\text{NH})$, tenemos que destacar la presencia de las absorciones propias del ligando triflato.^[94] En el siguiente Capítulo se estudiará y comentará con más detenimiento el significado de las mismas, por lo que aquí simplemente señalaremos que estos compuestos presentan varias bandas en el intervalo $1339 - 1010 \text{ cm}^{-1}$, que se atribuyen a dichos ligandos. La absorción que nos da más información es la correspondiente a la vibración antisimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, en torno a 1338 cm^{-1} , que nos indica que los grupos triflato están coordinados al centro metálico.^[94a]

Por otra parte, en los complejos arilóxido **14** y **15**, además de todas las absorciones comunes ya citadas, hay que resaltar las originadas por los fragmentos 2,6-dimetilfenóxido. Estas se han asignado de manera tentativa por comparación con el espectro infrarrojo de la sal 2,6-dimetilfenóxido de litio,^[95] pero las de los grupos

metilo quedan en el mismo intervalo que las correspondientes a los ligandos pentametilciclopentadienilo, por lo que resulta imposible diferenciarlas.

Tabla 2.3. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **16 - 23**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
(16)	3345 m	2905 f, 2854 f, 2717 d, 1494 d, 1434 m, 1373 f, 1079 d, 1023 d, 804 d	418 f	720 mf, 640 mf, 620 mf, 590 f	1604 d (tolueno), 531 d, 487 d, 464 d
(17)	3336 d	2905 f, 2854 f, 2718 d, 1494 d, 1432 f, 1373 f, 1066 d, 1023 d, 803 d	418 m	720 mf, 694 f, 671 mf, 657 mf, 636 mf, 621 mf	1604 d (tolueno), 1156 d, 528 d, 464 d, 400 m
(18)	3326 d	2905 f, 2855 f, 2719 d, 1492 m, 1434 f, 1373 f, 1075 m, 1024 m, 801 m	447 d	717 mf, 691 mf, 619 mf	1602 d (tolueno), 530 m, 468 m
(19)	3331 d	2906 f, 2849 f, 1494 d, 1432 m, 1374 f, 1023 d	412 m	714 mf, 692 mf, 670 mf, 620 mf	1602 d (tolueno), 528 m, 471 m
(20)	3331 d	2906 f, 2854 f, 1494 d, 1434 m, 1374 f, 1066 d, 1023 d, 802 d	417 d	721 mf, 693 mf, 654 mf, 621 mf	584 m, 527 d, 471 d, 442 d
(21)	3334 d	2905 f, 2855 f, 1491 d, 1436 m, 1373 m, 1073 d, 1023 d, 810 d	416 f	722 mf, 617 f	1604 d (tolueno), 941 d, 527 m, 470 d
(22)	3339 d	2905 f, 2854 f, 2718 d, 1493 m, 1435 f, 1373 m, 1067 m, 1023 m, 804 m	419 f	721 f, 694 f, 673 d, 636 f, 617 f	1604 d (tolueno), 875 d, 588 m, 526 m, 476 d
(23)	3340 d	2909 mf, 2857 f, 2722 d, 1493 d, 1437 m, 1376 f, 1067 d, 1024 m	436 m, 417 m	782 m, 754 d, 704 mf, 664 mf, 632 mf, 619 mf	1244 f, 1179 d, 986 mf, 875 mf, 846 mf, 832 mf, 555 f, 472 d, 458 d

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Por último, los espectros de infrarrojo de los sistemas dicubanos son totalmente similares a los conocidos para otros complejos de la misma naturaleza, obtenidos en nuestro grupo de investigación, con metales de transición^[53] o de los grupos principales.^[54,58]

Igualmente, el derivado monoamido de escandio, $[\{(Me_3Si)_2N\}Sc\{(\mu_3-N)_2(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**23**) presenta un espectro análogo al del complejo idéntico de aluminio $[\{(Me_3Si)_2N\}Al\{(\mu_3-N)_2(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$,^[54] como era de esperar. Así, las absorciones correspondientes al fragmento bis(trimetilsilil)amido aparecen subrayadas en la tabla anterior.^[90,96] A los grupos metilo se asignan las bandas de absorción a 1244 cm^{-1} [$\delta_s(\text{Si-CH}_3)$] y 832 cm^{-1} [$\pi(\text{CH}_3)$], mientras que las vibraciones de tensión correspondientes al sistema -SiNSi- se atribuyen a las que aparecen a 986 y 555 cm^{-1} . Finalmente, las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica [$\nu(\text{MNSi}_2)$] se presentan a 875 y 846 cm^{-1} respectivamente.

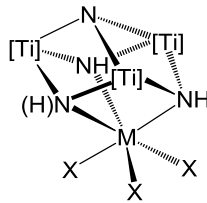
2.1.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La tabla 2.4 recoge los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1** - **12** en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente. Los espectros de los derivados de erbio **7** y **13** no se pudieron registrar debido al paramagnetismo del centro metálico.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de estos aductos son muy sencillos, como se puede inferir de su estructura. Los derivados del grupo 3 y lantánidos, presentan una señal ancha a campo bajo que se asigna a los protones de los grupos imido $\mu\text{-NH}$ y un singlete debido a los fragmentos Cp^* del ligando organometálico **1** coordinado. En carbono-13, muestran una señal correspondiente a los carbonos de los grupos metilo (~ 12.3 ppm) y otra para los carbonos *ipso* (~ 124 ppm) de los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. Estos resultados ponen de manifiesto claramente la equivalencia en disolución de los tres grupos imido puente $\mu\text{-NH}$ y los tres ligandos pentametilciclopentadienilo unidos a titanio para cada complejo.

Sin embargo, en los compuestos preparados con metales del grupo 4, complejos **9** y **10**, uno de los puentes imido aparece deprotonado. Esta diferencia provoca el cambio de la simetría C_{3v} , observada en los derivados del grupo 3, a la C_s , y origina que las resonancias correspondientes a los ligandos Cp^* , en los espectros de RMN- ^1H , sean dos singletes en proporción 1 a 2.

Tabla 2.4. Datos de RMN de los compuestos **1** y **3 - 13** en CDCl₃ a 20 °C.^a

Complejo	¹ H		¹³ C{ ¹ H}	
	μ ₃ -NH (sa, 3H)	C ₅ Me ₅ (s, 45H)	C ₅ Me ₅	C ₅ Me ₅
[(TiCp*(μ-NH)) ₃ (μ ₃ -N)] (1)	13.42 (13.80) ^b	2.00 (2.01) ^b	117.5	11.6
<p>[X₃M{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] [X₃M{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}]</p>  <p>[Ti] = TiCp*</p>				
MX ₃ = ScCl ₃ (3)	12.31	2.17	125.0	12.6
MX ₃ = YCl ₃ (4)	12.90	2.16	124.0	12.1
MX ₃ = LaCl ₃ (5)	13.37	2.17	123.7	12.7
MX ₃ = SmCl ₃ (6)	13.55	1.99	123.4	12.3
MX ₃ = LuCl ₃ (8)	12.50	2.17	124.4	12.3
MX ₃ = ZrCl ₃ (9)	11.74	2.14 (s, 15H), 2.12 (s, 30H)	124.8, 123.8	12.7, 12.2
MX ₃ = HfCl ₃ (10)	11.24	2.14 (s, 15H), 2.12 (s, 30H)	124.8, 123.6	12.7, 12.2
MX ₃ = Y(O ₃ SCF ₃) ₃ (11) ^c	13.16	2.18	124.0	12.1
MX ₃ = Sm(O ₃ SCF ₃) ₃ (12) ^c	13.87	2.01	125.3	12.0

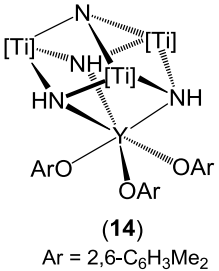
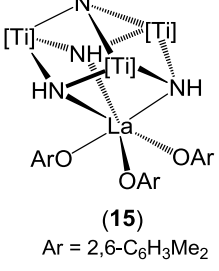
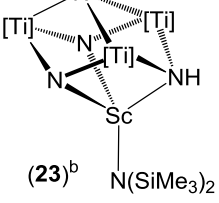
^a Desplazamiento químico (δ). ^b Datos de RMN en C₆D₆. ^c RMN-¹⁹F: -77.9 (**11**), -77.5 (**12**).

Además, salvo para los derivados de samario, cuyo comportamiento magnético hace que se desvíe de la tendencia general, la resonancia debida a los protones de los grupos imido aparece a campo más intenso que la correspondiente al complejo de partida [(TiCp*(μ-NH))₃(μ₃-N)] (**1**).^[24,37] Este hecho ocurre también en numerosos ejemplos de azaheterometalocubanos de titanio, tanto con elementos de los grupos principales como de transición, y está de acuerdo con la coordinación de los tres grupos imido de **1** a los elementos incorporados.^[46-47,49-50,52,56,59] Además, la señal de los carbonos *ipso* de los grupos η⁵-C₅Me₅ en los complejos sintetizados se encuentra a campo más bajo que para el sistema inicial **1**, lo que puede estar relacionado con una cierta disminución de la densidad electrónica sobre los átomos de titanio, como consecuencia de la coordinación de los ligandos imido.

Finalmente, merece la pena resaltar que, como ya se apuntó en el estudio preparativo, cuando se disuelve el derivado de lantano $[\text{Cl}_3\text{La}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**5**) en cloroformo- d_1 , sufre una disociación parcial y origina un espectro de protón en el que aparecen las señales propias de dicho compuesto y una pequeña proporción ($\sim 15\%$) de las correspondientes al reactivo de partida **1**. Esta mezcla se mantiene constante a lo largo del tiempo.

Por otro lado, en la tabla 2.5 se muestran los datos de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 para los derivados arilóxido **14** y **15** y el complejo monoamido de escandio **23**.

Tabla 2.5. Datos de RMN de los compuestos **14**, **15** y **23** en CDCl_3 a $20\text{ }^\circ\text{C}$.^a

Complejo	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p>(14) Ar = 2,6-$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$</p>	NH $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ C_5Me_5 C_5Me_5 $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$	13.33 (sa, 3H) 6.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 6H) 6.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 3H) 2.08 (s, 45H) 2.00 (s, 18H)	161.7 (d, $^2J_{\text{CY}} = 4.9$, <i>ipso</i>), 127.4 (<i>meta</i>), 125.6 (<i>orto</i>), 114.4 (<i>para</i>) 122.5 11.9 18.7
 <p>(15) Ar = 2,6-$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$</p>	NH $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ C_5Me_5 C_5Me_5 $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$	13.59 (sa, 3H) 6.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 6H) 6.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 3H) 2.07 (s, 45H) 2.04 (s, 18H)	163.1 (<i>ipso</i>), 127.3 (<i>meta</i>), 125.1 (<i>orto</i>), 114.3 (<i>para</i>) 122.0 11.8 18.5
 <p>(23)^b N(SiMe_3)₂</p>	NH C_5Me_5 C_5Me_5 N(SiMe_3) ₂	11.44 (sa, 1H) 2.16 (s, 15H), 2.02 (s, 30H) 0.28 (s, 18H)	118.7, 118.2 12.2, 12.1 5.2

^a Desplazamiento químico (δ). Constantes de acoplamiento espín-espín (J) en Hz.

^b Datos de RMN en C_6D_6 .

Al igual que los aductos anteriores, los complejos $[(\text{ArO})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Y}$ (**14**), La (**15**)) presentan una simetría C_{3v} en disolución, y los espectros de RMN- ^1H muestran una señal para los grupos imido puente y otra para los ligandos η^5 -

C_5Me_5 . Acompañando a estas, aparecen las resonancias propias de los sustituyentes 2,6-dimetilfenóxido: un doblete y un triplete en la zona de protones aromáticos y un singlete para los dos metilos equivalentes. Si hablamos de los espectros de $^{13}C\{^1H\}$, se observan todas las señales esperables de acuerdo con la simetría del compuesto, con la única particularidad de que en **14**, el carbono *ipso* de los grupos fenóxido aparece acoplado a itrio (^{89}Y $I = 1/2$, 100% abundancia natural, $\gamma = -1.32 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot T^{-1} \cdot s^{-1}$), con una constante de acoplamiento de 4.9 Hz.

Los espectros de protón y carbono-13 del derivado de escandio $[\{(Me_3Si)_2N\}Sc\{(\mu_3-N)_2(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**23**) están de acuerdo con una simetría C_s en disolución y presentan las resonancias características de los ligandos que constituyen la molécula.

2.1.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de la estructura cristalina de los complejos **3**, **4**, **7**, **8**, **9**, **14**, **17**, **18** y **22** se realizó mediante difracción de rayos-X. Los colores de los cristales varían desde el naranja o amarillo de los aductos **3**, **4**, **7**, **8** y **14** al marrón-verdoso del compuesto de circonio **9** o el color rojo oscuro que presentan los complejos dicubanos. Este último tipo de compuestos cristaliza habitualmente con alguna molécula de disolvente en el interior de su red cristalina, por ello es sorprendente que el derivado de lantano **18** se obtuviera sin moléculas de disolvente.

2.1.2.3.1. Estudio de los complejos tricloruro **3**, **4** y **7** - **9**

Todos los compuestos cristalizaron por difusión lenta de disoluciones de $[MCl_3(thf)_n]$ o $[ZrCl_4(thf)_2]$ en tetrahidrofurano sobre otra del metaloligando **1** en tolueno. Las estructuras cristalinas de estos derivados son muy parecidas entre sí y en la celda unidad de los complejos del grupo 3 y lantánidos hay dos moléculas independientes, con geometrías y parámetros estructurales prácticamente iguales. En la figura 2.15 se muestra, a modo de ejemplo, la estructura del compuesto de escandio **3** y en la tabla

2.6 aparece una selección de parámetros estructurales para los halocomplejos estudiados.

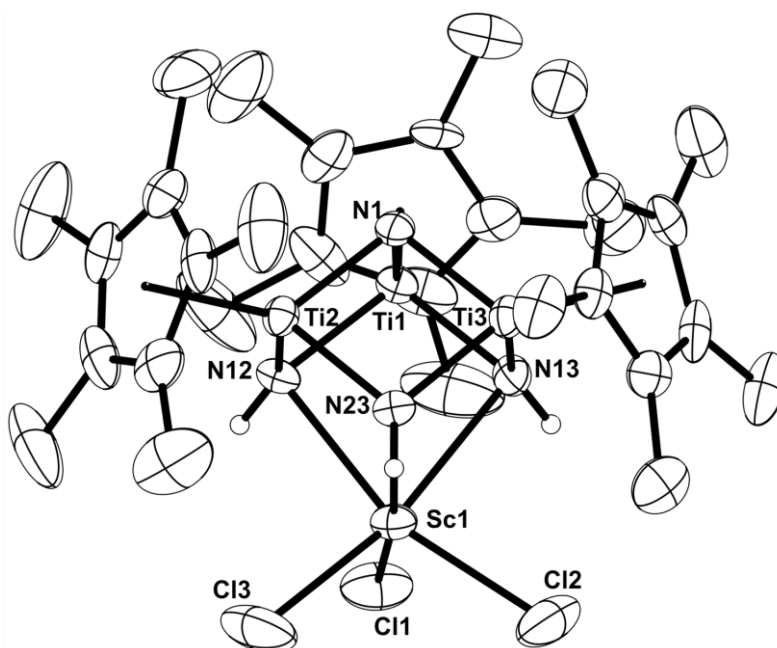


Figura 2.15. Estructura cristalina del complejo 3.

Tabla 2.6. Parámetros estructurales de los complejos 3, 4 y 7 - 9.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)*					
	Sc (3)	Y (4)	Er (7)	Lu (8)	Zr (9)
M-N _{basal}	2.427(12)	2.58(2)	2.59(3)	2.53(2)	2.30(2)
M-Cl	2.414(8)	2.56(2)	2.553(13)	2.516(13)	2.444(5)
Ti-N _{basal}	1.974(14)	1.98(2)	1.98(2)	1.978(15)	1.968(11)
Ti-N _{nitruro}	1.930(7)	1.929(2)	1.931(11)	1.939(8)	1.935(9)
Ti...Ti	2.868(9)	2.859(9)	2.869(11)	2.864(6)	2.841(7)
M...Ti	3.219(7)	3.384(12)	3.384(11)	3.328(8)	3.148(14)
N _{basal} -M-N _{basal}	75.0(3)	70.4(3)	70.5(7)	72.1(1)	76.7(2)
Cl-M-Cl	99.1(8)	100.1(10)	99.9(14)	99.7(11)	96.4(16)
N _{basal} -Ti-N _{basal}	96.9(2)	97.5(4)	98.4(7)	97.7(5)	92.8(1)
N _{nitruro} -Ti-N _{basal}	85.4(4)	85.8(4)	85.4(5)	86.0(5)	86.5(2)
M-N _{basal} -Ti	93.4(4)	95.2(5)	94.7(10)	94.3(4)	94.8(8)
Ti-N _{basal} -Ti	93.2(1)	92.7(3)	93.1(7)	92.8(5)	92.4(4)
Ti-N _{nitruro} -Ti	95.9(4)	95.7(4)	96.0(3)	95.2(5)	94.5(5)

* Valores medios.

La estructura de estos compuestos está constituida por un núcleo central $[MTi_3N_4]$ con una geometría de cubo ligeramente alargado por el vértice que ocupa el centro metálico incorporado. Esta disposición pone de manifiesto la capacidad del complejo organometálico **1** para actuar como ligando tridentado quelato y coordinarse a un centro metálico. Si tomamos los centroides de los grupos pentametilciclopentadienilo, el entorno geométrico que presentan los átomos de titanio es de taburete de piano de tres patas.

En el Capítulo 1 se describieron los aspectos más relevantes de la estructura del metaloligando **1**, destacando su disposición preorganizada a la que le falta un vértice para convertirse en una estructura tipo cubo. En todos estos complejos, ese vértice se encuentra ocupado por el centro metálico incorporado, que presenta un entorno de antiprisma trigonal distorsionado. Dicha situación es análoga a la publicada para otros complejos tricloruro con metales del grupo 3 que contienen ligandos similares como son el 1,3,5-trimetiltriazaciclohexano $[Sc\{Me_3[6]aneN_3\}Cl_3]$,^[39e] 1,4,7-trimetiltriazaciclonoanano $[Sc\{Me_3[9]aneN_3\}Cl_3]$,^[39b] tris(pirazolil)silano $[Y\{MeSi(3,5-Me_2pz)_3\}Cl_3]$ ^[39e] o tris(pirazolil)metano $[Y\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}Cl_3]$ ^[87] (figura 2.16).

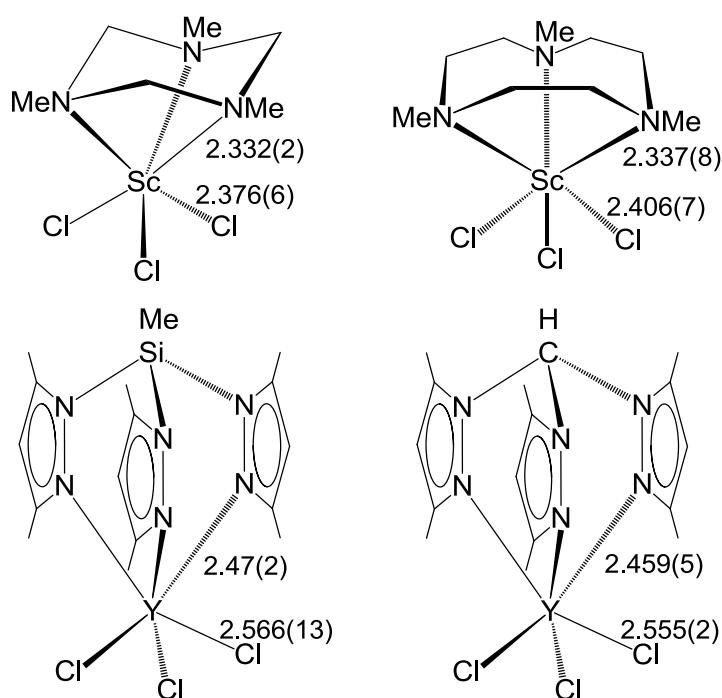


Figura 2.16. Representación de la estructura y valores medios de las distancias (Å) más importantes para compuestos con ligandos similares a **1** y tricloruros del grupo 3.

Además, si tenemos en cuenta el valor del radio iónico para los cationes M^{3+} ($M = Sc, Y, Er, Lu$) en entornos hexacoordinados,^[97] las distancias metal-cloro en nuestros complejos (media $M = Sc$, 2.414(8) Å; Y , 2.56(2) Å; Er , 2.553(13) Å; Lu , 2.516(13) Å) son comparables con las de los ejemplos que acabamos de describir. Sin embargo, las distancias metal-nitrógeno en los complejos que hemos sintetizado (media $M = Sc$, 2.427(12) Å; Y , 2.58(2) Å; Er , 2.59(3) Å; Lu , 2.53(2) Å) son bastante más largas que las de los compuestos con ligandos tridentados neutros mostrados en la figura 2.16. Estos datos sugieren que la interacción del metaloligando **1** con el metal incorporado es más débil, posiblemente debido a la repulsión estérica generada entre los voluminosos ligandos pentametilciclopentadienilo y los grupos cloruro situados en posiciones eclipsadas.

Por otro lado, apenas hay distorsiones en las distancias y ángulos de enlace del ligando tridentado coordinado respecto al complejo de partida **1**.^[24] A modo de ejemplo, en la figura 2.17 se presentan los parámetros estructurales del esqueleto inorgánico del complejo **3** en comparación con el metaloligando **1**. Como se observa, la disposición en silla del sistema $[Ti_3(\mu-NH)_3]$ se mantiene cuando actúa como ligando. Las distancias titanio-nitrógeno se encuentran en torno a 1.97 Å de media, y son ligeramente mayores que en el complejo **1** (1.92 Å), lo que es coherente con la cesión de densidad electrónica del metaloligando al centro metálico incorporado. En los ángulos $Ti-N_{imido}-Ti$ apenas existe diferencia, y la más significativa se encuentra en los ángulos $N_{imido}-Ti-N_{imido}$, que se cierran desde 107.5° en el derivado **1** hasta los 96.9° del compuesto **3**.

La escasa variación en los parámetros estructurales del ligando de partida al coordinarse de forma tridentada a elementos de transición y de los grupos principales se debe fundamentalmente a la presencia en su estructura del grupo nitruro (μ_3-N), que se encuentra enlazado a los tres átomos de titanio y “preorganiza” el sistema. De hecho, como iremos viendo a lo largo del presente Capítulo, esta misma situación se producirá en la mayoría de las estructuras analizadas mediante difracción de rayos-X.

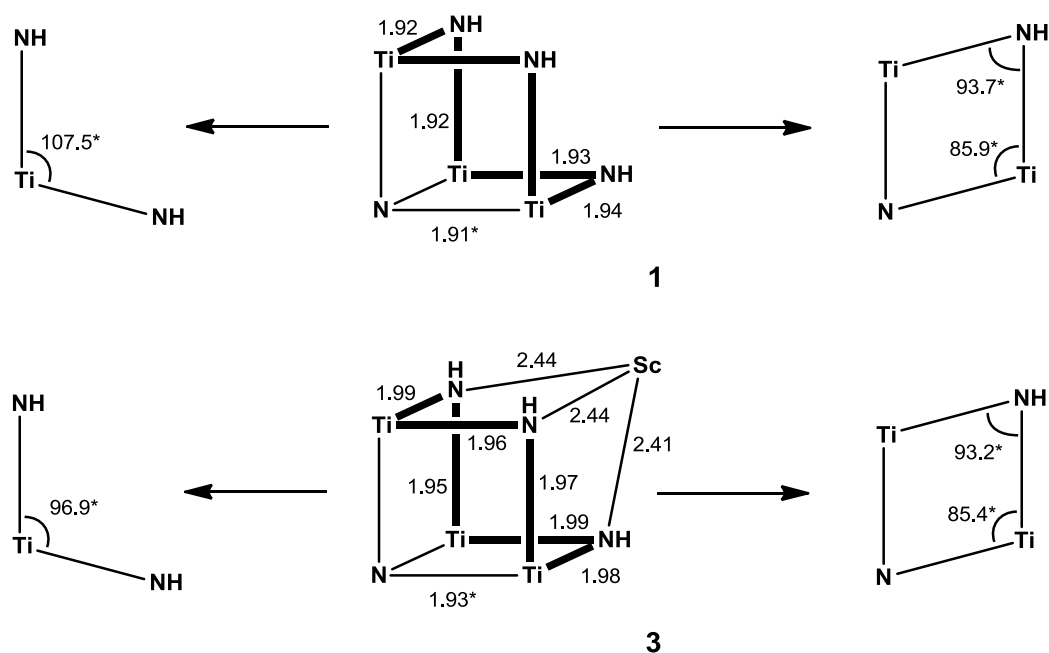


Figura 2.17. Esquemas estructurales de los complejos **1** y **3** con valores medios de distancias (Å) y ángulos (°). Los ligandos Cp* y Cl se han eliminado para simplificar los dibujos.

A continuación comentaremos la estructura del derivado análogo de circonio $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**), cuya representación molecular se muestra en la figura 2.18. De igual manera que en los casos anteriores, la estructura consta de un núcleo inorgánico $[\text{ZrTi}_3\text{N}_4]$ con geometría tipo cubo distorsionado, en la que el entorno alrededor del átomo de circonio se puede describir como antiprisma trigonal.

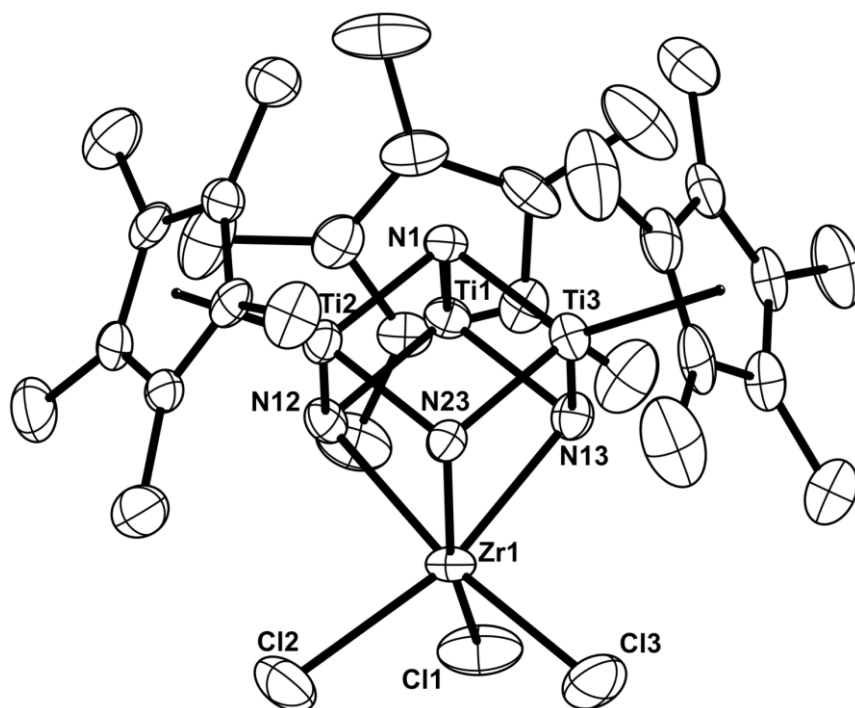


Figura 2.18. Estructura cristalina del complejo **9**.

Esta disposición se repite en otros sistemas que son similares al nuestro, como los representados en la figura 2.19.^[65b,98] Al igual que en los derivados del grupo 3 y lantánidos, las distancias circonio-cloro de **9** (media 2.444(5) Å) son parecidas a las de los compuestos que aparecen en dicha figura, donde varían desde 2.378(14) hasta 2.45(3) Å. Además, el valor medio de la distancia circonio-nitrógeno de 2.30(2) Å es también comparable a los observados en los ejemplos *a* y *b* de la figura 2.14, mientras que en los casos *c* y *d* se diferencian dos tipos de distancias circonio-nitrógeno, en función de si el enlace es a un amido o ammino, distinción que en nuestro sistema no observamos.

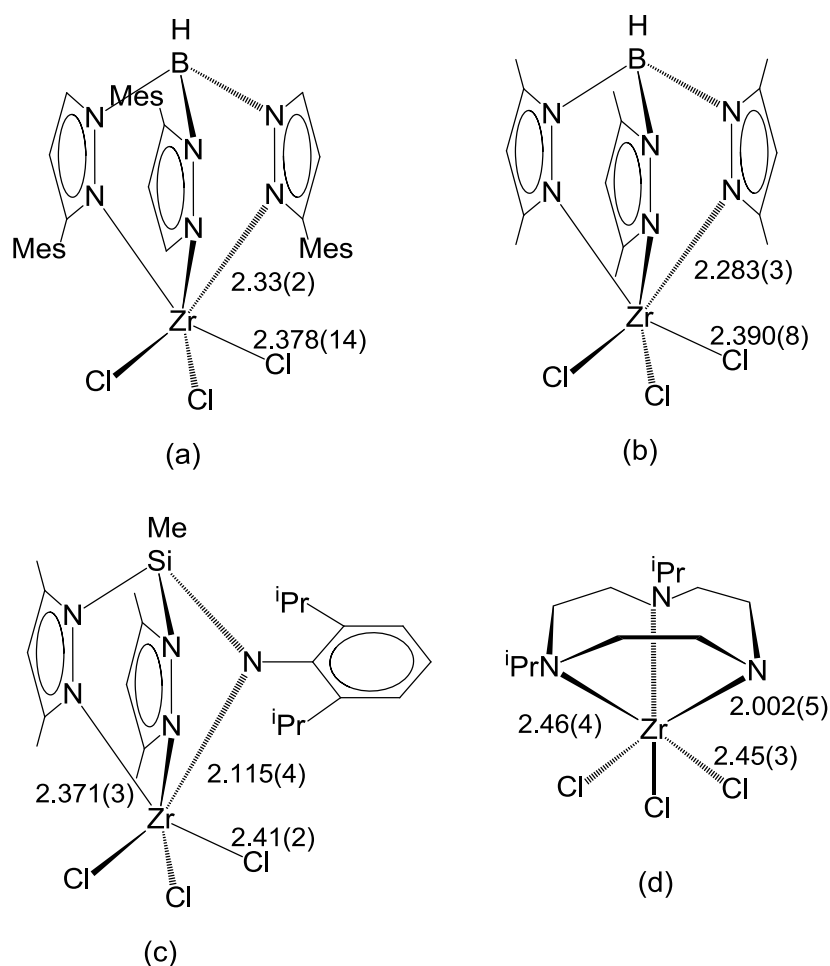


Figura 2.14. Representación de la estructura y valores medios de las distancias (Å) más importantes para compuestos similares a **9**.

2.1.2.3.2. Estudio de $[(ArO)_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**14**)

La difusión lenta de 15 mL de hexano sobre una disolución concentrada del complejo **14** en tolueno provocó la aparición progresiva de sólido cristalino de color amarillo, que pudo ser utilizado para un estudio por difracción de rayos-X de monocristal. El compuesto cristaliza con una molécula de hexano por cada dos unidades monocubanas. En la figura 2.20 se muestra su estructura cristalina y en la tabla 2.7 se ha realizado una selección de las distancias y ángulos más significativos.

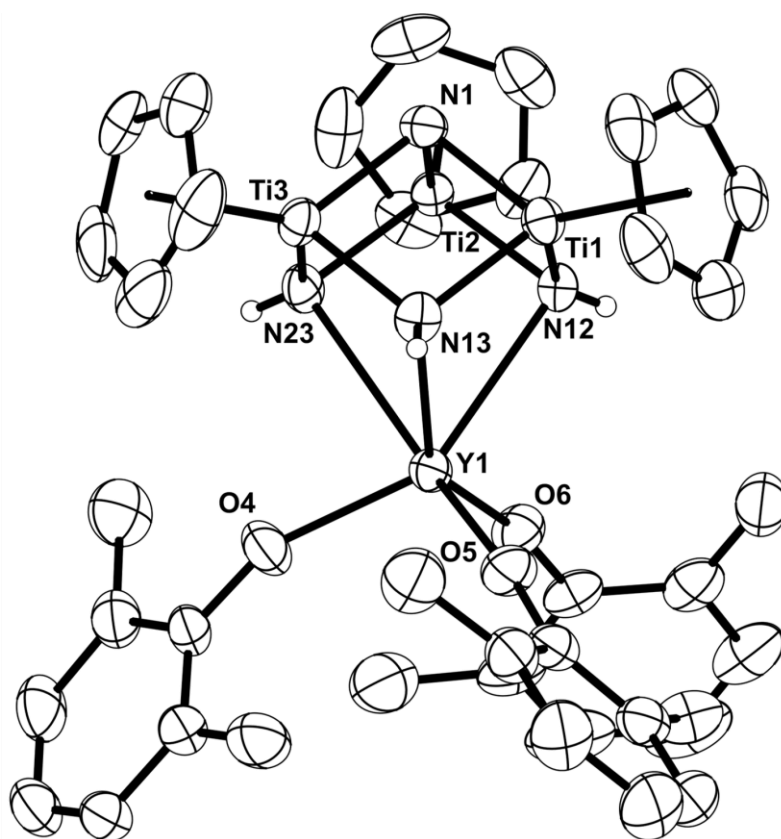


Figura 2.20. Vista simplificada de la estructura cristalina del compuesto **14**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para mayor claridad.

La estructura del aducto **14** consiste en un cubo distorsionado $[YTi_3N_4]$ similar al descrito en los complejos tricloruro, donde el átomo de itrio está unido a tres átomos de oxígeno, pertenecientes a los ligandos arilóxido, y a los grupos imido puente del sistema $[(TiCp^*(\mu-NH))_3(\mu_3-N)]$ (**1**). Las distancias itrio-oxígeno (2.110(1) Å, valor medio) están en el rango típico para compuestos de este elemento que contienen el ligando 2,6-dimetilfenóxido,^[99] y si tenemos en cuenta la corrección debida al diferente

radio de cationes M^{3+} ,^[97] comparan bien con las distancias metal-oxígeno determinadas para los complejos $[M\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}(OAr)_3]$ (media $M = Sc$,^[39e] 1.962(2) Å; Nd ,^[87] 2.207(5) Å; Sm ,^[87] 2.180(3) Å). Sin embargo, una vez más las distancias Y-N de **14** (2.618(2) - 2.662(2) Å) son más largas que las de los compuestos con el ligando tris(pirazolil)metano (media $M = Sc$, 2.354(2) Å; Nd , 2.599(5) Å; Sm , 2.565(5) Å). Este hecho podría estar relacionado con el gran requerimiento espacial de los ligandos fenóxido y pentametilciclopentadienilo.

Tabla 2.7. Parámetros estructurales del complejo **14**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Y(1)-N(12)	2.629(2)	N(12)-Y(1)-N(13)	68.1(1)
Y(1)-N(13)	2.618(2)	N(13)-Y(1)-N(23)	67.8(1)
Y(1)-N(23)	2.662(2)	N(12)-Y(1)-N(23)	67.9(1)
Y(1)-O(4)	2.109(2)	O(4)-Y(1)-O(5)	102.4(1)
Y(1)-O(5)	2.109(2)	O(4)-Y(1)-O(6)	102.9(1)
Y(1)-O(6)	2.111(2)	O(5)-Y(1)-O(6)	101.2(1)
Ti-N _{imido} *	1.943(10)	Y(1)-O(4)-C(41)	157.3(2)
Ti-N(1)*	1.912(1)	Y(1)-O(5)-C(51)	171.9(2)
Ti...Ti*	2.823(4)	Y(1)-O(6)-C(61)	165.4(2)
Ti...Y(1)*	3.427(15)	N _{imido} -Ti-N _{imido} *	98.5(3)
		N _{imido} -Ti-N(1)*	85.8(3)
		Ti-N _{imido} -Ti*	93.2(1)
		Ti-N _{imido} -Y(1)*	95.7(6)
		Ti-N(1)-Ti*	95.1(2)

* Valores medios.

Quizá, para minimizar dicha repulsión estérica, el átomo de itrio adopta un entorno de coordinación intermedio entre prisma y antiprisma trigonal. Para visualizarlo mejor, hay que mirar perpendicularmente al triángulo definido por los átomos de nitrógeno y al constituido por los de oxígeno, figura 2.21, y descubrir que el valor medio del ángulo de giro Φ (*twist angle*), medido en el plano de proyección, entre ambos triángulos es de 32(1)°.^[100] Merece la pena destacar que en los complejos tricloruro análogos este ángulo varía desde 34(3)° hasta 54(2)°, y en esos casos el

entorno geométrico alrededor del metal incorporado es más cercano a antiprisma trigonal, donde $\Phi = 60^\circ$.

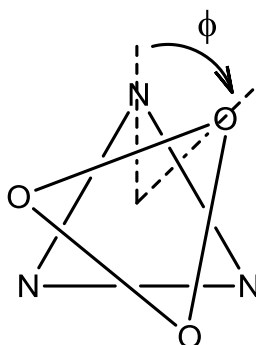


Figura 2.21. Representación esquemática de la geometría hexacoordinada alrededor del átomo de itrio en **14**.

2.1.2.3.3. Estudio de $[M(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})_3\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**17**, **18** y **22**)

En la figura 2.22 se muestra la estructura cristalina del complejo dicubano $[\text{La}(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})_3\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**18**), como ejemplo para este tipo de derivados, y en la tabla 2.8 se ha realizado una selección de las distancias y ángulos más significativos de las tres estructuras. Como se comentó al inicio de este apartado, el compuesto de lantano no cristaliza con moléculas de disolvente, mientras que los otros alojan dos moléculas de tolueno por cada dicubano.

Estas estructuras presentan una disposición de doble cubo que comparte un vértice. El núcleo inorgánico, de composición $[\text{MTi}_6\text{N}_8]$, se encuentra rodeado de ligandos Cp^* que se colocan de forma alternada para minimizar las repulsiones estéricas. Esta situación es similar a la encontrada por nuestro grupo de investigación en otros ejemplos con metales de transición^[53] o de los grupos principales.^[54,58] Además, existe un centro de inversión localizado en el vértice común ocupado por el metal incorporado, y el entorno de coordinación alrededor de este átomo se puede describir como antiprisma trigonal.

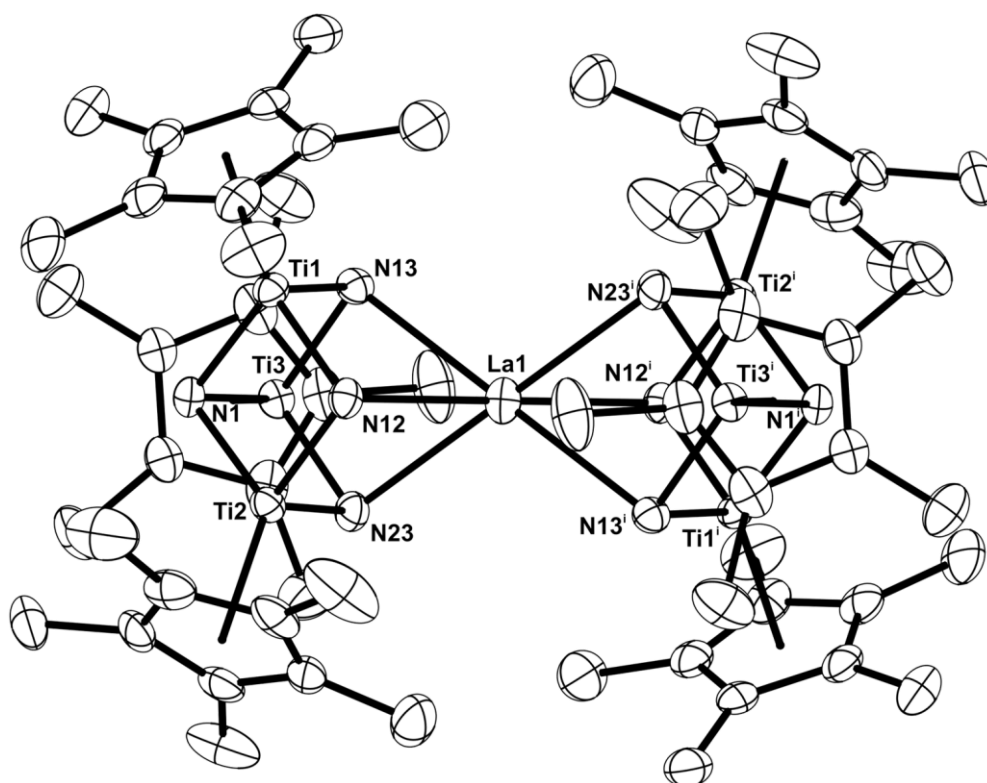


Figura 2.22. Estructura molecular del complejo **18**. Simetría: (i) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$.

Tabla 2.8. Parámetros estructurales de los complejos **17**, **18** y **22**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)*			
	Y (17)	La (18)	Lu (22)
M-N	2.439(4)	2.601(11)	2.381(15)
Ti-N	1.952(9)	1.947(9)	1.960(10)
M...Ti	3.251(5)	3.417(9)	3.200(4)
Ti...Ti	2.821(2)	2.806(8)	2.825(1)
Ti-N-Ti	92.5(4)	92.2(3)	92.4(7)
N(1)-Ti-N	87.4(2)	87.7(2)	87.6(2)
N-Ti-N	96.0(2)	97.2(1)	95.2(6)
N-M-N ^a	73.1(1)	68.4(1)	75.1(1)
N-M-N ^b	106.9(1)	111.6(1)	104.9(1)
Ti-N-M	94.8(2)	96.3(5)	94.3(4)

* Valores medios. ^a Valores dentro del cubo. ^b Valores *cis* entre cubos.

En la figura 2.23 se muestran, de forma genérica, algunos ejemplos de disposiciones similares en complejos que contienen ligandos del tipo

tris(pirazolil)borato con elementos lantánidos en estado de oxidación dos, $[\text{Ln}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]^{[78,101]}$ y tres, $[\text{Ln}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{X}^{[75,77,102]}$

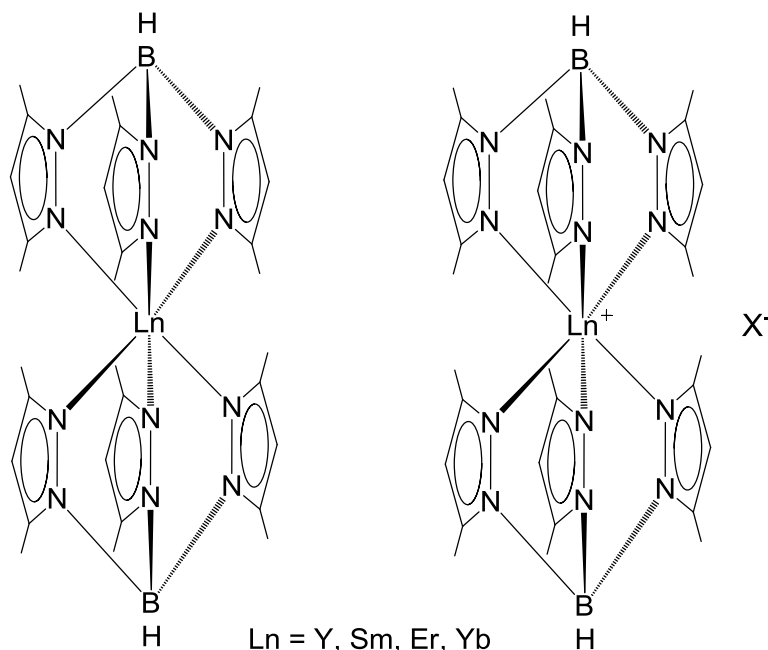


Figura 2.23. Ejemplos de complejos tris(pirazolil)borato similares a los dicubanos **17**, **18** y **22**.

Si ahora comparamos las distancias metal-nitrógeno de nuestros complejos (2.381(15) - 2.601(11) Å, valores medios) con las que exhiben los análogos con ligandos tris(pirazolil)borato, especialmente en estado de oxidación tres (2.32(2) - 2.44(2) Å, valores medios) y teniendo en cuenta la diferencia entre los radios de los cationes M^{3+} ,^[97] comprobamos que las de los complejos **17**, **18** y **22** son más largas que las de los ejemplos de la figura 2.23. Posiblemente la naturaleza catiónica del elemento lantánido en estos últimos fuerce un mayor acercamiento de los ligandos, disminuyendo así la distancia metal-nitrógeno. Además, el impedimento estérico que se establece entre los grupos pentametilciclopentadienilo de ambos cubos en nuestros complejos origina una importante elongación de las estructuras dicubanas que aleja los metaloligandos del vértice común ocupado por el metal incorporado.

Por último, debemos destacar las pequeñas distorsiones estructurales que sufre el sistema preorganizado **1** cuando forma estas especies, como se puede corroborar al considerar las distancias titanio-nitrógeno y los ángulos titanio-nitrógeno-titanio.^[24]

2.1.3. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS COMPLEJOS 17, 18 Y 21

En este apartado se discutirá la estabilidad y evolución térmica de los complejos azaheterometalodidicubanos $[M(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})_3\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ($M = \text{Y}$ (**17**), La (**18**), Er (**21**)), trabajo que se realizó en colaboración con la Dra. María García Castro, siendo ella la principal responsable del mismo. Este tipo de compuestos son propicios para el estudio de termólisis debido a que no son volátiles, como se pudo determinar en experimentos de espectrometría de masas (IE, 70 eV) o sublimación a vacío. Por ello, cualquier pérdida de masa registrada se relaciona con la descomposición de los propios compuestos.

En primer lugar, y gracias a la ayuda de la Dra. Rosa María Rojas del Instituto de Ciencia de los Materiales del CSIC, se investigó el comportamiento de muestras cristalinas de los derivados **17**-C₇H₈, **18** y **21**-C₇H₈ mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) simultáneo. Además, los componentes volátiles generados en la degradación de los complejos se analizaron por espectrometría de masas acoplada. Dichos experimentos se llevaron a cabo en condiciones de atmósfera inerte de Ar, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (las condiciones aparecen detalladas en el *Capítulo 4. Parte experimental*, apartado 4.2.6).

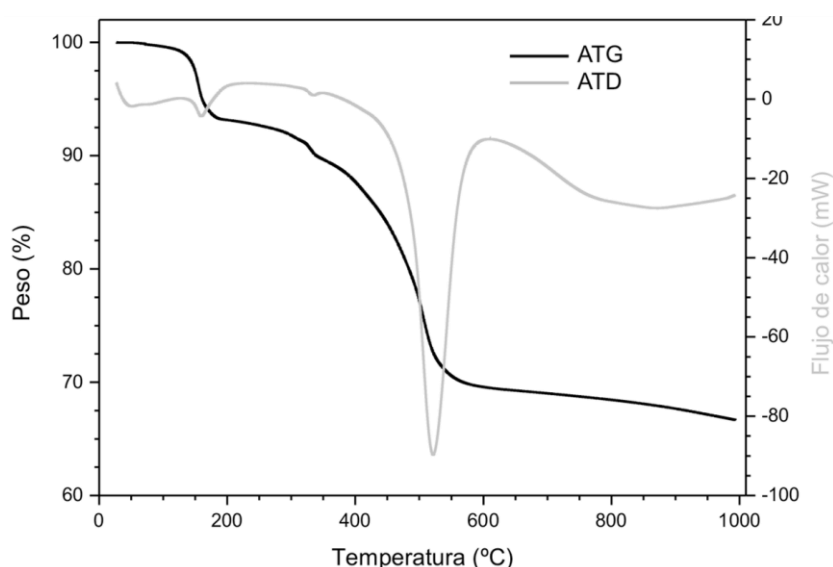


Figura 2.24. Termograma del complejo $[\text{Y}(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})_3\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**17**)-C₇H₈.

A modo de ejemplo, en la figura 2.24 se muestran las curvas ATG/ATD para el complejo de itrio $17 \cdot C_7H_8$. Este termograma es muy similar al obtenido para el derivado de erbio $21 \cdot C_7H_8$, por lo que se comentarán conjuntamente. Ambos muestran una pérdida de masa de alrededor del 7 y 6% respectivamente entre 120 y 190 °C, que se corresponden con picos endotérmicos a 159 y 140 °C en la curva ATD. Estas pérdidas, que se producen al principio de la descomposición, se atribuyen a la salida de las moléculas de tolueno de cristalización, y por ese motivo no se observan en el termograma del complejo de lantano **18** (figura 2.25), como es lógico. La asignación se realiza inequívocamente gracias al espectro de masas de los volátiles, donde se observa una señal a $m/z = 92$.

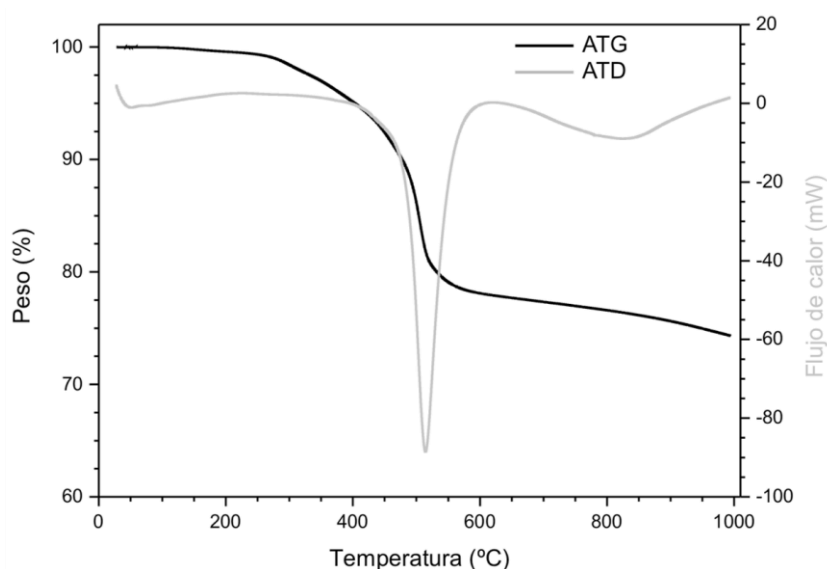


Figura 2.25. Termograma del complejo $[La(\mu_3-N)_3(\mu_3-NH)_3\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**18**).

La principal pérdida de masa en los tres casos estudiados (20 - 23%) empieza en torno a 200 °C y termina alrededor de los 600 °C, con picos endotérmicos en el rango 514 - 522 °C. Al analizar las especies volátiles generadas en esta zona mediante espectrometría de masas, se observan fragmentos derivados de los grupos C_5Me_5 , como son $[C_5Me_5]^+$ (m/z 135), $[C_5Me_3CH_2]^+$ (m/z 119), $[CH_4]^+$ (m/z 16) o $[CH_3]^+$ (m/z 15). Finalmente, entre 600 y 1000 °C se originan pérdidas de masa alrededor del 3%, para generar residuos de color negro que contienen el 67, 73 y 70% de la masa inicial de los respectivos compuestos.

Estos resultados sugieren que en el sólido final, de naturaleza amorfa de acuerdo con los experimentos de difracción de rayos-X en polvo realizados, queda una cantidad importante de carbono procedente de los ligandos pentametilciclopentadienilo, ya que la pérdida de cada unidad C_5Me_5 correspondería aproximadamente a un 9% de la masa total. De hecho, el análisis elemental del residuo de **17** presenta un alto contenido en carbono (41.9%), mientras que los niveles de hidrógeno y nitrógeno son más bajos (0.7 y 5.1% respectivamente).

Tras realizar los experimentos y teniendo como referencia tanto estos resultados como los obtenidos previamente en los análisis termogravimétricos de otros compuestos preparados en nuestro grupo de investigación,^[96a,103] nos propusimos diseñar ensayos de pirólisis para obtener materiales con el menor contenido de carbono posible y que respondieran a la estequiometría $[MTi_6N_8]$. Así, se investigó la pirólisis del compuesto $17 \cdot C_7H_8$ en diversas atmósferas, como Ar, H_2/N_2 o NH_3 .[†]

Como cabía esperar, cuando la atmósfera utilizada era de Ar (100 sccm), los resultados fueron parecidos a los del análisis termogravimétrico comentado en la página anterior. Se obtuvo un sólido pulverulento de color negro, que contenía un 63% de la masa inicial y, de acuerdo con el análisis elemental, un nivel de carbono elevado (48.8%), como se muestra en la tabla 2.9. Un análisis de la composición mediante espectroscopía dispersiva de rayos-X, EDX (ver *Capítulo 4. Parte experimental*, apartado 4.2.7) demostró la presencia de titanio e itrio en el sólido, como se aprecia en la figura 2.26.

[†] En el interior de una Caja Seca se depositaron 0.20 g del complejo $17 \cdot C_7H_8$ finamente pulverizado sobre un recipiente de alúmina. Este se introdujo en el punto medio de un tubo de cuarzo equipado en los extremos con adaptadores 24/40 para llaves de teflón y se colocó en un horno de tubo horizontal (Lindberg BlueM). El horno se calentó desde 20 hasta 1100 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ bajo una corriente de 100 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) de las distintas atmósferas (Ar U-N45, $O_2 \leq 2$ ppm y $H_2O \leq 3$ ppm; H_2/N_2 6 – 15% H_2 , $O_2 < 5$ ppm y $H_2O < 5$ ppm; o NH_3 N50, $O_2 < 1$ ppm y $H_2O < 1$ ppm). La temperatura se mantuvo a 1100 °C durante una hora y después se dejó que el tubo alcanzara temperatura ambiente bajo la misma corriente del gas utilizado. Finalmente, el tubo se introdujo de nuevo en el interior de la Caja Seca y el residuo se manipuló en atmósfera inerte.

Tabla 2.9. Rendimientos cerámicos y composición de los productos pirolizados de **17**-C₇H₈.

Experimento	Color	Rendimiento cerámico (%)	Análisis elemental (%) ^a			
			C	H	N	O
Ar ^b	Negro	63	48.8	0.3	5.1	3.9
H ₂ /N ₂ ^b	Negro	58	42.7	0.5	9.4	4.0
NH ₃ ^b	Granate iridiscente	55	22.9	0.4	13.2	1.5
NH ₃ ^c	Granate iridiscente	32	0.2	0.3	18.0	0.2

^a Valores medios de al menos dos medidas independientes. ^b 100 sccm. ^c 1350 sccm.

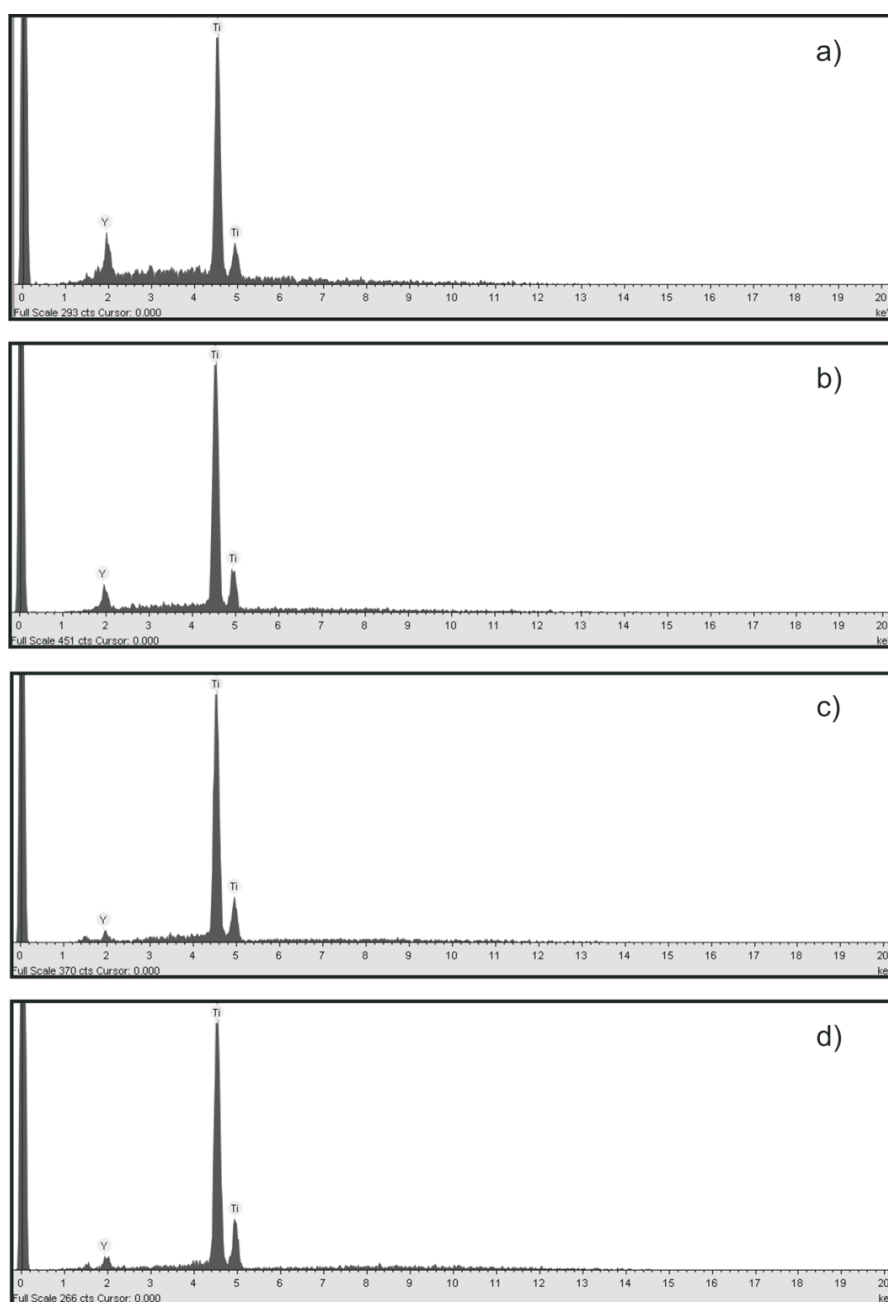


Figura 2.26. Espectros EDX de los sólidos obtenidos en los experimentos de pirólisis del complejo **17** en atmósfera de a) Ar (100 sccm), b) H₂/N₂ (100 sccm), c) NH₃ (100 sccm) y d) NH₃ (1350 sccm).

Para intentar disminuir la cantidad de carbono en el producto final, se realizó el mismo experimento en atmósfera de H_2/N_2 , con la intención de facilitar la liberación de los grupos pentametilciclopentadienilo, en forma de C_5Me_5H . De esta manera, se obtuvo un residuo negro que contenía un 58% de la masa inicial y un 42.7% de carbono (tabla 2.9), datos algo inferiores a los encontrados anteriormente. El contenido en nitrógeno se vio a su vez incrementado hasta un 9.4%, y las medidas de EDX confirmaron la presencia de itrio y titanio en la muestra, figura 2.26.

Para comprobar si el cambio de atmósfera estaba teniendo el efecto deseado en la liberación de los grupos orgánicos, los subproductos volátiles de la reacción se atraparon en un matraz Schlenk sumergido en un baño de nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y después de cerrar el flujo de gas, se inyectó benceno- d_6 en el mismo. La disolución resultante se analizó por RMN- 1H y espectrometría de masas y se pudo identificar la presencia de C_5Me_5H . De esta manera, la utilización de este gas, más reactivo, facilitaba en cierta medida la salida de los fragmentos orgánicos, aunque el contenido en carbono del producto era, aun así, demasiado alto.

Con el fin de disminuir aún más la cantidad de carbono en el residuo final, probamos a sustituir la atmósfera de nuevo, y se utilizó una corriente de amoníaco anhidro. Al hacerlo, se obtuvo un producto de color granate iridiscente con un contenido en carbono del 22.9% y un 13.2% de nitrógeno (tabla 2.9), que correspondía con el 55% de la masa inicial. Esto suponía un claro avance y por tanto decidimos aumentar el flujo de la corriente de amoníaco para mejorar la eliminación de los ligandos orgánicos.

Al hacer el experimento de pirólisis con un flujo de 1350 sccm de amoníaco, se obtuvo un sólido de color granate iridiscente con un 32% de la masa inicial, valor muy próximo a los de estequiometrías $[YTi_6N_8]$ (35%) o $[YTi_6N_7]$ (34%). De acuerdo con esto, el contenido en carbono desciende drásticamente hasta el 0.2%, y la cantidad de nitrógeno sube hasta el 18.0%, tabla 2.9, valor bastante similar al de dichas composiciones: $[YTi_6N_8]$ (23.0%) y $[YTi_6N_7]$ (20.7%). De esta manera, se consiguió la

eliminación efectiva de los ligandos pentametilciclopentadienilo y los resultados obtenidos mejoran notablemente los de experimentos previos.

Además, la aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido, SEM (ver *Capítulo 4. Parte experimental*, apartado 4.2.7), nos permitió analizar el aspecto del sólido pirolizado. De forma general, se observa que las partículas resultantes no presentan una naturaleza compacta, por lo que se quiebran con facilidad y originan fragmentos muy pequeños, como se muestra en la figura 2.27.

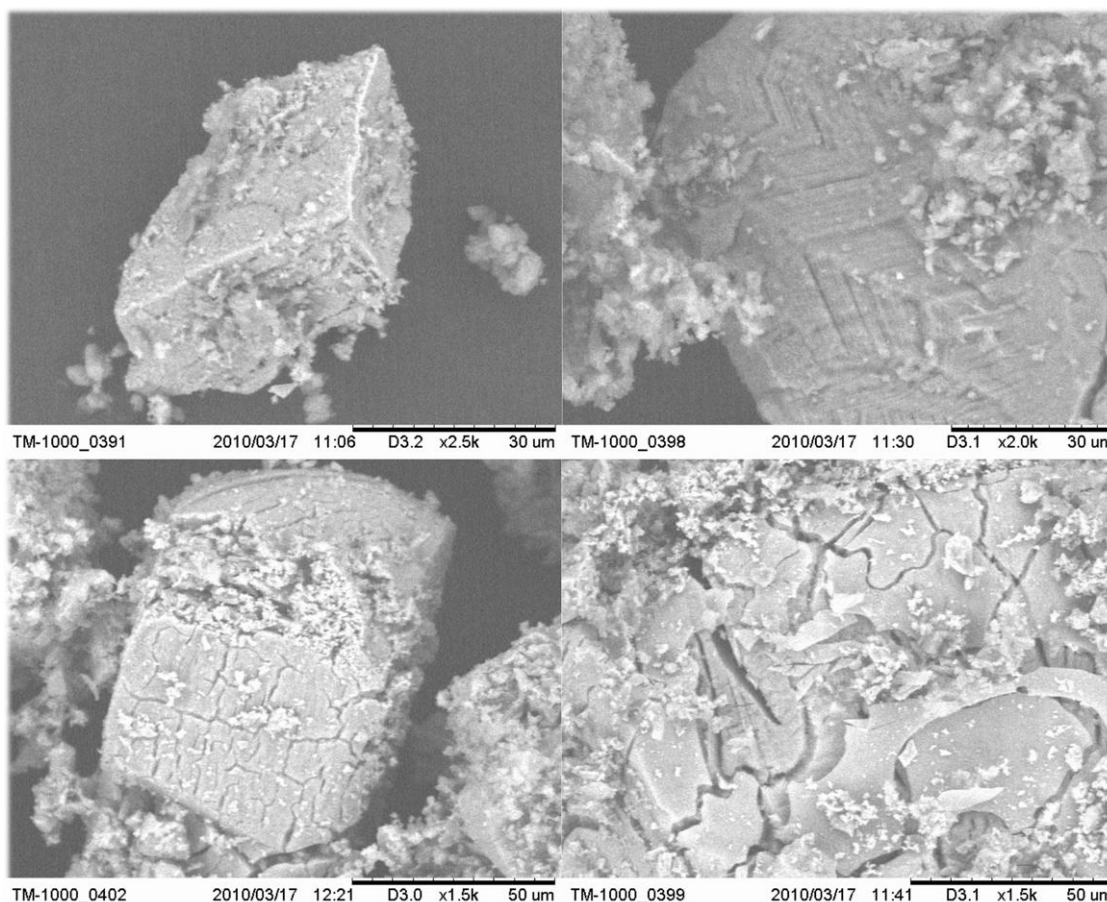


Figura 2.27. Imágenes obtenidas por SEM del residuo cerámico conseguido en la pirólisis de $17\text{-C}_7\text{H}_8$ con corriente de amoníaco elevada.

Por otro lado, la presencia de itrio y titanio en el sólido quedó confirmada mediante EDX, figura 2.26, mientras que el análisis elemental dio un contenido exiguo de hidrógeno (0.3%) y oxígeno (0.2%).

Llegados a este punto, decidimos caracterizar mejor este producto, y para ello se llevó a cabo un experimento de difracción de rayos-X de polvo cristalino, que reveló su naturaleza esencialmente amorfa, y cuyo difractograma solamente mostraba

pequeños picos correspondientes al nitruro de titanio, TiN, y al óxido de itrio, Y_2O_3 , como se puede ver en la figura 2.28.

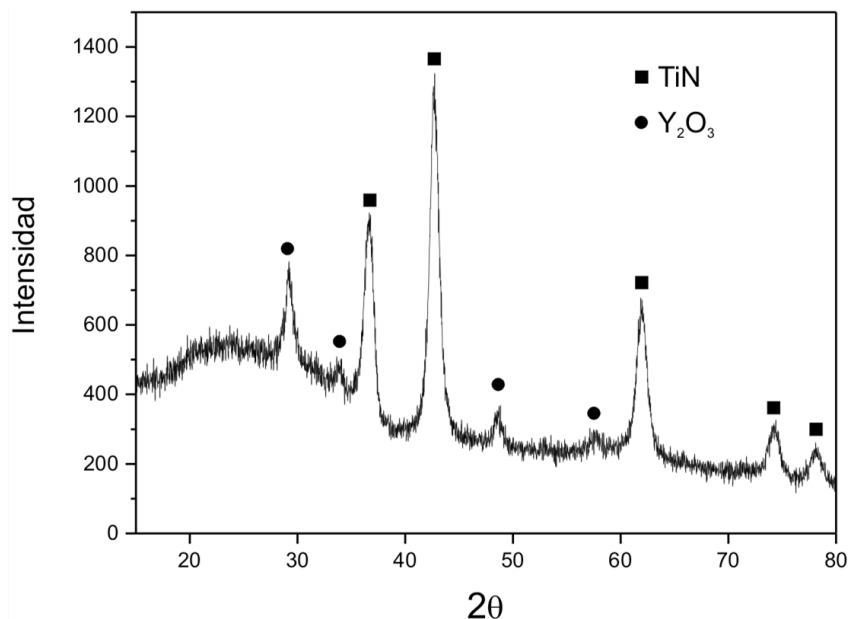


Figura 2.28. Difractograma de polvo cristalino del sólido obtenido por pirólisis de **17** en atmósfera de amoníaco (1350 sccm).

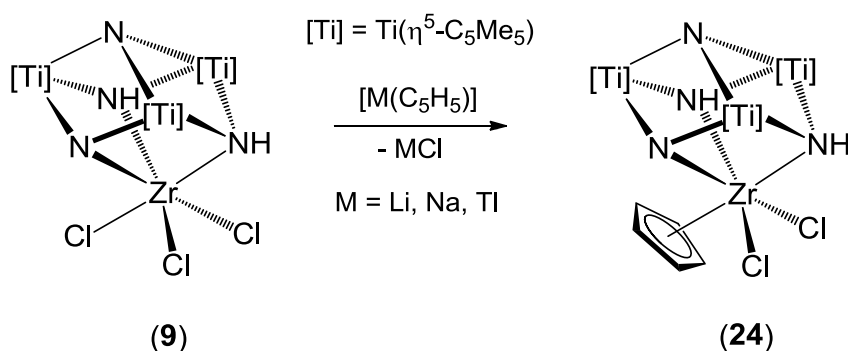
Dado que los derivados nitruro de tierras raras presentan una gran reactividad frente al aire y generan los correspondientes óxidos,^[104] la oxidación/hidrólisis de la muestra explicaría la presencia del óxido Y_2O_3 en este experimento. Para confirmarlo, se dejó una parte de la muestra expuesta al aire durante 20 horas y se comprobó que la cantidad de oxígeno, determinada por análisis elemental, había aumentado hasta el 1.3%, mientras que el resto de niveles permanecían casi inalterados (C: 0.4, H: 0.0 y N: 18.3% respectivamente).

2.2. REACTIVIDAD DE AZAHETEROMETALOCUBANOS CON DERIVADOS CICLOPENTADIENURO DE LOS GRUPOS PRINCIPALES

2.2.1. ESTUDIO PREPARATIVO

2.2.1.A. Reacciones con $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**)

Inicialmente se investigó el comportamiento del complejo $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**) frente a diversos ciclopentadienuros de metales de elementos representativos. Cuando se hace la reacción del compuesto **9** con los correspondientes $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$), en proporción 1:1 y tolueno como disolvente, se obtiene el derivado monociclopentadienilo **24**, esquema 2.15.

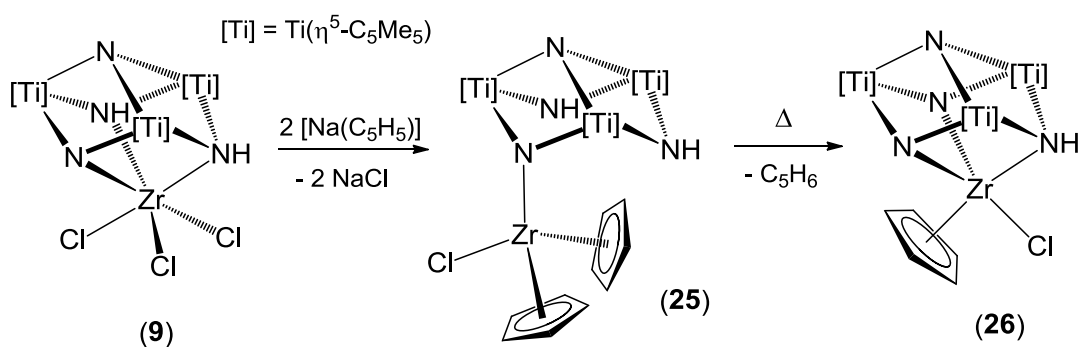


Esquema 2.15.

El complejo $[\text{CpCl}_2\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**24**) se aísla como un sólido de color rojo intenso, acompañado de una molécula de tolueno por cada dos del complejo, de acuerdo con los datos de RMN, IR y análisis elemental. Este compuesto es moderadamente soluble en hexano y muy soluble en disolventes como benceno, tolueno o cloroformo.

Los mejores resultados de rendimiento (85%) y pureza se alcanzan cuando utilizamos $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ como agente alquilante, ya que este produce un ataque selectivo y se obtiene **24**, aunque el reactivo de talio esté en exceso. Sin embargo, la reacción no es tan selectiva con los derivados de metales del grupo 1, y cuando se emplean proporciones superiores de estos, los productos obtenidos son diferentes.

Así, si se hace el tratamiento del complejo **9** con dos equivalentes de ciclopentadienuro de sodio, $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, en benceno- d_6 y se sigue la reacción por RMN- ^1H , se observa que precipita un sólido blanco y los espectros de resonancia revelan la aparición de un nuevo complejo cuyas señales se pueden asignar al derivado $[\text{Cp}_2\text{ClZr}\{\{\mu_3\text{-N}\}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})_2(\mu_3\text{-N})\}]$ (**25**), esquema 2.16. Cuando la disolución se filtra y posteriormente se calienta a una temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días, se origina la eliminación de ciclopentadieno (C_5H_6) por activación de uno de los dos enlaces N-H restantes y se obtiene el compuesto $[\text{CpClZr}\{\{\mu_3\text{-N}\}\}_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**26**).

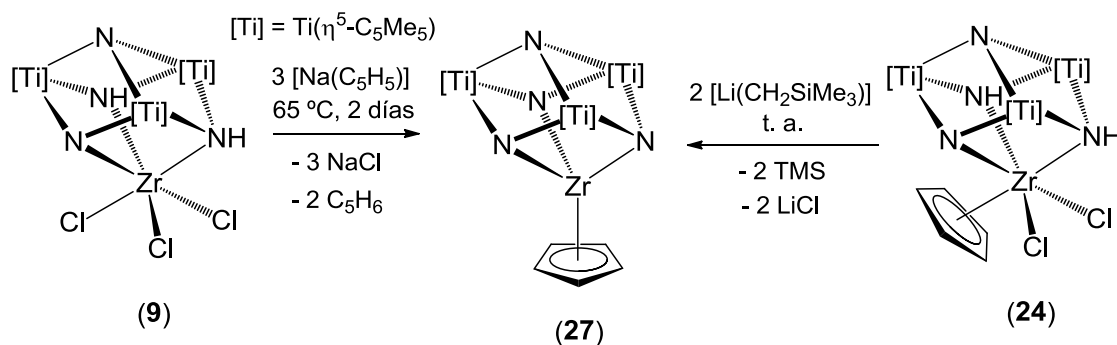


Esquema 2.16.

Lamentablemente, los productos **25** y **26** aparecen siempre impurificados en disolución con una cierta cantidad (aproximadamente un 15%) del complejo $[\text{CpZr}\{\{\mu_3\text{-N}\}\}_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**27**), que impidió aislarlos con suficiente pureza, ya que todos ellos presentan una solubilidad muy parecida en los disolventes habituales.

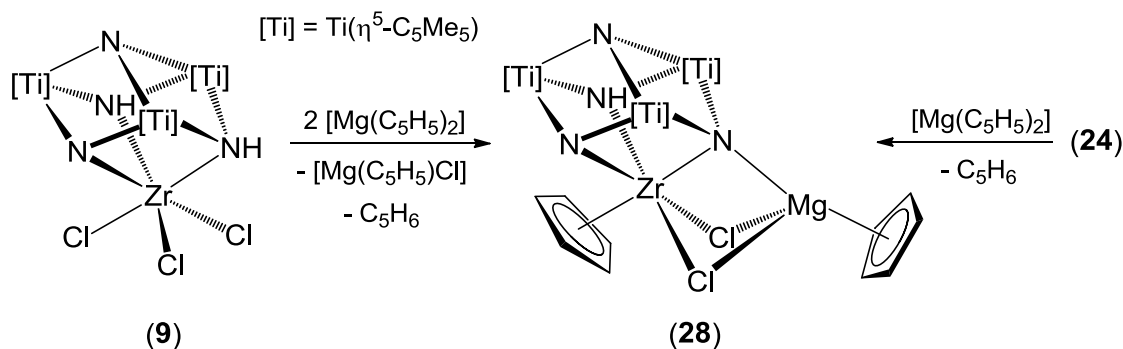
El derivado **27** se obtiene en la reacción del compuesto tricloruro **9** con exceso (3 o más equivalentes) de ciclopentadienuro de sodio durante dos días a $65\text{ }^\circ\text{C}$, esquema 2.17. El compuesto es un sólido de color verde intenso, sumamente soluble en todos los disolventes de uso común en nuestro laboratorio. Alternativamente, **27** se puede preparar con mayor pureza y rendimiento (79%) si partimos del monociclopentadienilo **24** y lo tratamos con dos equivalentes de trimetilsililmetilitio, $[\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$, a temperatura ambiente, esquema 2.17. El complejo **27** es muy

estable, tanto en disolución como en estado sólido, durante largos periodos de tiempo en atmósfera inerte.



Esquema 2.17.

La imposibilidad para aislar satisfactoriamente los productos intermedios en la transformación del derivado monociclopentadienilo **24** en el compuesto cubano **27**, utilizando [Na(C₅H₅)] o [Li(CH₂SiMe₃)] como agentes alquilantes, nos hizo probar con otros reactivos análogos. Así, cuando hicimos la reacción de **9** con dos equivalentes de [Mg(C₅H₅)₂], en tolueno a temperatura ambiente, sintetizamos el complejo [CpMg(μ-Cl)₂CpZr{(μ₄-N)(μ₃-N)(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**28**) como un sólido de color rojo intenso y con buen rendimiento (89%), esquema 2.18.



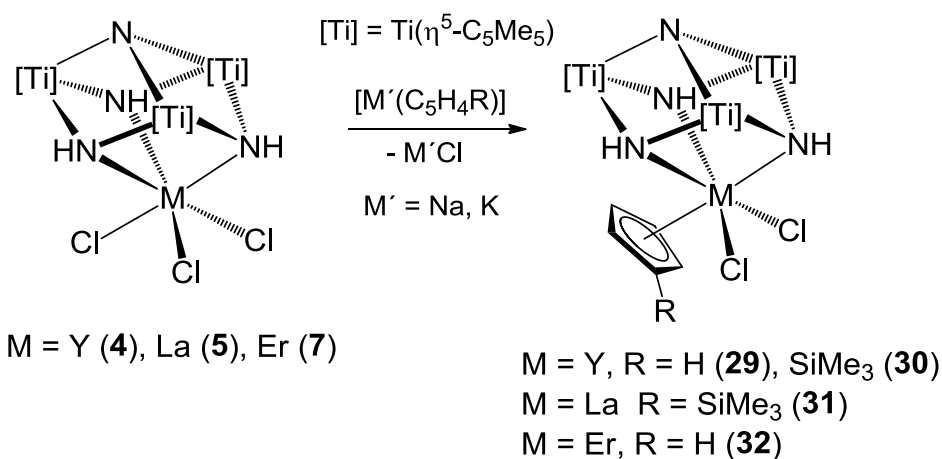
Esquema 2.18.

El compuesto **28** es poco soluble en hexano pero bastante soluble en el resto de disolventes de uso común en nuestro laboratorio y se puede almacenar durante largos periodos de tiempo en la Caja Seca. Esta singular especie puede obtenerse de manera alternativa a partir del derivado **24** y un equivalente de [Mg(C₅H₅)₂], esquema 2.18, lo que nos indica que el complejo **24** debe ser el primer paso en la transformación de **9** en **28**. Además, si nos fijamos en el esquema estructural de **28**,

nos damos cuenta que se corresponde con el compuesto **26** más una unidad de $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ coordinada. Por otro lado, el derivado **28** reacciona con dos equivalentes de $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ para dar el complejo **27**, $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ y ciclopentadieno, como productos identificados mediante RMN.

2.2.1.B. Reacciones con $[\text{Cl}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($M = \text{Y}$ (**4**), La (**5**), Er (**7**))

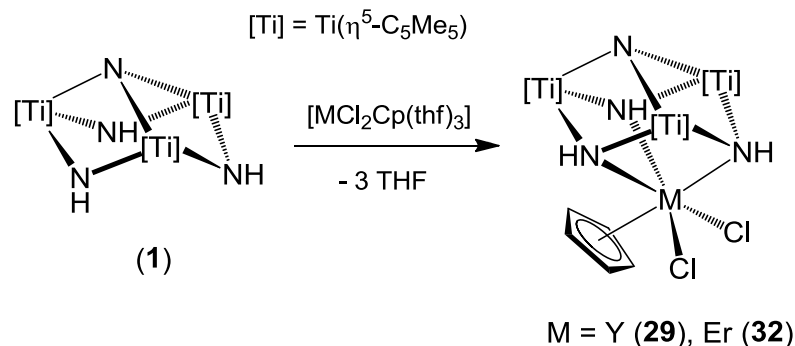
A la vista de los resultados obtenidos en la reactividad del derivado tricloruro de circonio **9** que acabamos de comentar, decidimos ampliar el estudio a los aductos con metales del grupo 3 y lantánidos $[\text{Cl}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($M = \text{Y}$ (**4**), La (**5**), Er (**7**)). Cuando estos sistemas se tratan con un equivalente de diversos ciclopentadienuros de sodio o potasio $[\text{M}'(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$ ($M' = \text{Na}$, $\text{R} = \text{H}$; $M' = \text{K}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$), en tolueno-tetrahidrofurano como disolvente, se obtienen los correspondientes complejos monociclopentadienilo **29** - **32**, esquema 2.19, con bajos rendimientos (24 - 48%). Todos ellos son sólidos de color amarillo o anaranjado, parcialmente solubles en hexano y solubles en tolueno o cloroformo.



Esquema 2.19.

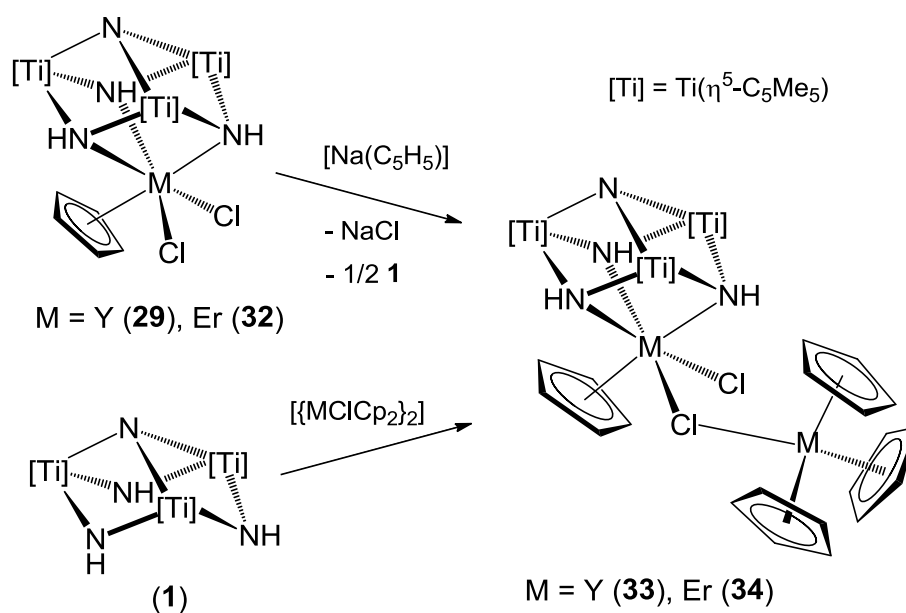
Con la intención de mejorar el rendimiento de obtención de estos complejos, se realizó el tratamiento del metaloligando $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**1**) con los correspondientes derivados $[\text{MCl}_2\text{Cp}(\text{thf})_3]$ ($M = \text{Y}, \text{Er}$), esquema 2.20. La nueva vía de

síntesis no supuso una mejora en el rendimiento global de las reacciones (28 y 23% respectivamente), pero sí conseguimos aumentar la pureza de los productos sintetizados.



Esquema 2.20.

Al igual que hicimos en el estudio de los compuestos de circonio, también efectuamos la reacción de los derivados **29** y **32** con un segundo equivalente de ciclopentadienuro de sodio, [Na(C₅H₅)]. Sin embargo, ahora el resultado es diferente, puesto que se obtienen los aductos [Cp₃M(μ -Cl)CpClM{(μ_3 -NH)₃Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (M = Y (**33**), Er (**34**)), esquema 2.21. Estos mismos complejos se preparan con mayor pureza si se hace el tratamiento del metaloligando **1** con un equivalente de los derivados bis(ciclopentadienilo) [(MClCp₂)₂] (M = Y, Er), esquema 2.21.



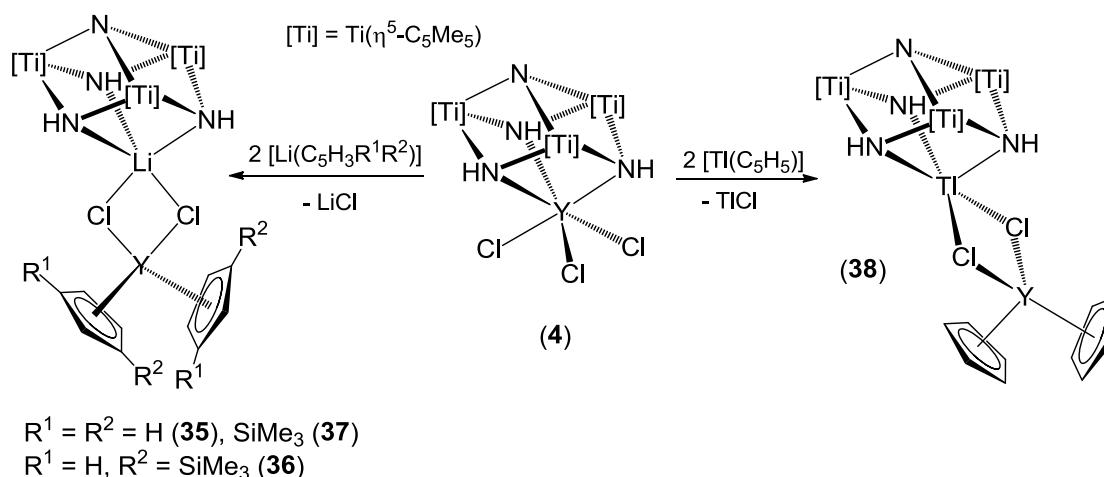
Esquema 2.21.

Los compuestos **33** y **34** son sólidos de color naranja insolubles en el medio de reacción y se obtienen con bajos rendimientos (18 y 43% respectivamente). Ambos son estables en estado sólido durante largos periodos de tiempo en atmósfera inerte, pero en benceno- d_6 o cloroformo- d_1 , el complejo de itrio **33** evoluciona, de acuerdo con lo observado por espectroscopía de RMN- 1H y $^{13}C\{^1H\}$, para dar una mezcla de compuestos donde los mayoritarios son $[TiCp^*(\mu-NH)_3(\mu_3-N)]$ (**1**) y $[YClCp_2]_2$. Esto mismo se observa en el tratamiento del derivado $[CpCl_2Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**29**) con un equivalente de $[YCp_3]$ o $[Na(C_5H_5)]$.

Los resultados obtenidos parecen indicar que la congestión estérica alrededor del centro metálico M en la supuesta unidad $[Cp_2ClM\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ no permite su formación. De hecho, el sistema trinuclear $[TiCp^*(\mu-NH)_3(\mu_3-N)]$ (**1**) no reacciona con $[YCp_3]$ o $[LaCp_3]$, incluso manteniendo la mezcla de reacción con calentamiento prolongado a 100 °C.

Este comportamiento también lo habíamos observado en la formación del complejo de circonio **25**, ya que al intentar construir el cubano $[Cp_2ClZr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$, la unidad $[ZrClCp_2]$ quedaba coordinada únicamente a través del grupo nitruro puente, impidiendo una descoordinación y reorganización de ligandos similar a la que ocurre para itrio o erbio.

A la vista de las dificultades encontradas para obtener los complejos **29** - **32** empleando ciclopentadienuros de sodio o potasio, pensamos cambiar estos reactivos por los análogos de litio o talio, que, como comprobamos en la sección 2.2.1.A, proporcionaban mejor rendimiento y selectividad. Sorprendentemente, cuando se hace la reacción entre el aducto de itrio $[Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**4**) y las sales $[Li(C_5H_5)]$, $[Tl(C_5H_5)]$ o sus trimetilsilil derivados, incluso en proporción 1:1, no se obtienen los correspondientes compuestos $[CpCl_2M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$, sino los complejos $[(C_5H_3R^1R^2)_2Y(\mu-Cl)_2M'\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($M' = Li, R^1 = R^2 = H$ (**35**), $R^1 = H, R^2 = SiMe_3$ (**36**), $R^1 = R^2 = SiMe_3$, (**37**); $M' = Tl, R^1 = R^2 = H$ (**38**)), esquema 2.22.



Esquema 2.22.

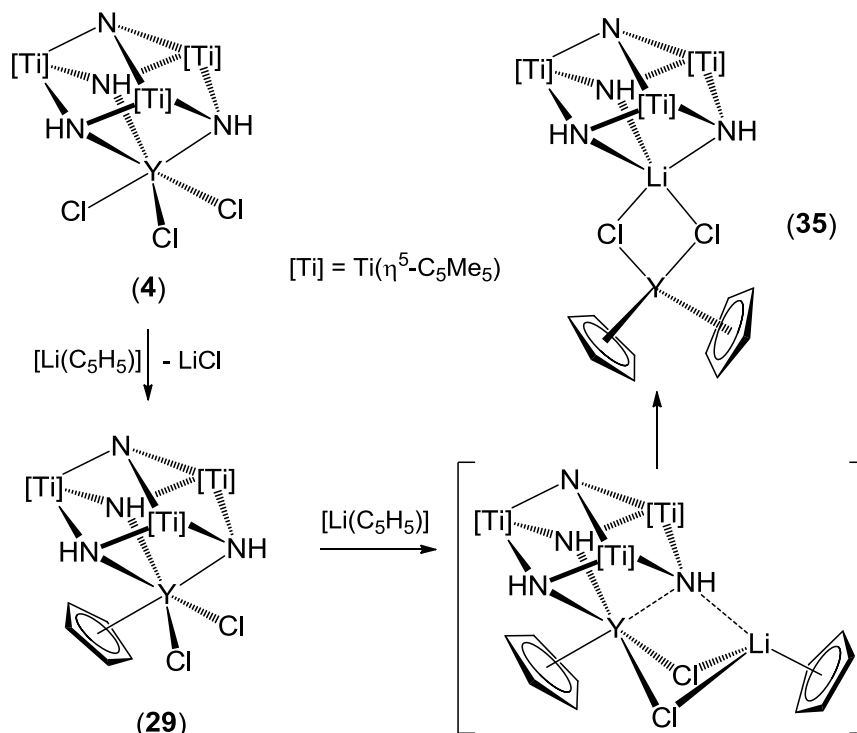
Cuando en la reacción se utilizan dos equivalentes del ciclopentadienuro metálico, proporción 1:2, estos productos se obtienen con rendimientos de moderados a buenos (48 - 85%), y son sólidos de color amarillo poco solubles en hexano aunque bastante solubles en tolueno o cloroformo. Además, los cuatro complejos se mantienen inalterados tanto en disolución como en estado sólido, bajo atmósfera de argón, durante largos periodos de tiempo.

La caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal del complejo **36** nos permitió establecer que el átomo de litio o talio queda coordinado a los tres grupos μ -NH, desplazando al itrio de la unidad tipo cubo. Es de suponer que la formación de estos compuestos se inicie con la sustitución de uno de los átomos de cloro por un grupo ciclopentadienilo, liberándose el cloruro del metal correspondiente. Esta propuesta se pudo confirmar a través de la reacción del complejo [CpCl₂Y{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**29**) con un equivalente de [Li(C₅H₅)] para dar el sistema **35**.

Una vez más, el requerimiento estérico de los ligandos ciclopentadienilo hace inviable la formación de un complejo del tipo [Cp₂ClY{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] y, en este caso, origina la descoordinación del átomo de itrio y la reorganización del sistema para generar una estructura más estable.

En el esquema 2.23 se hace una propuesta general sobre el proceso de formación de los complejos **35** - **38**, ejemplificada en la obtención de **35**. Como se ha ido comentando y comprobando para todos los compuestos, parece claro que el

primer paso en estas transformaciones consiste en una reacción de metátesis, con la sustitución de uno de los átomos de cloro por un ligando ciclopentadienilo.

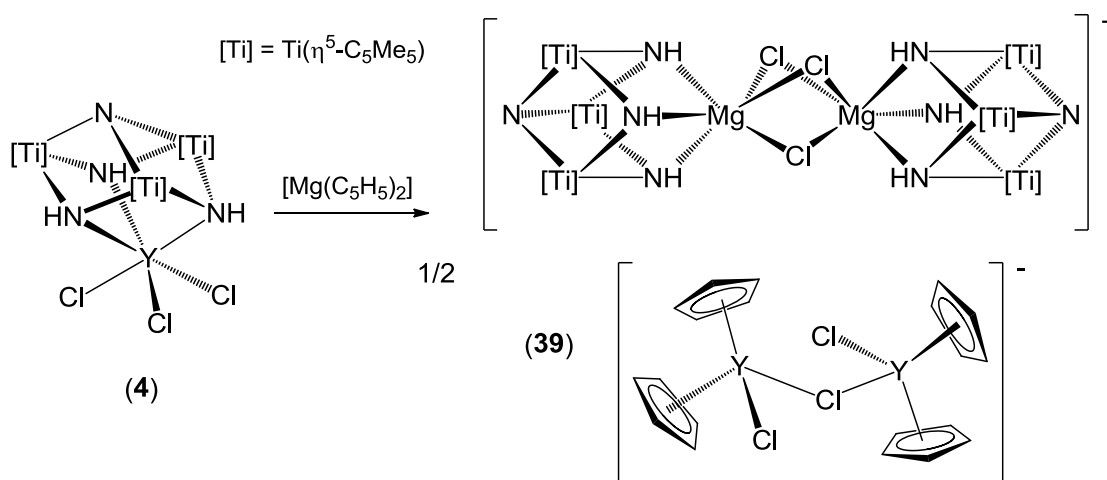


Esquema 2.23.

Posteriormente, la adición de un segundo equivalente de $[M(C_5H_5)]$ implicaría la interacción de esta unidad con el sistema cubano, a través de puentes imido y cloro, para dar especies similares al compuesto $[CpMg(\mu\text{-Cl})_2CpZr\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**28**). Una segunda reacción de metátesis formaría el fragmento $[YCIP_2]$ que, debido a su gran requerimiento estérico, sería expulsado del metalocubano y su posición ocupada por el haluro metálico MCl generado en esta etapa. No obstante, el itrio se mantendría unido a la estructura a través de grupos cloro puente, tan habituales y conocidos en la bibliografía para estos elementos.^[105]

Si en lugar de los derivados de litio o talio usamos el magnesiano $[Mg(C_5H_5)_2]$ en proporción 1:1, la reacción va aún más allá y se obtiene un sólido cristalino que se caracterizó como $[(\mu\text{-Cl})_3Mg_2\{(\mu_3\text{-NH})_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2][\{YCIP_2\}_2(\mu\text{-Cl})]$ (**39**), esquema 2.24. Este mismo producto también se obtiene si tratamos el derivado

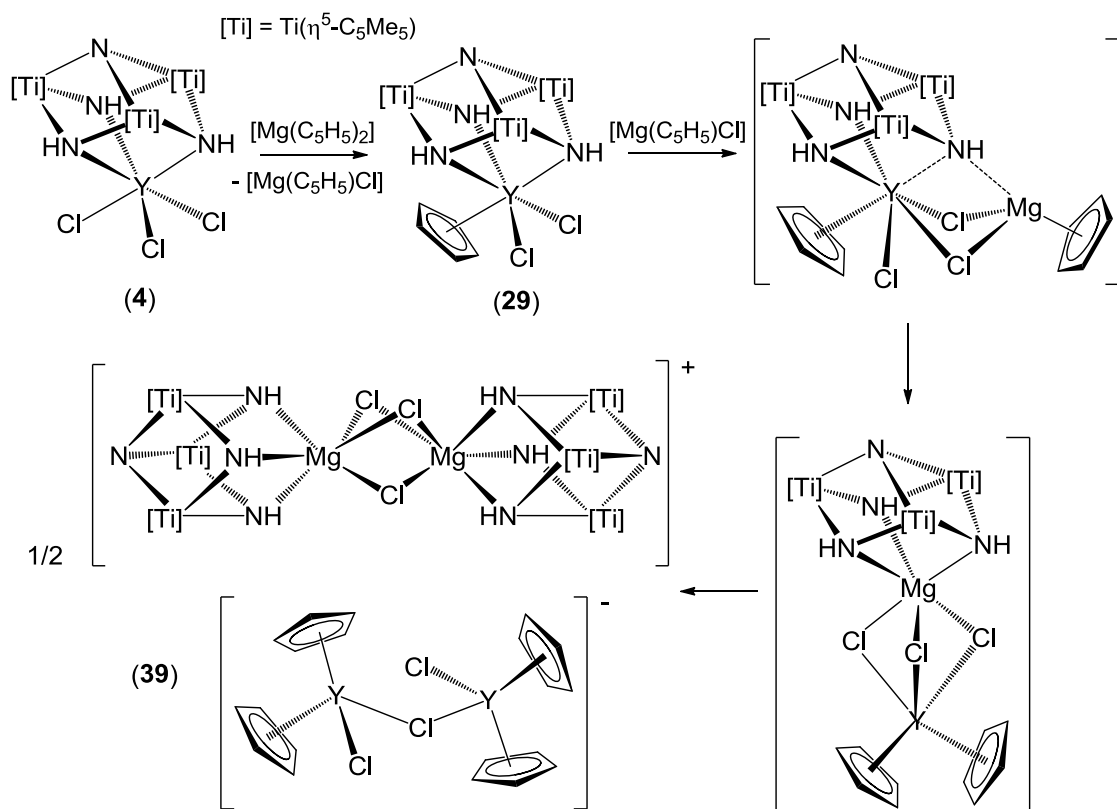
monociclopentadienilo **29** con $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ en proporción 2:1, lo que nos sugiere que la formación del complejo **29** es el primer paso en la reacción a partir de **4**.



Esquema 2.24.

El compuesto iónico **39** se sintetiza en un 48% de rendimiento y es un sólido de color amarillo cristalino, insoluble en la mayoría de disolventes de uso común en nuestro laboratorio, salvo cloroformo. Además, es estable durante largos periodos de tiempo en el interior de la Caja Seca.

La reacción con bis(ciclopentadienil)magnesio, $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, puede transcurrir a través de un mecanismo como el que proponemos en el esquema 2.25. El primer paso debe ser la formación del complejo monociclopentadienilo **29** y el reactivo de Grignard $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$. Posiblemente, este magnesiano quedaría coordinado en una asociación similar a la del compuesto de circonio **28**. Dicho intermedio evolucionaría hacia una situación análoga a la que hemos planteado para los derivados de litio y talio, que en este caso no sería estable y generaría el producto final $[(\mu\text{-Cl})_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2][\{\text{YCICp}_2\}_2(\mu\text{-Cl})]$ (**39**).



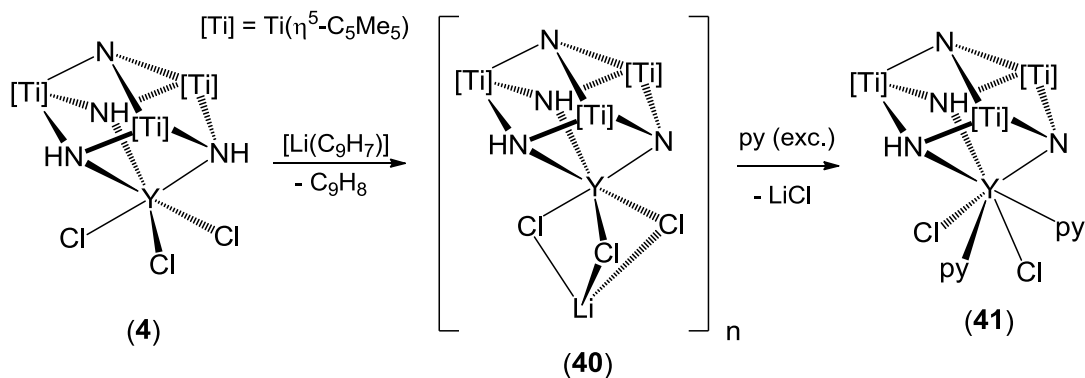
Esquema 2.25.

Una vez estudiado cómo afecta la adición de diversas proporciones de ciclopentadienuros de metales de los grupos representativos a los aductos tricloruro preparados en el apartado 2.1, nos planteamos variar el tamaño de los ligandos ciclopentadienilo a incorporar y evaluar su influencia en estos procesos de metátesis.

Por ello, se llevó a cabo la reacción del complejo de itrio $[Cl_3Y\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (4) con un equivalente de indenillitio, $[Li(C_9H_7)]$. El proceso transcurre con eliminación de indeno, C_9H_8 , identificado mediante RMN-¹H, y la aparición de un precipitado de color rojo intenso que se caracterizó como el compuesto $[Li(\mu-Cl)_3Y\{\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (40), esquema 2.26.

De nuevo, el cloruro de litio generado tras la reacción de metátesis queda retenido en el complejo resultante, dando lugar a una estructura presumiblemente polimérica. Para eliminarlo, disolvimos el producto 40 en piridina, de tal manera que, tras concentrar y enfriar la disolución a -30 °C, precipitaron de la misma cristales de color rojo intenso, que correspondían al derivado $[(py)_2Cl_2Y\{\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$.

N)}} (**41**), esquema 2.26. De esta forma separamos el cloruro de litio, que quedaría en disolución formando algún aducto de tipo $[\text{LiCl}(\text{py})_n]$, similar a otros descritos en la bibliografía.^[106]



Esquema 2.26.

Los complejos **40** y **41** se discutirán con mayor detenimiento en el siguiente apartado, ya que estructuralmente se asemejan a los compuestos allí comentados. En su formación, se libera indeno por activación de uno de los enlaces N-H, lo que puede estar relacionado con el menor carácter ácido del indeno respecto al ciclopentadieno ($\text{pK}_a \text{C}_9\text{H}_8 = 20.1$ y $\text{pK}_a \text{C}_5\text{H}_6 = 18.0$)^[107] y su mayor requerimiento estérico.

2.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los nuevos complejos azaheterometalocubanos preparados en este apartado se caracterizaron mediante análisis elemental de C, H y N (ver *Capítulo 4. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 en disolución. Además, la estructura en estado sólido de los compuestos **28**, **32** - **34**, **36** y **39** se determinó mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Por otra parte, al igual que se comentó en el apartado anterior, la ausencia de volatilidad y la gran inestabilidad de estas especies impidió obtener datos significativos de los espectros de masas con la técnica de impacto electrónico (IE, 70 eV).

2.2.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

En las tablas 2.10 y 2.11 se recogen las principales bandas de absorción de los espectros de infrarrojo en estado sólido (dispersión en KBr) de los compuestos **24** - **39**, así como su asignación tentativa. Una característica común a todos ellos, salvo lógicamente el derivado nitruro con circonio $[\text{CpZr}\{\mu_3\text{-N}\}_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3\{\mu_3\text{-N}\}]$ (**27**), es la presencia de una o dos absorciones correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H, $\nu_{\text{st}}(\text{NH})$,^[90] de los grupos imido, a valores de número de onda no muy lejanos al correspondiente al complejo imido-nitruro **1** (3352 cm^{-1}).^[37] Otro aspecto común en todos ellos es la aparición de las bandas propias de los ligandos Cp* y del enlace Ti-Cp*.^[91-92] Además, también se hace una asignación tentativa de las absorciones correspondientes a los fragmentos Ti-N-Ti y Ti-N-M, por comparación con las del metaloligando libre **1**,^[37] el azametaloalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4\{\mu_3\text{-N}\}_4]$ (**2**)^[31] y distintas especies que presentan estos fragmentos.^[37,93]

Tabla 2.10. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **24** - **32**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
(24)	3338 m	2907 f, 2857 m, 1494 d, 1431 m, 1376 f, 1067 d, 1019 m, 803 mf	425 m	702 mf, 659 mf, 612 f	3022 d, 1604 d, 879 d, 525 m, 482 d, 465 d, 447 m
(27)		2908 f, 2856 f, 1494 d, 1434 m, 1374 m, 1009 m, 777 mf	447 mf	729 m, 643 mf, 607 mf	1646 d, 1259 d
(28)	3331 d	2907 f, 2857 f, 2723 d, 1493 d, 1443 m, 1376 f, 1066 d, 1011 f, 771 mf	427 m	738 mf, 712 mf, 675 mf, 664 mf, 632 mf, 612 mf	3091 d, 1120 d, 803 mf, 538 f, 470 d
(29)	3325 m	2977 m, 2911 f, 2859 m, 1492 m, 1428 m, 1378 f, 1066 d, 1016 m, 775 mf	424 m	723 mf, 686 f, 650 mf, 616 mf	3100 d, 549 d, 526 d, 470 m
(30)	3319 m	2945 f, 2910 mf, 1491 d, 1429 f, 1377 mf, 1065 d, 1039 f, 1023 d	419 m	738 mf, 691 mf, 653 mf	3085 d, 1242 f, 1183 m, 908 f, 839 mf, 578 m, 473 d, 440 d
(31)	3345 d, 3311 f	2947 m, 2911 f, 1488 d, 1444 m, 1426 m, 1379 f, 1064 d, 1041 m, 1026 m, 762 mf	417 d	735 f, 694 mf, 660 mf	3078 d, 1241 f, 1183 m, 904 m, 837 mf, 532 d, 478 m, 435 d
(32)	3326 m	2912 f, 1491 m, 1428 f, 1378 f, 1067 d, 1016 f, 775 mf	421 m	724 mf, 687 mf, 649 mf, 616 mf	3024 d, 879 d, 524 d, 470 m, 397 m

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Como no podía ser de otra manera, ya que en todos los complejos existe al menos un ligando $\text{C}_5\text{H}_3\text{R}'\text{R}''$, aparecen las absorciones características de la vibración de tensión $\nu(\text{C-H})$ entre 3000 y 3100 cm^{-1} .^[90,108] Además, cuando contiene el fragmento trimetilsililo, como en los derivados **30**, **31**, **36** y **37**, este exhibe sus propias bandas características.^[109] Entre ellas, destacan las que se asignan a la vibración simétrica del grupo SiMe_3 , δ_s , alrededor de 1240 cm^{-1} , y la deformación asimétrica de los enlaces C-H, γ_{as} , que se observa aproximadamente a 835 cm^{-1} .

Por otra parte, aquellos compuestos que se obtienen con alguna molécula de tolueno de cristalización, muestran una banda débil a 1603 o 1604 cm^{-1} , característica de su presencia.

Tabla 2.11. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **33** - **39**.^a

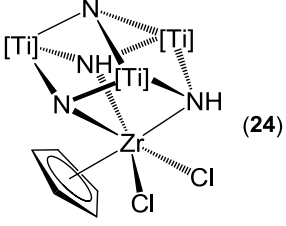
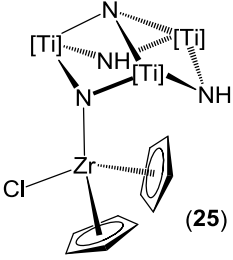
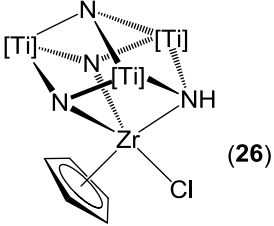
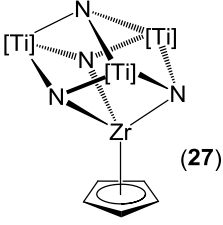
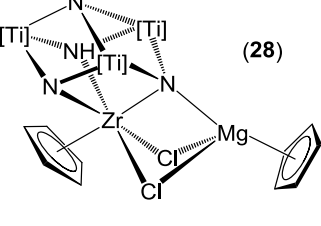
	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
(33)	3326 m	2911 f, 2858 m, 1494 m, 1427 m, 1378 f, 1066 d, 1014 f, 763 mf	434 m	731 mf, 695 f, 655 mf, 617 f	3093 d, 3022 d, 1603 d, 1237 d, 531 d, 466 m
(34)	3327 m	2910 f, 1492 d, 1429 m, 1377 f, 1066 d, 1013 mf, 766 mf	430 d	733 mf, 696 f, 655 mf	3091 d, 1603 d, 1262 d, 529 d, 473 m, 404 d
(35)	3351 m	2911 mf, 2858 f, 1492 d, 1432 m, 1377 f, 1067 d, 1013 f, 781 mf	433 m	732 f, 657 mf, 625 f	3088 d, 1261 d, 602 m, 480 d
(36)	3353 m	2950 f, 2912 f, 1490 d, 1444 m, 1378 f, 1364 m, 1064 d, 1043 f, 775 mf	434 m	754 mf, 659 mf, 644 f, 629 f	3080 d, 1243 f, 1179 m, 952 d, 907 m, 837 mf, 605 m, 480 d, 421 m
(37)	3356 f	2950 mf, 2910 mf, 1490 d, 1440 f, 1378 f, 1080 f, 1026 d, 781 f	434 f	754 mf, 660 mf, 644 f, 626 m	3051 d, 1317 d, 1241 f, 1212 d, 926 f, 835 mf, 604 m, 478 f
(38)	3323 d	2909 f, 2857 m, 1493 d, 1429 m, 1377 f, 1066 d, 1013 m, 765 mf	427 m	734 mf, 663 mf	3072 d, 528 d, 476 d
(39)	3345 m	2910 f, 2858 m, 1488 d, 1426 m, 1378 m, 1066 d, 1013 f, 771 mf	440 d	686 mf, 655 mf	3091 d, 1604 d, 480 d, 408 d

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

2.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La tabla 2.12 recoge los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **24** - **28** en benceno- d_6 a temperatura ambiente.

Tabla 2.12. Datos de RMN de los compuestos **24 - 28** en C₆D₆ a 20 °C.^a

Complejo	Asignación	¹ H	¹³ C{ ¹ H}
 (24)	NH C ₅ H ₅ C ₅ H ₅ C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	11.23 (sa, 2H) 11.64 ^b (sa, 1H), 10.89 ^b (sa, 1H) 6.26 (s, 5H), 6.14 ^b (s, 5H) 2.02 (sa, 30H), 1.98 (s, 15H) 2.13 ^b (s, 15H), 2.05 ^b (s, 15H), 2.04 ^b (s, 15H)	116.0 125.6, 122.3 12.9, 12.6
 (25)	NH C ₅ H ₅ C ₅ H ₅ C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	14.05 (sa, 2H) 6.11 (s, 10H) 2.12 (s, 30H), 1.88 (s, 15H)	113.5 118.1, 117.2 12.9, 12.1
 (26)	NH C ₅ H ₅ C ₅ H ₅ C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	13.57 (sa, 1H) 6.30 (s, 5H) 2.10 (s, 15H), 1.97 (s, 30H)	114.2 119.5, 119.0 12.1, 11.1
 (27)	C ₅ H ₅ C ₅ H ₅ C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	6.16 (s, 5H) 2.06 (s, 45H)	111.1 119.2 12.1
 (28)	NH C ₅ H ₅ C ₅ H ₅ C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	11.04 (sa, 1H) 6.74 (s, 5H), 6.19 (s, 5H) 2.13 (s, 15H), 2.02 (s, 15H), 1.91 (s, 15H)	114.9, 107.3 120.7, 120.5, 119.7 12.9, 12.85, 12.83

^a Desplazamiento químico (δ). ^b Datos de RMN en cloroformo-d₁ a -40 °C.

El espectro de protón del complejo [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**) a temperatura ambiente es coherente con una simetría aparente C_s y muestra, además de la resonancia del ligando ciclopentadienilo introducido, señales más anchas de lo normal para los grupos imido μ-NH y dos de los anillos Cp*. Esta situación cambia cuando bajamos la temperatura y, a -40 °C, las señales anchas se

dividen en dos singletes, de acuerdo con una simetría C_1 del complejo en disolución, figura 2.29. Además, se realizaron experimentos NOESY-1D y observamos que al irradiar la resonancia del grupo Cp, se ve afectada la señal ancha correspondiente a dos de los tres ligandos pentametilciclopentadienilo.

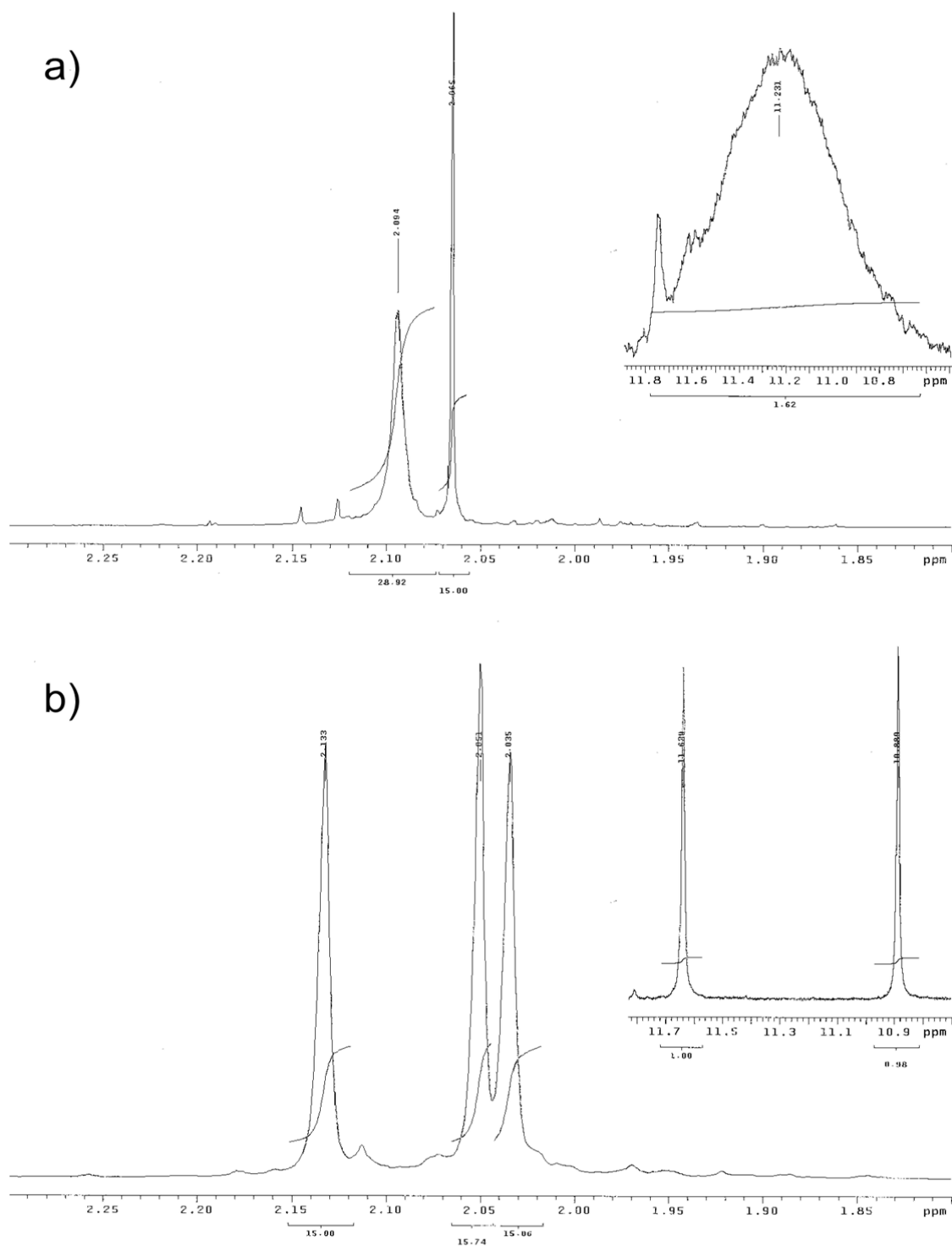


Figura 2.29. Ampliación de las zonas de los espectros de protón en $CDCl_3$ donde aparecen las señales de los ligandos Cp* e imido puente en el complejo 24: a) 25 °C y b) -40 °C.

Estos resultados nos sugieren la existencia de un proceso de intercambio de baja energía en disolución, muy similar al estudiado para los sistemas $[(^t\text{BuN})\text{Cl}_2\text{M}\{\mu_3\text{-N}(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).^[53] Los parámetros cinéticos del proceso dinámico, tabla 2.13,^[110] se determinaron en base a los datos de espectroscopía dinámica de RMN-¹H para el intercambio de las señales de los ligandos Cp*, utilizando el programa gNMR,^[111] y confirman la semejanza con los encontrados para los complejos de niobio y tántalo antes mencionados.^[53]

Tabla 2.13. Parámetros cinéticos para el proceso de torsión trigonal en el complejo **24**.

log A	12.5 ± 1.6
E_a (kcal mol ⁻¹)	12.9 ± 0.4
ΔH[‡] (kcal mol ⁻¹)	12.4 ± 0.4
ΔS[‡] (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	-3.1 ± 1.4
ΔG[‡]^{298K} (kcal mol ⁻¹)	13.3

El proceso se conoce como torsión trigonal (*trigonal twist*) y se puede describir como una rotación del ligando organometálico alrededor del fragmento $[\text{ZrCl}_2\text{Cp}]$, que pasa de tener un entorno de antiprisma trigonal a prisma trigonal y de nuevo a antiprisma trigonal, tal y como se esquematiza en la figura 2.30. Lógicamente, el grupo nitruro puente a circonio evita así ocupar la posición *trans* al ligando ciclopentadienilo.

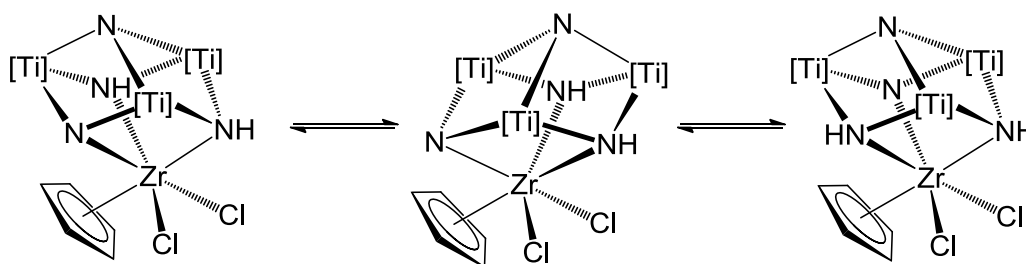


Figura 2.30. Proceso de torsión trigonal (*trigonal twist*) en el complejo **24**.

El espectro de RMN-¹H del compuesto **25** también suministra información estructural interesante. En él, aparecen todas las señales esperables para una simetría C_s del complejo en disolución, pero a diferencia del resto de azaheterometalocubanos preparados en esta Memoria, la resonancia correspondiente a los grupos imido $\mu\text{-NH}$ (14.05 ppm) se sitúa a campo más débil que en el sistema de

partida **1**, donde aparece a 13.80 ppm. Además, los valores de desplazamiento químico de los carbonos *ipso* de los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ en **1** (117.3 ppm) y en **25** (118.1 y 117.2 ppm) son muy parecidos. Estos dos hechos se han observado previamente en otros derivados preparados en nuestro grupo de investigación, como $[\text{Me}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})_2(\mu_3\text{-N})\}]^{[52]}$ (M = Si, Ge, Sn) o $[\text{RHg}\{(\mu_3\text{-N})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})_2(\mu_3\text{-N})\}]^{[57]}$ (R = N(SiMe₃)₂, CH₂SiMe₃), y se atribuyen a la coordinación monodentada del sistema trinuclear de titanio, que en el caso del compuesto **25** se debe a la congestión estérica producida por los dos ligandos ciclopentadienilo introducidos.

El complejo **26**, que se obtiene por activación de uno de los enlaces N-H del derivado **25** y eliminación de ciclopentadieno, presenta también espectros de RMN acordes con una simetría C_s en disolución. Así, los fragmentos Cp* muestran en protón dos resonancias en proporción 1:2 a 2.10 y 1.97 ppm, junto a un singlete para los cinco protones del grupo ciclopentadienilo a 6.30 ppm y otro singlete a 13.57 ppm para el ligando $\mu\text{-NH}$ restante.

En el compuesto cubano de circonio **27** se recupera la simetría C_{3v} del compuesto de partida **1** y por eso sus espectros reflejan la equivalencia de los tres grupos pentametilciclopentadienilo. Las señales de resonancia de estos ligandos aparecen a desplazamientos químicos muy similares a los de otros complejos con disposición cubana, como el sistema **2** o los derivados $\{[\text{Ti}_4\text{Cp}^*_3\text{Cp}^R\}\mu_3\text{-N}\}_4\}^{[93]}$.

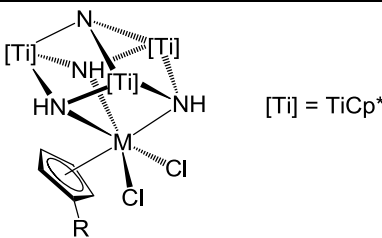
Más complicados son los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **28**. La presencia del fragmento $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ provoca una disminución de la simetría molecular hasta C_1 , por lo que las señales de los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ en protón constituyen un conjunto de tres singletes en proporción 1:1:1. Además, gracias a los datos de RMN de los complejos $[\text{CpCl}_2\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**24**), $[\text{CpClZr}\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**26**) y $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{[112]}$ podemos asignar las dos resonancias observadas en la zona de los grupos ciclopentadienilo para **28**. Así, la que aparece a 6.74 ppm en protón y 114.9 ppm en carbono-13 debe corresponder al

ligando Cp unido a circonio, mientras que la detectada a 6.19 ppm en protón y 107.3 ppm en carbono-13 se atribuye al ciclopentadienilo unido a magnesio, ya que para el derivado $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ se sitúan a 5.97 y 107.7 ppm respectivamente.^[112]

A continuación, en la tabla 2.14 se presentan los datos de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 para los compuestos **29** - **31** en benceno- d_6 a temperatura ambiente. Una vez más, el espectro del derivado de erbio **32** no se pudo registrar debido a la naturaleza fuertemente paramagnética del centro metálico.

En los espectros de RMN- ^1H aparece una resonancia correspondiente a los tres protones de los grupos imido $\mu\text{-NH}$, a campo más alto que en el ligando $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) (13.80 ppm en C_6D_6 y 13.42 ppm en CDCl_3), lo que una vez más nos confirma su coordinación tridentada. Además, se observa un singlete para los fragmentos Cp^* y las señales correspondientes al grupo ciclopentadienilo del metal incorporado.

Tabla 2.14. Datos de RMN de los compuestos **29** - **31** en C_6D_6 a 20 °C.^a

$[\text{Cp}^R\text{Cl}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ 			
Complejo	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
M = Y, R = H (29) ^b	NH C_5H_5 C_5H_5 C_5Me_5 C_5Me_5	12.43 (sa, 3H) 5.98 (s, 5H) 2.15 (s, 45H)	111.5 123.3 12.5
M = Y, R = SiMe_3 (30)	NH $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ C_5Me_5 C_5Me_5 $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$	11.92 (sa, 3H) 6.69 (m, 2H), 6.17 (m, 2H) 1.95 (s, 45H) 0.66 (s, 9H)	123.0, 120.0, 112.7 122.5 12.7 1.2
M = La, R = SiMe_3 (31)	NH $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ C_5Me_5 C_5Me_5 $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$	13.63 (sa, 3H) 6.95 (m, 2H), 6.26 (m, 2H) 1.93 (s, 45H) 0.74 (s, 9H)	123.3, 123.0, 113.8 121.9 12.0 1.2

^a Desplazamiento químico (δ). ^b Datos de RMN en CDCl_3 .

La equivalencia de los tres ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ nos sugiere la existencia de un proceso de intercambio de baja energía, similar al propuesto para el complejo **24** u otros estudiados anteriormente en nuestro grupo, como el del compuesto $[(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N})\text{Cl}_2\text{Ti}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$.^[53] Este proceso de torsión trigonal cambia el entorno geométrico del centro metálico M en el fragmento $[\text{MCl}_2\text{Cp}]$, siguiendo la secuencia antiprisma trigonal - prisma trigonal - antiprisma trigonal, lo que supone la rotación del ligando organometálico **1** alrededor del metal incorporado M, figura 2.31.

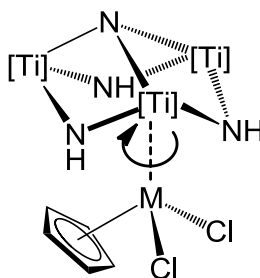


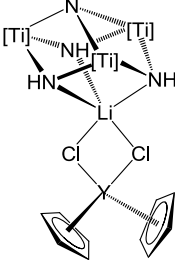
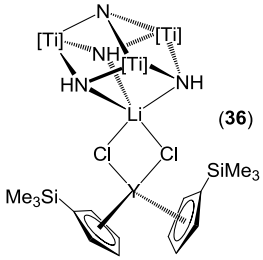
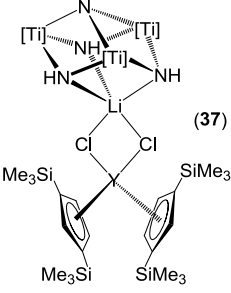
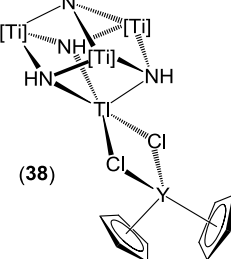
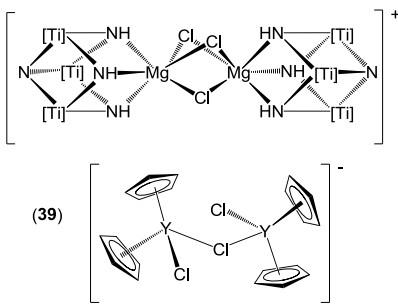
Figura 2.31. Situación de los complejos **29** - **31** en disolución a temperatura ambiente.

Como ya se comentó en la discusión de resultados, el compuesto $[\text{Cp}_3\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{CpClY}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**33**) no se pudo caracterizar mediante resonancia magnética nuclear, ya que tanto en benceno- d_6 como en cloroformo- d_1 , las únicas señales identificables eran las de los complejos $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) y $[\{\text{YCICp}_2\}_2]$, lo que apunta a una descomposición y posterior redistribución de ligandos en disolución.

Finalmente, en la tabla 2.15 se muestran los datos de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 para los derivados **35** - **39**, obtenidos por reacción del aducto **4** con diversos ciclopentadienuros de litio, talio y magnesio.

Los espectros de los complejos con litio o talio ponen de manifiesto la existencia de un proceso de intercambio de baja energía en disolución, similar al representado en la figura 2.31, que hace equivalentes tanto a los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ como a los ligandos imido $\mu\text{-NH}$.

Tabla 2.15. Datos de RMN de los compuestos **35** - **39** en CDCl_3 a $20\text{ }^\circ\text{C}$.^a

Complejo	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 (35)	NH C_5H_5 C_5H_5 C_5Me_5 C_5Me_5	12.69 (sa, 3H) 6.05 (s, 10H) 2.07 (s, 45H)	111.4 119.8 11.7
 (36)	NH $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ C_5Me_5 C_5Me_5 $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$	12.68 (sa, 3H) 6.25 (m, 4H), 6.17 (m, 4H) 2.06 (s, 45H) 0.18 (s, 18H)	120.6, 119.0, 114.4 119.7 11.8 0.3
 (37)	NH $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ C_5Me_5 C_5Me_5 $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$	12.73 (sa, 3H) 6.34 (m, 4H), 6.22 (m, 2H) 2.06 (s, 45H) 0.18 (s, 36H)	128.0, 125.4, 119.4 119.9 11.8 0.8
 (38)	NH C_5H_5 C_5H_5 C_5Me_5 C_5Me_5	13.01 (sa, 3H) 6.11 (s, 10H) 2.06 (s, 45H)	111.2 120.3 11.9
 (39)	NH C_5H_5 C_5H_5 C_5Me_5 C_5Me_5	11.56 (sa, 6H) 6.23 (s, 20H) 2.07 (s, 90H)	111.7 122.9 12.1

^a Desplazamiento químico (δ).

Por último, el catión dicubano con magnesio del complejo **39** origina en RMN- ^1H un singlete para los ligandos Cp^* y otro para los grupos imido, lo que una vez más pone de manifiesto la equivalencia en disolución de los mismos. Equivalencia que

también se da entre las unidades ciclopentadienilo del anión $[\{YClCp_2\}_2(\mu-Cl)]^-$ y se manifiesta tanto en protón, con un singlete a 6.23 ppm, como en carbono-13 ($\delta_C = 111.7$ ppm).

2.2.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La estructura cristalina de los complejos **28**, **32** - **34**, **36** y **39** se determinó mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. Estos cristales tienen un color amarillo, naranja o rojo y algunos de ellos contienen moléculas de disolvente, como se irá reflejando en las respectivas descripciones.

2.2.2.3.1. Estudio de $[CpMg(\mu-Cl)_2CpZr\{(\mu_4-N)(\mu_3-N)(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (28**)**

El complejo $[CpMg(\mu-Cl)_2CpZr\{(\mu_4-N)(\mu_3-N)(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**28**) es de color rojo muy intenso y cristaliza, con una molécula de tolueno por cada unidad de compuesto, al enfriar a -30 °C una disolución saturada del mismo en tolueno. En la celda unidad se alojan dos moléculas independientes, con parámetros estructurales bastante diferentes entre sí, aunque las geometrías son semejantes. En la figura 2.32 se muestra la estructura de una de ellas, y en la tabla 2.16 se recoge una selección de las distancias y ángulos más representativos de la misma.

La estructura del compuesto **28** representa el primer caso en el que dos centros metálicos distintos establecen simultáneamente una interacción con el metaloligando $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ (**1**). Podríamos considerar que el núcleo central de este complejo está constituido por la unidad $[ZrTi_3N_4]$ en forma de cubo deformado, con el átomo de circonio unido a dos ligandos nitruro y un imido del sistema **1**, además de un grupo ciclopentadienilo y dos átomos de cloro, en un entorno geométrico de antiprisma trigonal distorsionado. El átomo de magnesio posee un anillo ciclopentadienilo y está conectado al circonio a través de los dos cloros y uno de los grupos nitruro del metaloligando, para completar un entorno geométrico de taburete de

piano de tres patas, en el que el ligando ciclopentadienilo se sitúa entre dos grupos Cp* y minimiza las repulsiones estéricas.

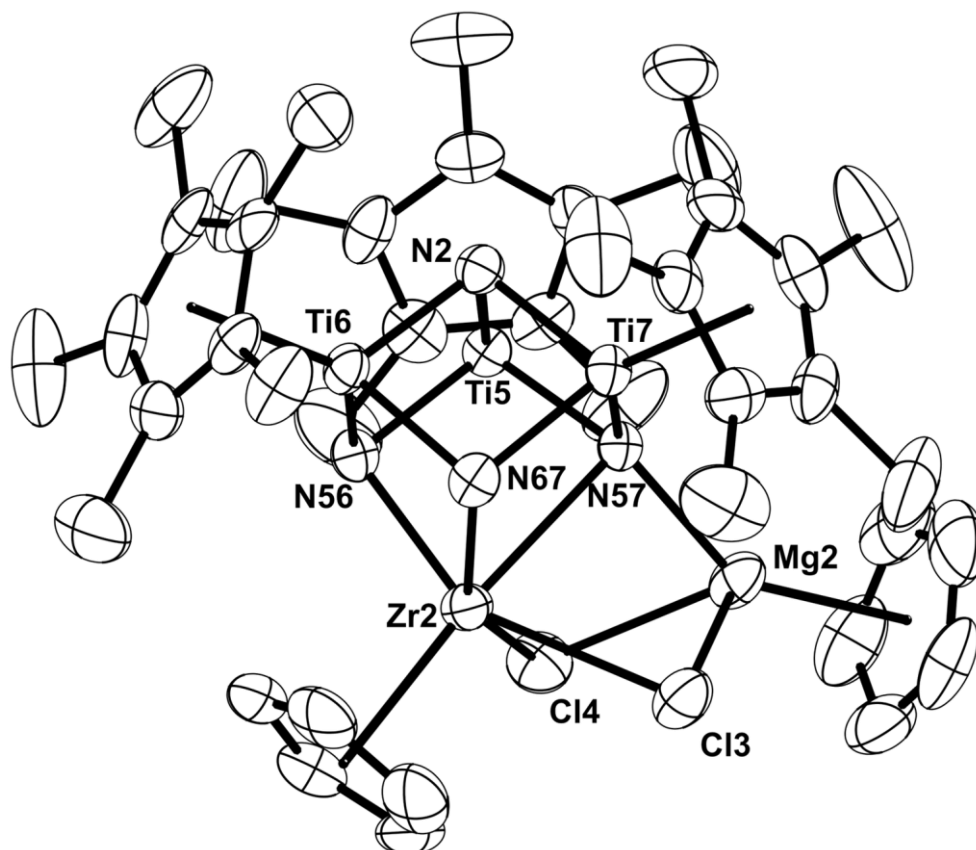


Figura 2.32. Estructura cristalina de una de las moléculas independientes del complejo **28**.

Si nos fijamos detenidamente en los parámetros estructurales recogidos en la tabla 2.16 y nos apoyamos en algunos compuestos que presentan cierta semejanza estructural, podemos hacer una propuesta para interpretar la situación de enlace del sistema $[\text{Zr}(\mu\text{-Cl})_2(\mu_4\text{-N})\text{Mg}]$. En primer lugar, la distancia Zr-N(57) de 2.494(3) Å es mucho más larga que las correspondientes a los otros dos átomos de nitrógeno basales (2.153(3) y 2.231(3) Å) o las descritas para los complejos $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**) (2.30(2) Å, valor medio), $[\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ^[53] (2.235(4) Å, valor medio), y el ejemplo a de la figura 2.33, para el que vale 2.220(11) Å (valor medio).^[113]

Tabla 2.16. Parámetros estructurales de una de las moléculas independientes del complejo **28**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Zr(2)-N(56)	2.153(3)	N(56)-Zr(2)-N(57)	76.4(1)
Zr(2)-N(57)	2.494(3)	N(57)-Zr(2)-N(67)	75.1(1)
Zr(2)-N(67)	2.231(3)	N(56)-Zr(2)-N(67)	77.9(1)
Zr(2)-Cl(3)	2.615(1)	Cl(3)-Zr(2)-Cl(4)	81.5(1)
Zr(2)-Cl(4)	2.605(1)	Cl(3)-Zr(2)-Cp _{ct}	101.3
Zr(2)-Cp _{ct}	2.228	Cl(4)-Zr(2)-Cp _{ct}	103.2
Mg(2)-N(57)	2.094(4)	N(57)-Mg(2)-Cl(3)	84.3(1)
Mg(2)-Cl(3)	2.474(2)	N(57)-Mg(2)-Cl(4)	82.9(1)
Mg(2)-Cl(4)	2.522(2)	N(57)-Mg(2)-Cp _{ct}	147.4
Mg(2)-Cp _{ct}	2.117	Cl(3)-Mg(2)-Cl(4)	86.0(1)
Ti-N _{basal} *	1.95(4)	Cl(3)-Mg(2)-Cp _{ct}	118.2
Ti-N(2)*	1.93(2)	Cl(4)-Mg(2)-Cp _{ct}	119.7
Ti...Ti*	2.82(3)	Zr(2)-Cl(3)-Mg(2)	80.3(1)
Ti...Zr(2)*	3.11(6)	Zr(2)-Cl(4)-Mg(2)	79.6(1)
		Zr(2)-N(57)-Mg(2)	90.9(1)
		N _{basal} -Ti-N _{basal} *	94(3)
		N _{basal} -Ti-N(2)*	86.6(10)
		Ti-N _{basal} -Ti*	92.8(13)
		Ti-N _{basal} -Zr(2)*	94(4)
		Ti(5)-N(57)-Mg(2)	133.3(2)
		Ti(7)-N(57)-Mg(2)	133.1(2)
		Ti-N(2)-Ti*	94(2)

* Valores medios. Cp_{ct}: centroide del anillo C₅H₅.

Por el contrario, la distancia Mg-N(57) de 2.094(4) Å es más corta que la que presentan otros compuestos de magnesio, como el catión del complejo **39** (que describiremos con detalle más adelante) $[(\mu\text{-Cl})_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2\}]^+$ (2.35(2) Å, valor medio), el sistema $[\{\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2\}]^{[60]}$ (2.381(3) y 2.410(3) Å, valores medios), el derivado $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]^{[55]}$ (2.197(6) Å, valor medio), o el ejemplo a de la figura 2.33,^[113] en el que vale 2.18(3) Å (valor medio). Gracias a estos datos, podemos proponer que el grupo nitruro N(57) del complejo **28** estaría unido al átomo de magnesio a través de un

enlace covalente, mientras que con circonio la interacción es más débil y de tipo dativo.

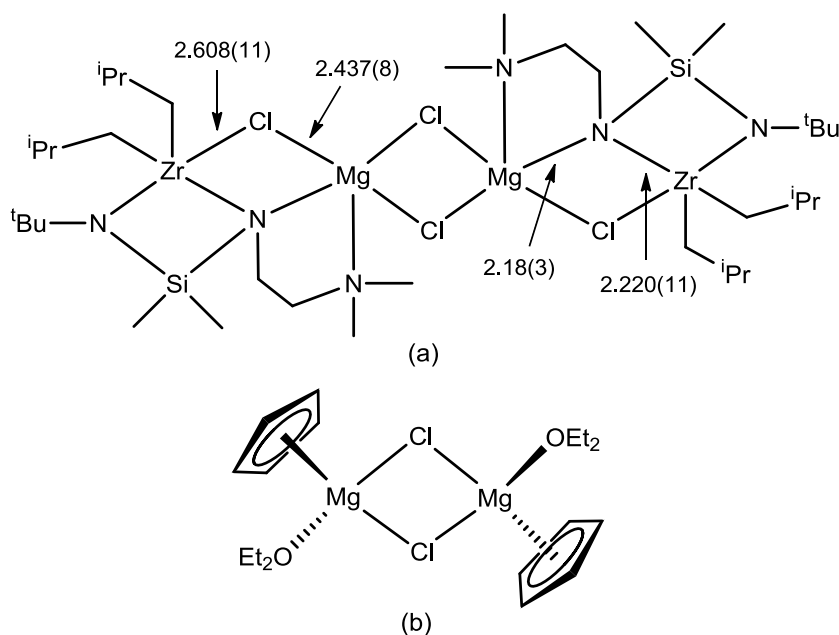


Figura 2.33. Complejos con sistemas de enlace similares a **28**.

Por otro lado, las distancias Zr-Cl del compuesto **28** son bastante más largas (2.610(7) Å, valor medio) que las determinadas para el derivado tricloruro **9** (2.444(5) Å, valor medio), lo que es lógico si se considera que los átomos de cloro actúan como ligandos puente entre circonio y magnesio. De hecho, dichas distancias son muy similares a la publicada para el ejemplo *a* de la figura 2.33, de 2.608(11) Å, valor medio.

Finalmente, la media de las distancias Mg-Cl, de 2.50(3) Å, es más larga que la descrita para los ejemplos recogidos en la figura 2.33, de 2.437(8)^[113] y 2.423(9)^[114] Å respectivamente. De igual manera, la distancia del magnesio al centroide del anillo ciclopentadienilo Mg-Cp_{ct}, de 2.133 Å, es ligeramente mayor que la reportada para el derivado dímero *b* (2.089 Å).^[114]

En la figura 2.34 hacemos una propuesta de situación de enlace para el complejo **28**, que es coherente con todos los aspectos estructurales antes mencionados.

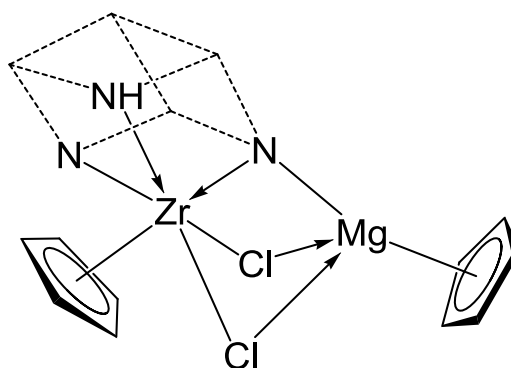


Figura 2.34. Propuesta de situación de enlace para el complejo **28**.

2.2.2.3.2. Estudio de $[\text{CpCl}_2\text{Er}\{\mu_3\text{-NH}\}_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**32**)

La difusión lenta de una disolución diluida del derivado $[\text{ErCl}_2\text{Cp}(\text{thf})_3]$ en tolueno sobre otra del ligando organometálico $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) en el mismo disolvente condujo a la obtención del complejo **32** en forma de sólido cristalino de color naranja, válido para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. La disposición espacial de este compuesto se muestra en la figura 2.35 y los parámetros estructurales más representativos en la tabla 2.17.

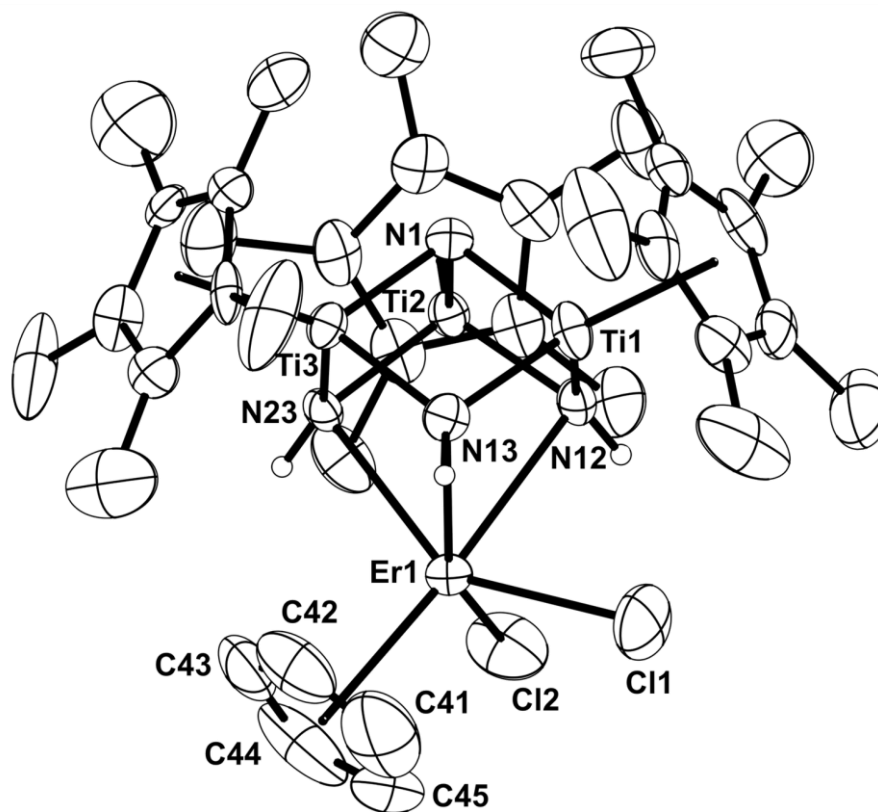


Figura 2.35. Estructura cristalina del compuesto **32**.

Dicha estructura consta de un núcleo $[\text{ErTi}_3\text{N}_4]$ en forma de cubo distorsionado muy similar al observado para el aducto análogo con tricloruro de erbio **7**. En esta ocasión, el entorno de antiprisma trigonal distorsionado del átomo de erbio está constituido por los tres ligandos imido $\mu\text{-NH}$, dos cloros y el centroide del grupo ciclopentadienilo.

Tabla 2.17. Parámetros estructurales del complejo **32**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Er(1)-N(12)	2.630(5)	N(12)-Er(1)-N(13)	71.0(2)
Er(1)-N(13)	2.617(6)	N(13)-Er(1)-N(23)	70.6(2)
Er(1)-N(23)	2.537(6)	N(12)-Er(1)-N(23)	70.2(2)
Er(1)-Cl(1)	2.596(3)	Cl(1)-Er(1)-Cl(2)	95.6(1)
Er(1)-Cl(2)	2.566(2)	Cl(1)-Er(1)-Cp _{ct}	104.4
Er(1)-Cp _{ct}	2.379	Cl(2)-Er(1)-Cp _{ct}	102.6
Ti-N _{imido} *	1.97(2)	N _{imido} -Ti-N _{imido} *	99(2)
Ti-N(1)*	1.93(2)	N _{imido} -Ti-N(1)*	85.2(10)
Ti...Ti*	2.871(13)	Ti-N _{imido} -Ti*	93(2)
Ti...Er(1)*	3.38(2)	Ti-N _{imido} -Er(1)*	94.4(15)
		Ti-N(1)-Ti*	96.1(1)

* Valores medios. Cp_{ct}: centroide del anillo C₅H₅.

Las distancias Er-Cl presentan un valor medio de 2.58(2) Å y son muy similares a las del aducto $[\text{Cl}_3\text{Er}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**7**), ver tabla 2.6, página 51. Por otra parte, la distancia del centro metálico al centroide del anillo ciclopentadienilo es de 2.379 Å, valor que queda en el rango habitual para complejos que contienen la unidad Er-Cp, como los representados en la figura 2.36: $[\text{ErCl}_2\text{Cp}(\text{thf})_3]^{[115]}$ (2.391 Å), $[\{\text{ErClCp}_2\}_2]^{[116]}$ (2.318 Å), $[(\text{PhNNNPh})\text{ErCp}_2(p\text{-}^t\text{Bupy})]^{[117]}$ (2.373 Å) o $[(\text{thf})\text{CpClEr}\{(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\text{BH}\}]^{[86]}$ (2.420 Å).

Además, la presencia del ligando ciclopentadienilo en el derivado **32** origina una disminución en el ángulo Cl-Er-Cl con respecto al del homólogo tricloruro **7**, pasando de 99.9(14)° a 95.6(1)°. Sin embargo, los parámetros de enlace que hacen referencia a la unión de erbio con el ligando organometálico **1** son muy parecidos a los

encontrados en **7**. Así, el valor medio de la distancia Er-N es 2.59(4) Å (2.59(3) Å para **7**) y el del ángulo N-Er-N es 70.6(3)° (70.5(7)° para **7**).

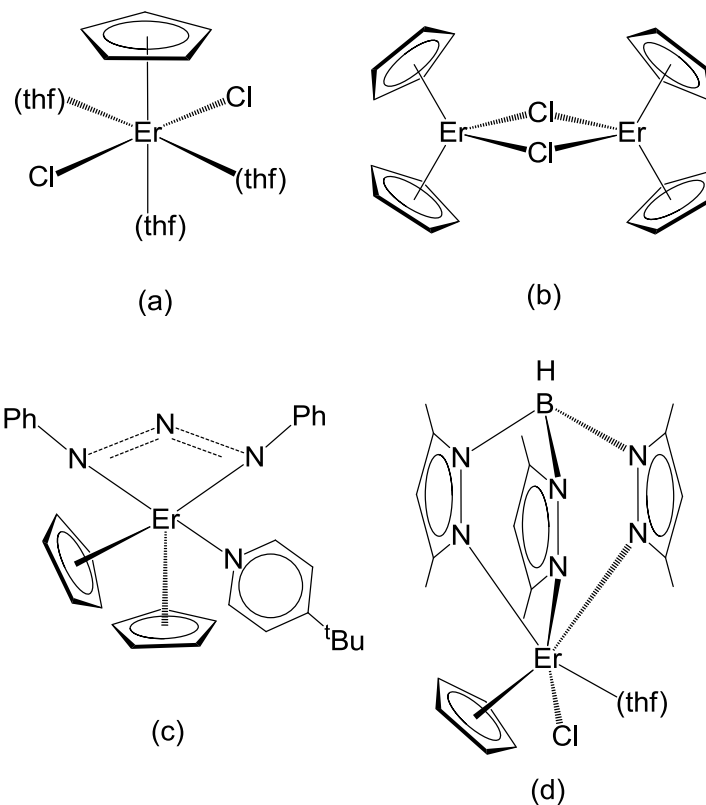


Figura 2.36. Ejemplos de complejos que contienen la unidad Er-Cp.

2.2.2.3.3. Estudio de $[\text{Cp}_3\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{CpClM}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (M = Y (**33**), Er (**34**))

La reacción entre el ligando organometálico **1** y el complejo dímico $[\{\text{YClCp}_2\}_2]$, en un tubo de RMN y benceno deuterado como disolvente, condujo a la precipitación de un sólido cristalino de color naranja que sirvió para la caracterización por difracción de rayos-X de monocristal del derivado **33**. Por otro lado, y de forma análoga a la descrita para el compuesto **32**, la difusión lenta de disoluciones diluidas en tolueno del derivado de erbio $[\{\text{ErClCp}_2\}_2]$ y del sistema trinuclear **1** generó monocristales del complejo **34**, adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X. Ambas combinaciones cristalizan con dos moléculas de disolvente, benceno deuterado en el caso del complejo de itrio **33** y tolueno para el homólogo de erbio **34**. En la figura 2.37 se representa la estructura del derivado de erbio, completamente análoga a la de itrio, donde se han omitido las moléculas de disolvente de cristalización para facilitar la vista

del complejo. Además, en la tabla 2.18 se recoge una selección de los parámetros estructurales más representativos de ambos compuestos.

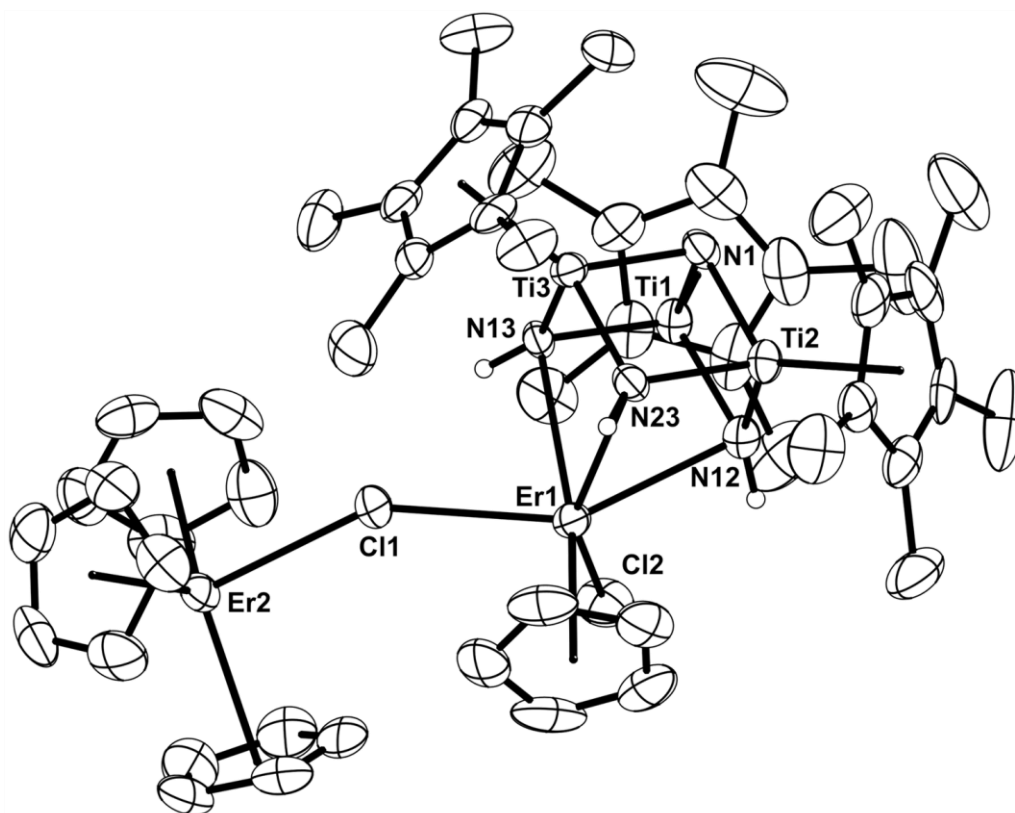


Figura 2.37. Estructura cristalina del complejo **34**.

Si nos fijamos detenidamente en la estructura, advertimos que recuerda a la recién comentada para el complejo **32**, con la incorporación de una unidad $[MCp_3]$ a través de un átomo de cloro puente. El centro metálico etiquetado como M(1) presenta una geometría de antiprisma trigonal, al igual que en **32**, mientras que el nombrado como M(2) se encuentra en un entorno que se puede describir como tetraédrico distorsionado, si tenemos en cuenta los centroides de los grupos ciclopentadienilo. Además, la media de las distancias M(2)-Cp encontradas en nuestros compuestos, 2.461(3) Å (**33**) y 2.446(13) Å (**34**), son muy similares a las descritas para los aductos con tetrahidrofurano $[MCp_3(thf)]$ (M = Y, Er), que tienen valores de 2.45 y 2.44 Å respectivamente.^[118]

Tabla 2.18. Parámetros estructurales de los complejos **33** y **34**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)*					
	Y (33)	Er (34)		Y (33)	Er (34)
M(1)-N(12)	2.607(5)	2.613(4)	N(12)-M(1)-N(13)	69.6(2)	70.0(1)
M(1)-N(13)	2.622(6)	2.600(4)	N(13)-M(1)-N(23)	69.1(2)	69.3(1)
M(1)-N(23)	2.621(6)	2.624(4)	N(12)-M(1)-N(23)	69.1(2)	68.7(1)
M(1)-Cl(1)	2.719(2)	2.696(2)	Cl(1)-M(1)-Cl(2)	96.3(1)	89.9(1)
M(1)-Cl(2)	2.593(2)	2.582(2)	Cl(1)-M(1)-Cp _{ct}	100.0	101.4
M(1)-Cp _{ct}	2.403	2.385	Cl(2)-M(1)-Cp _{ct}	103.6	104.0
M(2)-Cl(1)	2.831(2)	2.765(2)	M(1)-Cl(1)-M(2)	142.2(1)	149.8(1)
M(2)-Cp _{ct} *	2.461(3)	2.446(13)	Cl(1)-M(2)-Cp _{ct} *	99(2)	100(2)
Ti-N _{imido} *	1.97(2)	1.962(18)	Cp _{ct} -M(2)-Cp _{ct} *	117.5(6)	117.2(8)
Ti-N(1)*	1.93(2)	1.926(3)	N _{imido} -Ti-N _{imido} *	97.9(2)	98.4(5)
Ti...Ti*	2.858(8)	2.855(9)	N _{imido} -Ti-N(1)*	85.7(7)	85.5(5)
Ti...M(1)*	3.423(15)	3.40(2)	Ti-N _{imido} -Ti*	92.9(9)	93.4(3)
			Ti-N _{imido} -M(1)*	95.5(7)	95.1(9)
			Ti-N(1)-Ti*	95.6(5)	95.7(4)

* Valores medios. Cp_{ct}: centroide del anillo C₅H₅.

Lógicamente, la entrada de la unidad tris(ciclopentadienil)erbio a través del átomo de cloro puente produce un alargamiento de la distancia Er(1)-Cl(1) con respecto a la encontrada para el derivado **32**, desde 2.596(3) Å hasta 2.696(2) Å. Sin embargo, las distancias Er(1)-Cl(2) y Er(1)-Cp no se ven apenas alteradas: 2.582(2) y 2.385 para el complejo **34** y 2.566(2) y 2.379 Å en el compuesto **32**, respectivamente.

De la misma manera que ocurre con estas últimas distancias, los parámetros que describen la interacción con el metaloligando **1** tampoco sufren una variación significativa. Así, la distancia Er(1)-N_{imido} de 2.612(10) Å (valor medio) y el ángulo N_{imido}-Er(1)-N_{imido} de 69.3(5)^o (valor medio) en **34** comparan bien con los reportados para **32**, de 2.59(4) Å y 70.6(3)^o.

Por todo lo expuesto, podemos concluir que la incorporación de un fragmento [MCp₃] a los compuestos **29** y **32** no produce una distorsión significativa en su estructura, salvo la formación de un puente asimétrico a través de uno de los átomos

de cloro, que se ve reflejada en una distancia M(2)-Cl(1) aproximadamente 0.1 Å más larga que la observada para el otro centro metálico, M(1)-Cl(1).

2.2.2.3.4. Estudio de $[\text{Cp}'_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**36**)

Al enfriar a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ una disolución saturada del complejo **36** en hexano precipitaron, al cabo de unos días, cristales de color amarillo claro de este compuesto que fueron utilizados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. La estructura obtenida se muestra en la figura 2.38, mientras que una selección de distancias y ángulos se recoge en la tabla 2.19.

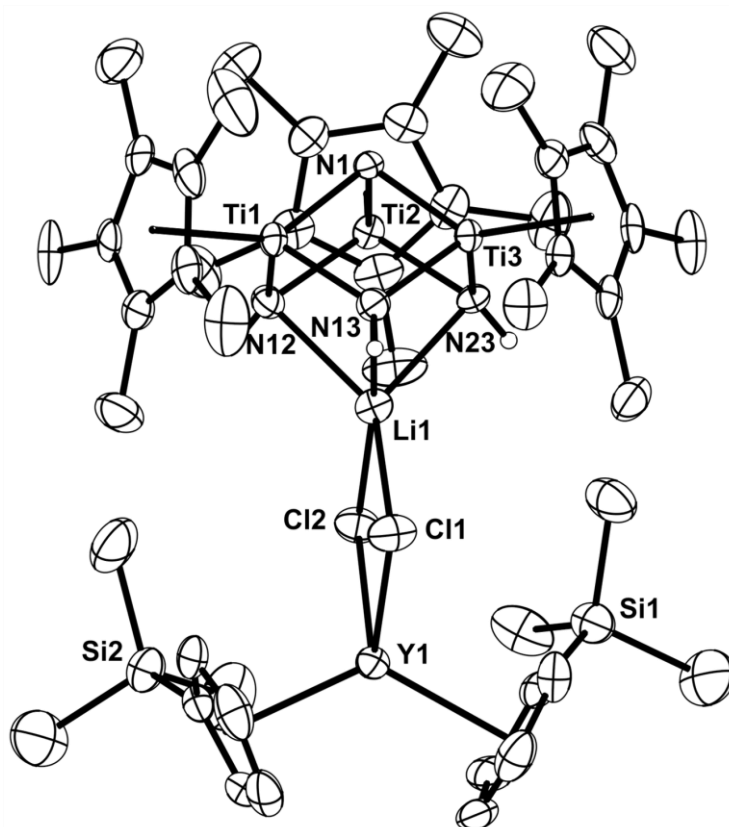


Figura 2.38. Estructura cristalina del complejo **36**.

La estructura consta de un núcleo inorgánico $[\text{LiTi}_3\text{N}_4]$ en forma de cubo distorsionado, al que se une el fragmento $[\text{YCl}_2\text{Cp}'_2]$ a través de dos puentes de cloro, para completar un entorno de tetraedro distorsionado alrededor del átomo de itrio. La geometría de coordinación del litio podemos considerarla como intermedia entre pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal, ya que presenta un valor del parámetro τ de 0.52, como se destaca en la figura 2.39. En el caso de una geometría

de pirámide de base cuadrada perfecta este parámetro valdría 0, mientras que si fuera una bipirámide trigonal perfecta tomaría un valor de 1.^[119]

Cabe esperar que el entorno geométrico del átomo de litio en los complejos **35** y **37** sea semejante a este, mientras que en el compuesto **38** proponemos para talio una geometría de pirámide de base cuadrada, por semejanza con lo observado para los derivados $[\text{CpTi}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ y $[\text{CpTi}(\mu\text{-Cp})\text{Ti}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$,^[45] en los que el par libre situado sobre el átomo de talio es estereoquímicamente activo.

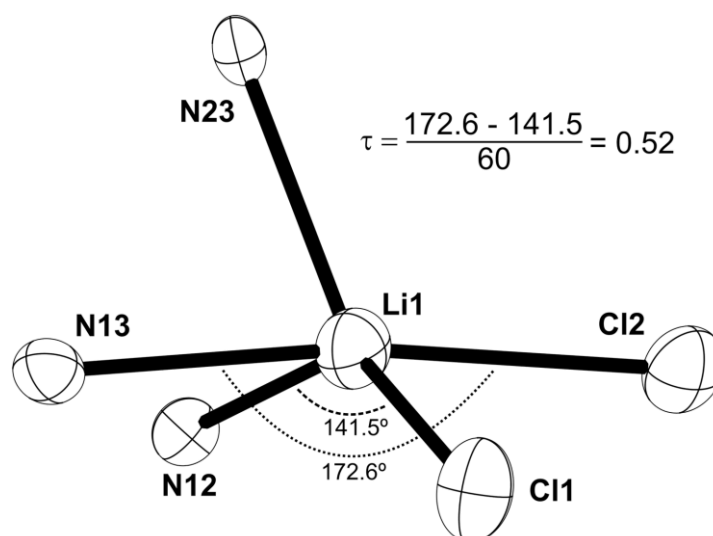


Figura 2.39. Entorno geométrico del átomo de litio y cálculo del parámetro τ para **36**.

Tabla 2.19. Parámetros estructurales del complejo **36**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)					
Li(1)-N(12)	2.318(8)	N(12)-Li(1)-N(13)	80.9(3)	Cp' _{ct} -Y(1)-Cp' _{ct}	126.3
Li(1)-N(13)	2.312(9)	N(13)-Li(1)-N(23)	81.0(3)	Cl-Y(1)-Cp' _{ct} *	109(2)
Li(1)-N(23)	2.300(9)	N(12)-Li(1)-N(23)	80.9(3)	N _{imido} -Ti-N _{imido} *	100.9(2)
Li(1)-Cl(1)	2.558(8)	N(12)-Li(1)-Cl(1)	141.5(4)	N _{imido} -Ti-N(1)*	85.7(3)
Li(1)-Cl(2)	2.476(8)	N(12)-Li(1)-Cl(2)	98.6(3)	Ti-N _{imido} -Ti*	94.1(6)
Y(1)-Cl(1)	2.640(1)	N(13)-Li(1)-Cl(1)	86.7(3)	Ti-N _{imido} -Li(1)*	88.7(3)
Y(1)-Cl(2)	2.627(1)	N(13)-Li(1)-Cl(2)	172.6(4)	Ti-N(1)-Ti*	94.3(2)
Y(1)-Cp' _{ct} *	2.388(1)	N(23)-Li(1)-Cl(1)	132.8(3)		
Ti-N _{imido} *	1.944(9)	N(23)-Li(1)-Cl(2)	106.3(3)		
Ti-N(1)*	1.940(2)	Cl(1)-Li(1)-Cl(2)	89.2(2)		
Ti...Ti*	2.846(4)	Li(1)-Cl-Y(1)*	93(1)		
Ti...Li(1)*	2.985(6)	Cl(1)-Y(1)-Cl(2)	84.4(1)		

* Valores medios. Cp'_{ct}: centroide del anillo C₅H₄SiMe₃.

En el compuesto **36**, la distancia Li-N toma un valor medio de 2.310(9) Å, que es totalmente comparable con lo que se encuentra en la bibliografía para complejos que contienen un fragmento $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{M}]$ unido a un ligando tridentado de nitrógeno, como los recogidos en la figura 2.40, y en los que esa distancia se sitúa entre 2.11 y 2.41 Å.^[120]

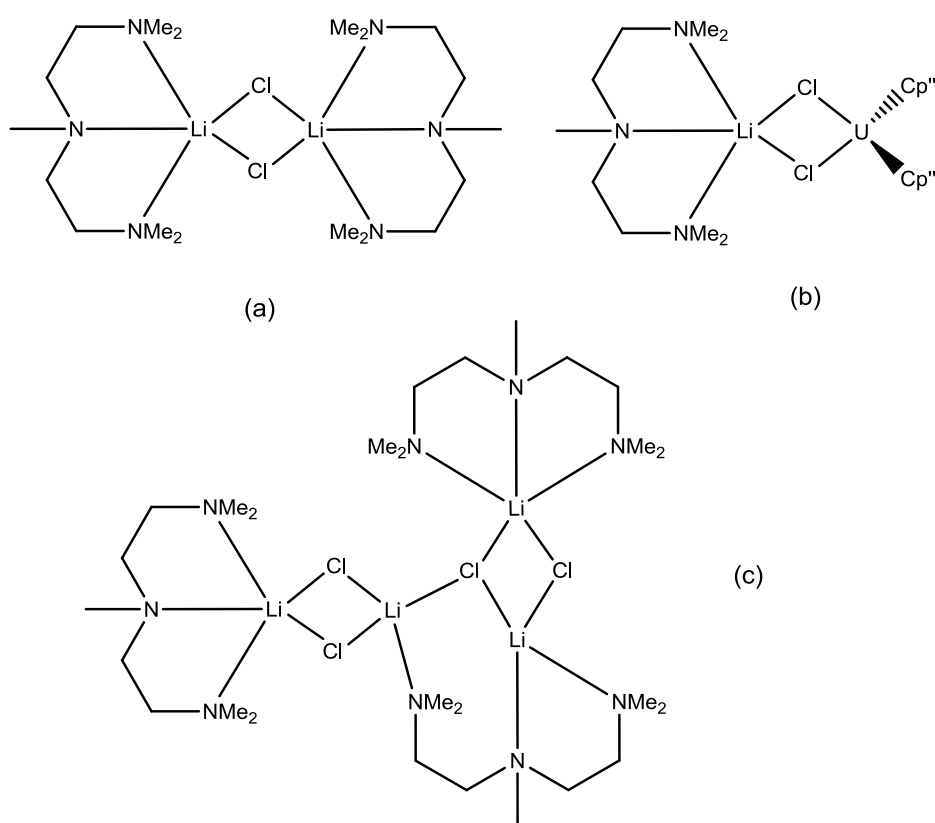


Figura 2.40. Compuestos con un azaligando tridentado coordinado al fragmento $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{M}]$.

Como hemos puesto de manifiesto anteriormente, los centros metálicos de litio e itrio del derivado **36** están unidos a través de dos puentes de cloro y cierran un ciclo plano de cuatro eslabones en forma de cuadrado, con todos sus ángulos próximos a 90°. Las distancias Li-Cl de 2.476(8) y 2.558(8) Å son superiores a las de otros ejemplos de compuestos del tipo $[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}_2]$, como los que se representan en la figura 2.41, en los que dichas distancias están comprendidas entre 2.36 y 2.41 Å.^[105c,105d,121] Esta diferencia puede atribuirse a que en nuestro caso, el átomo de litio tiene coordinado un ligando tridentado, mientras que en todos esos ejemplos solo está unido a dos ligandos monodentados, por lo que demanda mayor densidad electrónica

de los puentes de cloro y disminuyen así las distancias de enlace. De hecho, no es extraño que las distancias Li-Cl para los ejemplos de la figura 2.40, que contienen ligandos tridentados más dadores, sean aún más largas, entre 2.39 y 2.58 Å.^[120]

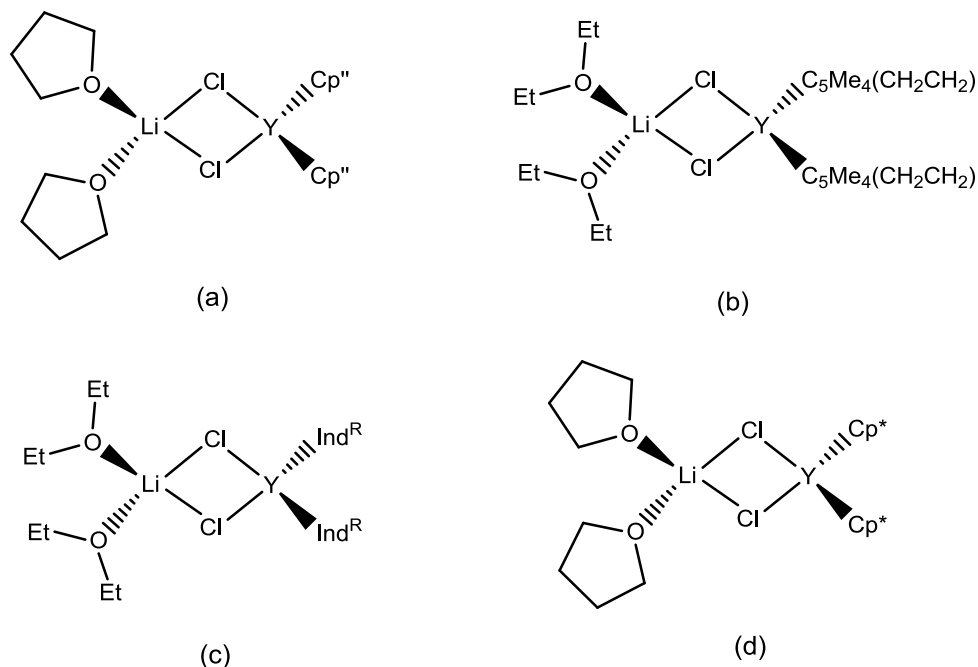


Figura 2.41. Ejemplos de la bibliografía de compuestos del tipo $[Cp_2Y(\mu-Cl)_2LiL_2]$.

Por otra parte, tanto la distancia Y-Cl como la que hay desde el itrio hasta el centroide de los ligandos ciclopentadienilo en nuestro complejo son muy similares a las que se observan en los cuatro ejemplos de la figura 2.41. Así, la correspondiente a los enlaces itrio-cloro toma un valor de 2.634(9) Å, que queda dentro del rango de distancias encontradas en compuestos heterobimetalicos del tipo $[L_2Y(\mu-Cl)_2LiL_2]$, entre 2.62 y 2.70 Å.^[121a,122] Lo mismo sucede con la distancia Y-Cp'_{ct}, que en el complejo **36** vale 2.388(1) Å, mientras que en **33** son de 2.403 y 2.461(3) Å y en los diversos derivados de la figura 2.41 ronda los 2.38 Å.^[105c,105d,121]

2.2.2.3.5. Estudio de $[(\mu-Cl)_3Mg_2\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2][\{YCICp_2\}_2(\mu-Cl)]$ (**39**)

El sólido cristalino de color amarillo que se obtiene como producto de la reacción entre el aducto $[Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**4**) con $[Mg(C_5H_5)_2]$ resultó ser apropiado para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal y permitió determinar la estructura del complejo **39**, aunque la baja calidad de los datos de rayos-

X obtenidos impidió una mejor resolución. Debido a la complejidad de las unidades catiónica y aniónica, se mostrarán y comentarán por separado, por lo que en la figura 2.42 solo se recoge la estructura del catión $[(\mu\text{-Cl})_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]^+$ y en la tabla 2.20 aparece una selección de las distancias y ángulos más significativos para ambos iones.

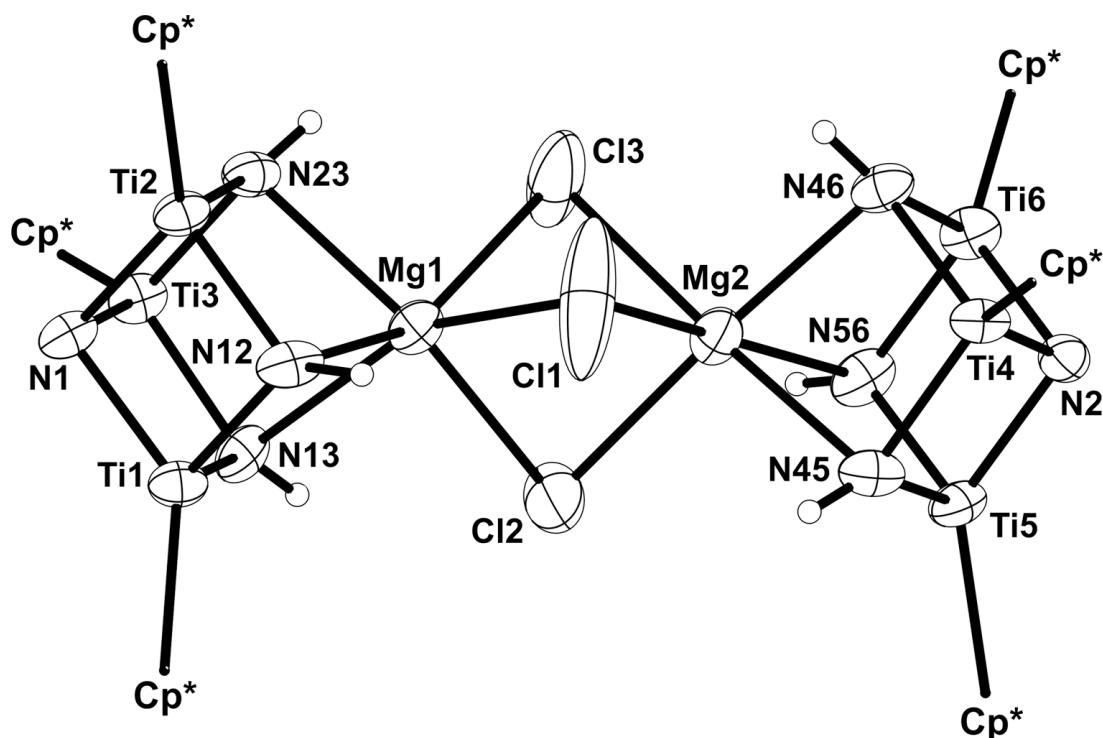


Figura 2.42. Estructura cristalina del catión del complejo **39**. Los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ se omiten para simplificar el dibujo.

El catión consta de dos unidades $[\text{MgTi}_3\text{N}_4]$ en forma de cubo distorsionado conectadas a través de tres átomos de cloro que actúan como ligandos puente entre los dos centros de magnesio. Además, cada átomo de magnesio está unido a tres ligandos imido puente para completar un entorno hexacoordinado, que curiosamente es diferente para cada uno de ellos. Así, en el caso de $\text{Mg}(1)$ su entorno se puede describir como prisma trigonal distorsionado, con un ángulo de giro Φ (ver página 57) que varía entre 15 y 26° , mientras que la geometría alrededor del átomo de $\text{Mg}(2)$ es de antiprisma trigonal distorsionado, con un ángulo Φ que oscila entre 47 y 74° . Esta situación es muy similar a la descrita para el complejo $\{[\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)]_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-$

$N)(\mu_3-NH)_5[Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2]$,^[60] en la que los dos átomos de magnesio se encuentran también en entornos geométricos diferentes.

Tabla 2.20. Parámetros estructurales del complejo **39**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Mg-N _{imido} *	2.35(2)	N _{imido} -Mg-N _{imido} *	78.0(6)
Mg-Cl*	2.46(4)	Cl-Mg-Cl*	84(1)
Ti-N _{imido} *	1.95(2)	Mg-Cl-Mg*	78(2)
Ti-N(1)*	1.93(2)	N _{imido} -Ti-N _{imido} *	98.5(6)
Ti...Ti*	2.849(5)	N _{imido} -Ti-N(1)*	85.4(5)
Ti...Mg*	3.089(5)	Ti-N _{imido} -Ti*	93.7(8)
Y(1)-Cl(4)	2.63(3)	Ti-N _{imido} -Mg*	91.3(6)
Y(1)-Cl(6)	2.579(9)	Ti-N(1)-Ti*	95.5(10)
Y(1)-Cp _{ct} *	2.378(6)	Cl(4)-Y(1)-Cl(6)	91.3(8)
Y(2)-Cl(4)	2.659(9)	Cl-Y(1)-Cp _{ct} *	109(3)
Y(2)-Cl(5)	2.614(6)	Cp _{ct} -Y(1)-Cp _{ct}	128.9
Y(2)-Cp _{ct} *	2.33(2)	Y(1)-Cl(4)-Y(2)	135.8(5)
		Cl(4)-Y(2)-Cl(5)	92.4(3)
		Cl-Y(2)-Cp _{ct} *	106(2)
		Cp _{ct} -Y(2)-Cp _{ct}	132.2

* Valores medios. Cp_{ct}: centroide del anillo C₅H₅.

La unidad $[Mg(\mu-Cl)_3Mg]$ observada en nuestro complejo y que une los dos fragmentos metalocubanos, aparece también en un buen número de derivados encontrados en la bibliografía, aunque en todos ellos son tres moléculas de tetrahydrofurano las que actúan como ligandos auxiliares para completar la esfera de coordinación de cada átomo de magnesio, generando así el catión $[(thf)_3Mg(\mu-Cl)_3Mg(thf)_3]^+$,^[123] que incluso ha resultado ser parte constituyente de la estructura de algunos reactivos de Grignard en estado sólido.^[124] Las distancias Mg-Cl en los citados ejemplos de la bibliografía se sitúan entre 2.479 y 2.546 Å,^[123] y son muy similares a la de 2.46(4) Å (valor medio) que observamos en nuestro catión.

Como acabamos de reflejar, lo más destacable de la estructura del catión $[(\mu-Cl)_3Mg_2\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]^+$ es que, por primera vez, los ligandos que completan la esfera de coordinación de los átomos de magnesio en la unidad $[Mg(\mu-Cl)_3Mg]$ están

basados en nitrógeno. En la figura 2.43 se recogen dos ejemplos en los que el magnesio interacciona con un ligando tridentado de nitrógeno y otros tres grupos adicionales.^[60,125] La distancia Mg-N de 2.35(2) Å (valor medio) en nuestro catión es intermedia entre las observadas para dichos complejos, en los que tiene un valor medio de 2.410(3) Å^[60] y 2.27(5) Å,^[125] respectivamente.

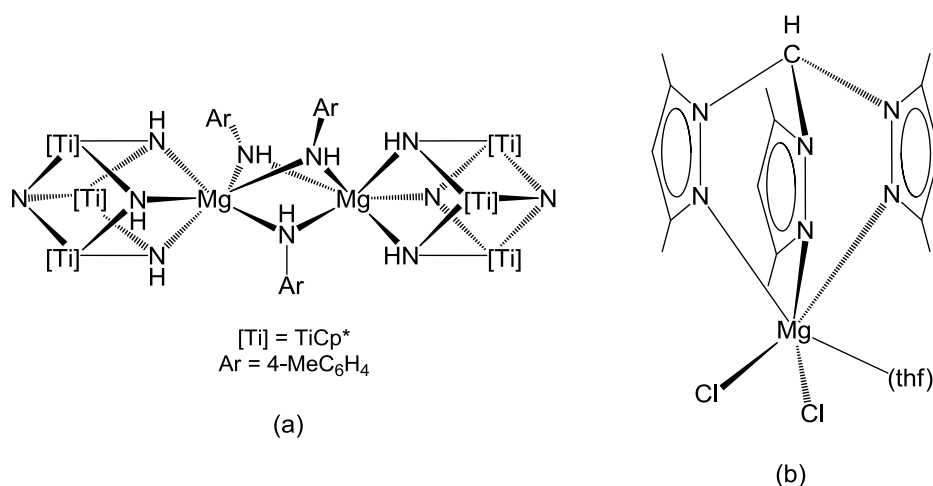


Figura 2.43. Ejemplos de compuestos de magnesio con ligandos tridentados de nitrógeno.

Seguidamente, la figura 2.44 muestra la estructura del anión $[\{YClCp_2\}_2(\mu-Cl)]^-$, en la que debido al gran desorden que presentan los ligandos ciclopentadienilo, estos se han omitido para permitir una mejor visión. Los parámetros estructurales más relevantes de este ion aparecen en la ya mencionada tabla 2.20.

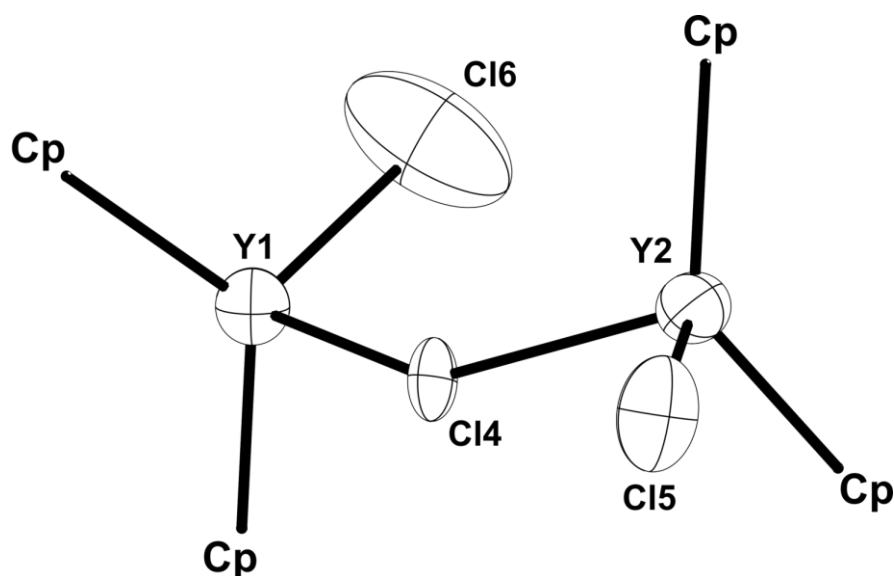


Figura 2.44. Vista simplificada de la estructura cristalina del anión del complejo **39**.

La estructura del anión consta de dos unidades $[\text{YCp}_2]$ conectadas a través de un puente cloruro, en los que cada átomo de itrio se encuentra con un entorno geométrico de tetraedro distorsionado. Dicha deformación está producida principalmente por la apertura del ángulo $\text{Cp}_{\text{ct}}\text{-Y-Cp}_{\text{ct}}$ hasta aproximadamente 130° , lo que provoca una disminución de los ángulos Cl-Y-Cl a valores cercanos a 90° .

No hemos encontrado en la bibliografía estructuras aniónicas similares en las que el centro metálico sea itrio, aunque sí se conoce un anión muy parecido con samario, $[\{\text{SmCp}^*_2\}_2(\mu\text{-Cl})]^-$,^[126] figura 2.45. Aun así, existen algunos derivados neutros que contienen unidades bis(ciclopentadienil)itrio conectadas a través de un puente cloruro, como los que se recogen en la figura 2.45.^[127] En estos compuestos de itrio, las distancias Y-Cp_{ct} se sitúan entre 2.303 y 2.395 Å, por lo que nuestros valores medios de 2.33(2) Å y 2.378(6) Å para el complejo **39** se encuentran dentro de ese rango.

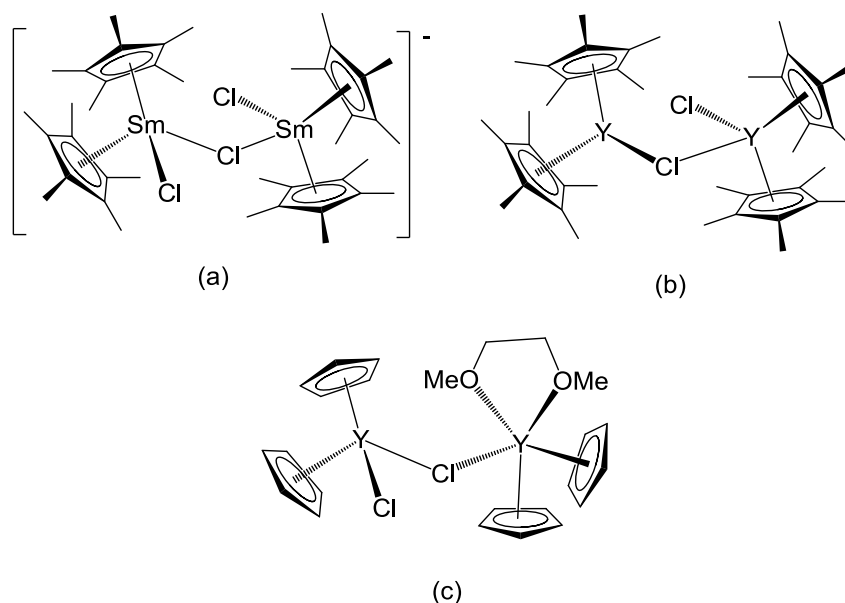


Figura 2.45. Complejos con unidades bis(ciclopentadienil)metal conectadas a través de un ligando cloruro ($\mu\text{-Cl}$).

Las distancias $\text{Y-Cl}_{\text{puente}}$ en el anión de **39** toman un valor de 2.63(3) y 2.659(9) Å, mientras que las correspondientes a los ligandos terminales, $\text{Y-Cl}_{\text{terminal}}$ son ligeramente inferiores, 2.579(9) y 2.614(6) Å. Estos datos nos indican que el puente cloruro es aproximadamente simétrico y, como cabría esperar, las distancias alrededor

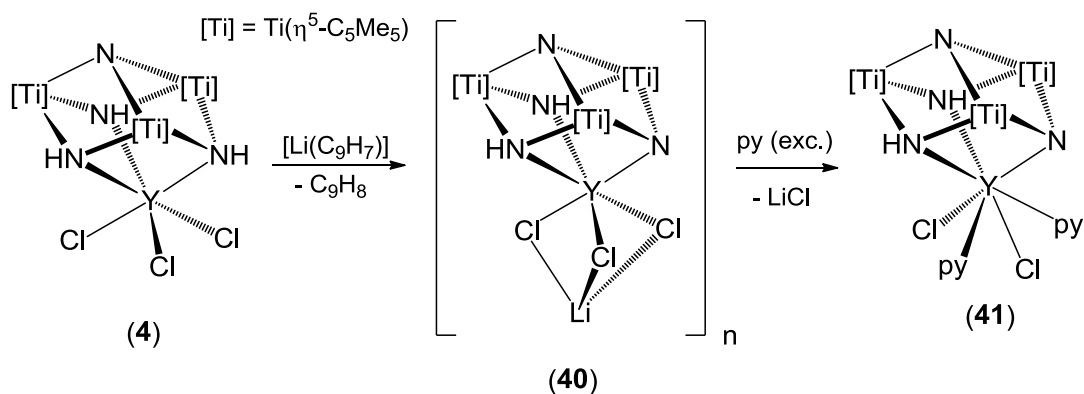
de él son superiores a las de los cloruros terminales. La situación es análoga a la del anión de samario, figura 2.45, en el que el puente también es simétrico y las distancias $\text{Sm-Cl}_{\text{puente}}$ son alrededor de 0.12 Å más largas que las $\text{Sm-Cl}_{\text{terminal}}$.^[126] Por el contrario, en los dos complejos neutros de itrio, el puente es asimétrico y presentan una de las distancias $\text{Y-Cl}_{\text{puente}}$ claramente más corta que la otra.^[127]

Finalmente, debemos destacar que el requerimiento espacial de los grupos ciclopentadienilo coordinados a estos metales parece tener una gran influencia sobre el ángulo M-Cl-M. Así, en los ejemplos *a* y *b* de la figura 2.45, los voluminosos ligandos pentametilciclopentadienilo hacen que dicho ángulo sea más abierto (165.1 y 162.8° respectivamente) que en el compuesto *c* (135.5°) o en nuestro anión de itrio (135.8(5)°).

2.3. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES A METALOCUBANOS DE TITANIO CON ITRIO Y CIRCONIO

2.3.1. ESTUDIO PREPARATIVO

Como se apuntó al final del estudio preparativo del apartado 2.2, el análisis de la influencia del tamaño de los ligandos ciclopentadienilo a incorporar en procesos de metátesis sobre haloderivados metalocubanos nos condujo a la síntesis del compuesto $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**40**), esquema 2.27. La cristalización de este complejo en piridina a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ permitió eliminar el haluro de litio presente en su constitución y obtener el derivado $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**41**).



Esquema 2.27.

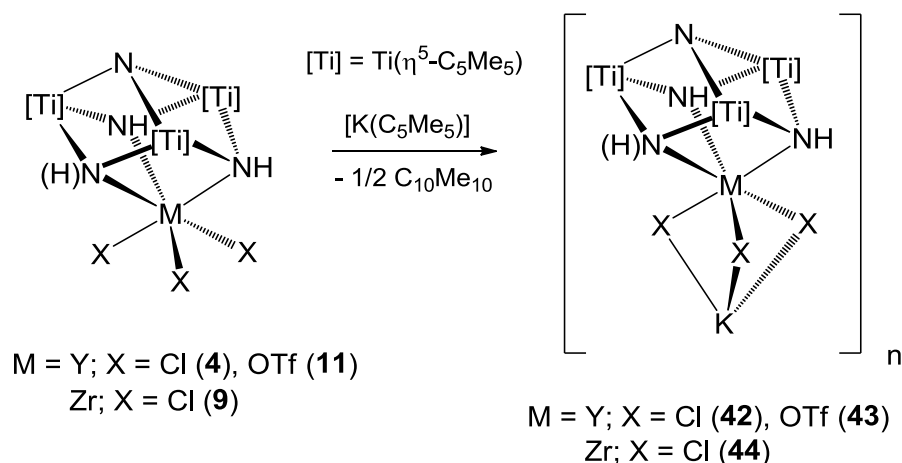
Los compuestos **40** y **41** se preparan con un rendimiento moderado (63 y 48% respectivamente) y son sólidos de color rojo intenso, muy poco solubles en la mayoría de disolventes de uso común en nuestro laboratorio, salvo piridina, en el que son muy solubles. Además, el cloroformo- d_1 reacciona lentamente con ellos, para regenerar el aducto de itrio **4**, con uno de los puentes imido deuterado.

El resultado observado con indenilo es muy diferente al obtenido con ciclopentadienilo, ver esquema 2.23, diferencia que relacionamos con el mayor tamaño y menor carácter ácido del indeno ($\text{pK}_a = 20.1$).^[107] Lógicamente, un reactivo como el pentametilciclopentadienuro de potasio, $[\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$, cuyo ácido conjugado $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ es también voluminoso y tiene un pK_a de 26.1,^[107] debiera conducir a un compuesto

análogo a **40**. Sin embargo, como comentaremos a continuación, aunque el producto que se obtiene podría tener una disposición estructural semejante, su comportamiento magnético es claramente diferente.

Primero, se llevó a cabo la reacción del aducto $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) con un equivalente de $[\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ en benceno- d_6 y se siguió el proceso mediante espectroscopía de RMN- ^1H . Inmediatamente, la suspensión inicial de color amarillo cambió a verde intenso y precipitó una gran cantidad de sólido del mismo color. Sorprendentemente, en los espectros de RMN de protón, en lugar de observar las señales correspondientes al compuesto $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$, aparecieron las resonancias características del producto de homoacoplamiento, $\text{C}_{10}\text{Me}_{10}$.[†] Además, se veía una señal muy ancha ($\Delta\nu_{1/2} = 151$ Hz) centrada en 10.9 ppm, bastante inusual para nuestros compuestos.

Este resultado nos animó a hacer la reacción a escala preparativa y a utilizar también otros metalocubanos de partida, esquema 2.28. Así, el tratamiento de los derivados **4**, **11** y **9** con $[\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ en tolueno generó nuevos complejos de color verde que se caracterizaron como $[\text{K}(\mu\text{-X})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Y}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**42**), OTf (**43**); $\text{M} = \text{Zr}$, $n = 1$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**44**)).



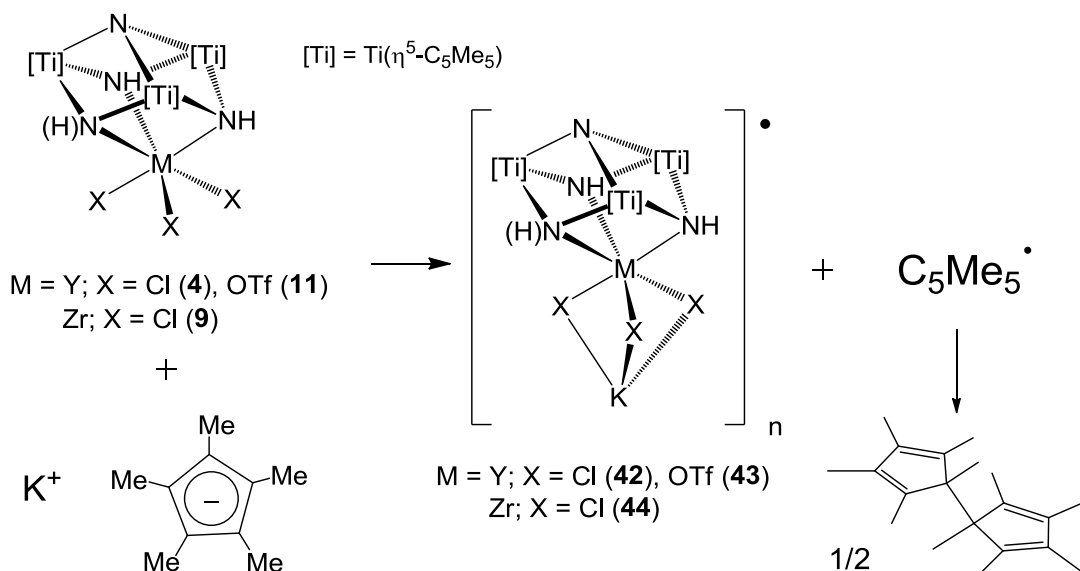
Esquema 2.28.

[†] Datos de RMN- ^1H para $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ (C_6D_6 , 20 °C, δ): 2.49 (m, 1H), 1.81 (s, 6H), 1.76 (s, 6H), 1.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H).

Datos de RMN- ^1H para $\text{C}_{10}\text{Me}_{10}$ (C_6D_6 , 20 °C, δ): 1.76 (s, 12H), 1.66 (s, 12H), 1.15 (s, 6H).

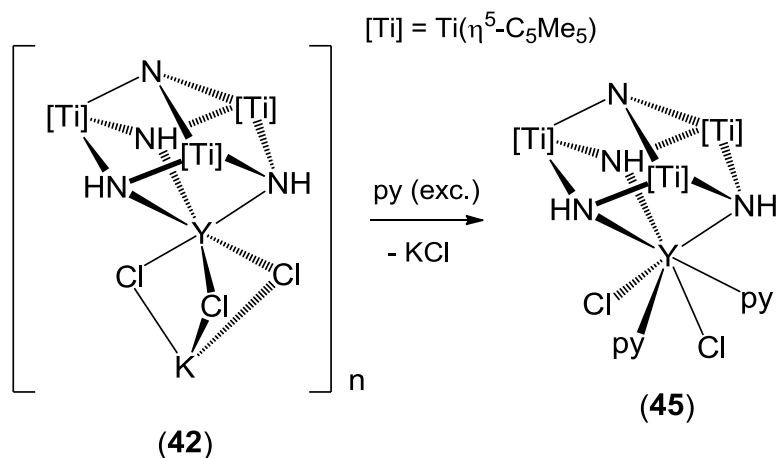
Los compuestos **42** - **44** se obtienen con buenos rendimientos (~ 70%) y son sólidos de color verde en el caso de itrio y de color verde azulado para el de circonio. Se observó, de acuerdo con los datos de análisis elemental, que la pureza de los productos preparados era mayor cuando se hacía la reacción en material de vidrio de color topacio. Estos derivados son prácticamente insolubles en disolventes apolares, bastante solubles en piridina y reaccionan inmediatamente con cloroformo- d_1 para dar el metalocubano de partida correspondiente.

Sin embargo, la característica más destacable de estos complejos es su comportamiento paramagnético, que corresponde a la existencia de $1 e^-$ desapareado, de acuerdo con las medidas de momento magnético realizadas por el método de Evans,^[128] $\mu_{\text{eff}} = 1.60 - 1.97 \text{ MB}$. En el esquema 2.29 hacemos una propuesta para explicar la formación de tan singulares compuestos, que está inspirada en casos similares,^[129] donde reactivos de tipo $[M(C_5Me_5)]$ actúan como reductores y originan la eliminación del producto de acoplamiento, $C_{10}Me_{10}$.



Resulta evidente la similitud estructural de los derivados **42** - **44** y el complejo obtenido en la reacción con indenillitio, $[Li(\mu-Cl)_3Y\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**40**). Además, al igual que sucedía con este último, también la disolución del complejo **42** en piridina provoca la salida del cloruro de potasio retenido para dar el compuesto

$[(py)_2Cl_2Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**45**), esquema 2.30, análogo a **41**. De nuevo, el cloruro de potasio queda en disolución, mediante la formación de algún aducto del tipo $[KCl(py)_n]$, similar a los descritos en la bibliografía.^[106]



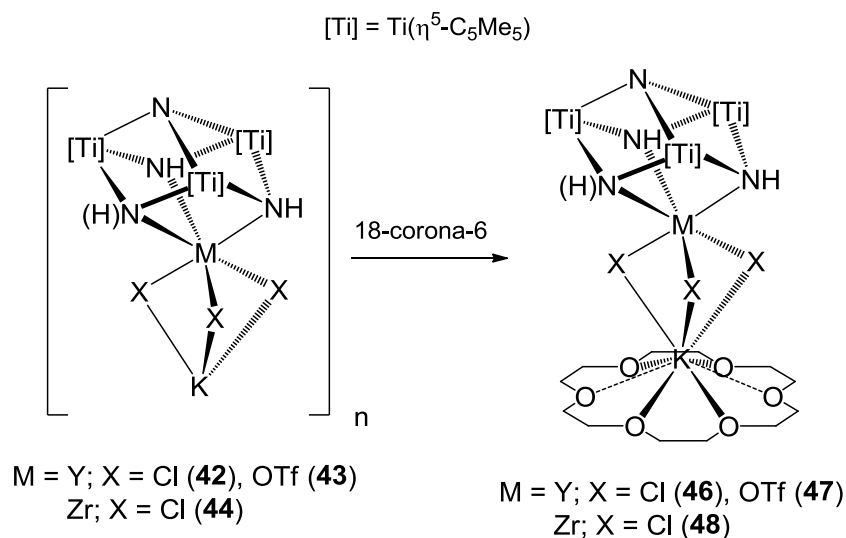
Esquema 2.30.

El complejo **45** es un sólido cristalino de color verde intenso, únicamente soluble en piridina y que reacciona inmediatamente con cloroformo- d_1 para transformarse en el aducto $[Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**4**). De la misma manera que su precursor **42**, el compuesto **45** presenta también un comportamiento paramagnético, con 1 electrón desapareado, y un momento magnético de 1.88 MB, determinado por el método de Evans.^[128]

Por otro lado, estos sistemas paramagnéticos son capaces de actuar como agentes reductores frente a reactivos como el cloruro de plata o ciclopentadieniltalio. Así, la reacción de $[(py)_2Cl_2Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**45**) con cloruro de plata en piridina- d_5 conduce inmediatamente a la precipitación de un sólido metálico, Ag^0 , y queda en disolución el aducto ya conocido y diamagnético $[Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**4**). De forma similar, el tratamiento de **45** con 2 equivalentes de $[Ti(C_5H_5)]$ permite la obtención del compuesto $[(C_5H_5)_2Y(\mu-Cl)Ti\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**38**) y un precipitado metálico de Ti^0 .

Ya que no fue posible establecer la estructura de los derivados **42** - **44** y sus disoluciones en piridina conducían a especies moleculares sencillas, nos propusimos utilizar poliéteres macrocíclicos para obtener información adicional sobre la disposición

original de tan singulares complejos. Por ello, se hicieron las reacciones de los compuestos paramagnéticos **42** - **44** con el éter cíclico 18-corona-6 ($C_{12}H_{24}O_6$), dando como resultado la formación de los aductos $[(18\text{-corona-6})K(\mu\text{-X})_3M\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($M = Y$, $n = 0$, $X = Cl$ (**46**), OTf (**47**); $M = Zr$, $n = 1$, $X = Cl$ (**48**)), esquema 2.31, en los que aún se mantienen las sales de potasio correspondientes (KCl o KOTf).



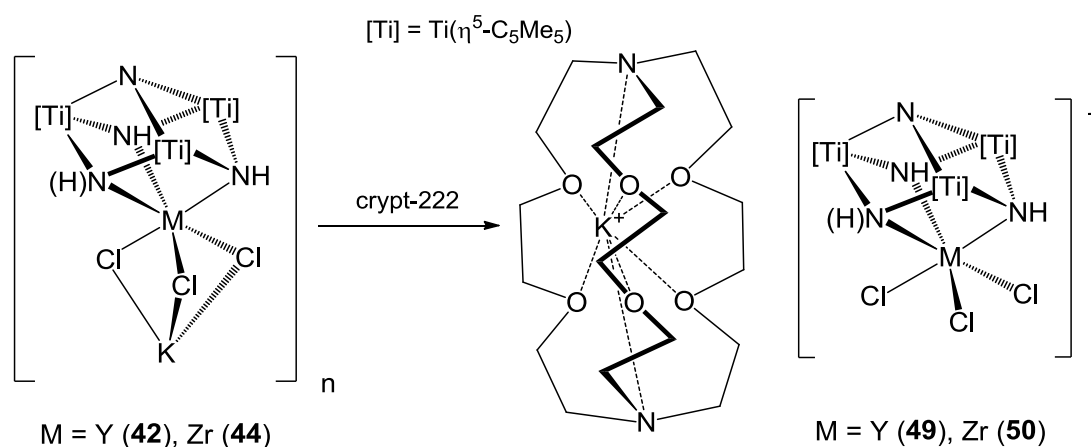
Esquema 2.31.

Los compuestos **46** - **48** son sólidos de color verde intenso o verde azulado, se obtienen con rendimientos moderados (~ 65%), y presentan una solubilidad mayor que la de sus precursores, seguramente debido a que la incorporación del éter corona rompe la asociación polimérica de **42** - **44**. De hecho, los complejos sintetizados con el poliéter macrocíclico son moderadamente solubles en tolueno o benceno- d_6 , y reaccionan inmediatamente con cloroformo- d_1 . Como era de esperar, todos exhiben también un comportamiento paramagnético, como se refleja en las medidas de momento magnético (1.76 - 2.20 MB) y acorde con la existencia de $1 e^-$ desapareado.

En estos compuestos, el potasio interacciona con los seis oxígenos del macrociclo incorporado y permanece unido todavía a los grupos cloro o triflato puente, de acuerdo con las estructuras obtenidas por difracción de rayos-X de monocristal

para **46** y **48**, página 128, lo que sugiere que dichos enlaces son relativamente fuertes y seguramente están presentes en los precursores.

Para intentar conseguir la abstracción completa del catión potasio, optamos por utilizar un ligando más específico, como es el criptando-222 ($C_{18}H_{36}N_2O_6$). Así, los derivados **42** y **44** reaccionan con el criptando en tolueno a temperatura ambiente durante dos días, para dar sólidos de color verde o verde azulado que corresponden a las especies iónicas $[K(\text{crypt-222})][Cl_3M\{(\mu_3-N)_n(\mu_3-NH)_{3-n}Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($M = Y$, $n = 0$ (**49**); $M = Zr$, $n = 1$ (**50**)), esquema 2.32.



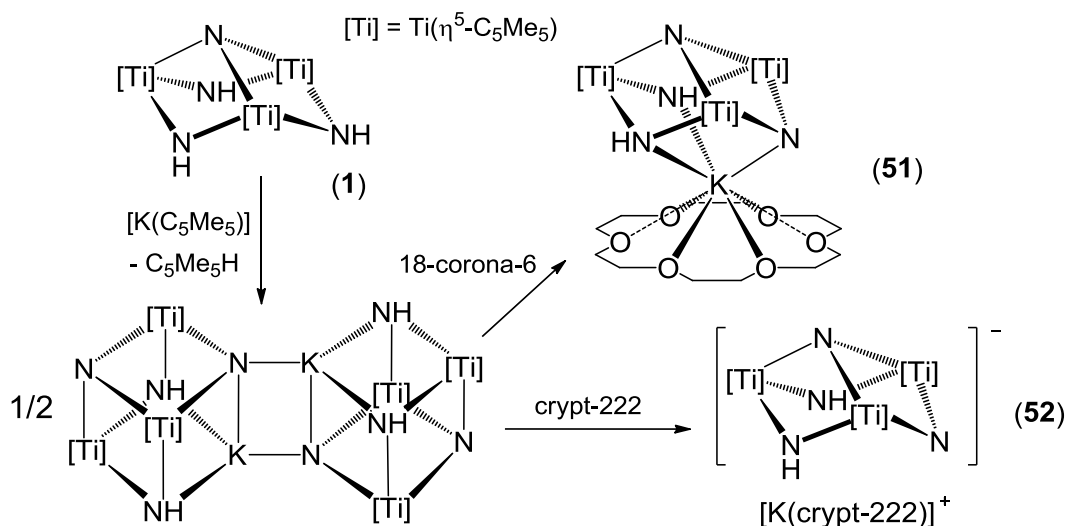
Esquema 2.32.

Los complejos iónicos **49** y **50** se obtienen con rendimientos moderados (59 y 72% respectivamente) y presentan muy baja solubilidad en los disolventes de uso común en nuestro laboratorio, siendo solamente solubles en piridina. Al igual que el resto de compuestos paramagnéticos ya discutidos, estos derivados reaccionan también con cloroformo- d_1 y regeneran los reactivos de partida **4** y **9** diamagnéticos. La susceptibilidad magnética determinada por el método de Evans es de 1.94 y 1.95 MB respectivamente, lo que nos confirma la existencia de 1 e^- desapareado en los compuestos iónicos sintetizados.

A la vista de los resultados conseguidos en la reducción de azametallocubanos con $[K(C_5Me_5)]$, intentamos el mismo tipo de reacción con el sistema preorganizado $[TiCp^*(\mu-NH)]_3(\mu_3-N)$ (**1**). Sin embargo, al hacer el tratamiento de **1** con un equivalente de $[K(C_5Me_5)]$ y seguir la reacción por espectroscopía de RMN de protón,

se observa que no aparecen las resonancias correspondientes al producto $C_{10}Me_{10}$, sino las propias de C_5Me_5H . Además, de la disolución precipita un sólido amarillo que se caracterizó como el compuesto dicubano de arista unida $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2$, preparado anteriormente por reacción de **1** con $[KN(SiMe_3)_2]$.^[58]

La adición de los ligandos 18-corona-6 y criptando-222 a este complejo dicubano en proporción 2:1 permitió aislar los derivados $[(18\text{-corona-6})K\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**51**) y $[K(\text{crypt-222})][Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)(\mu-N)(\mu-NH)_2]$ (**52**), esquema 2.33. Los productos son sólidos de color amarillo que se obtienen, tras un tratamiento de la mezcla de reacción a 120 °C durante dos días, con rendimientos del 83 y 63% respectivamente.



Esquema 2.33.

Por otro lado, estos complejos ponen de manifiesto la diferente capacidad que tienen los dos sistemas macrocíclicos utilizados para interactuar con potasio. Mientras que el ligando 18-corona-6 no logra romper todos los enlaces del catión alcalino con los grupos imido y nitruro de **1**, el criptando-222 sí lo consigue y genera el compuesto iónico **52**.

Tal diferencia también tiene su influencia en la solubilidad de los productos sintetizados, ya que el complejo **51** es soluble en disolventes apolares como benceno- d_6 o tolueno, mientras que la especie iónica **52** es totalmente insoluble en ellos, y solo se disuelve en disolventes más polares como piridina o tetrahidrofurano. Además, y de

forma similar al resto de derivados incluidos en este apartado, los compuestos **51** y **52** reaccionan inmediatamente con cloroformo- d_1 para generar el sistema trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**), KCl y el correspondiente compuesto macrocíclico orgánico.

2.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los complejos preparados en este apartado se caracterizaron mediante análisis elemental de C, H, N y S cuando correspondía (ver *Capítulo 4. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear en disolución de protón, carbono-13 y flúor-19 en los casos que fue posible. Además, la estructura en estado sólido de los compuestos **41**, **45**, **46**, **48** y **49** pudo ser determinada mediante difracción de rayos-X de monocristal.

2.3.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

En las tablas 2.21 y 2.22 se incluyen las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo en estado sólido (dispersión en KBr) de los compuestos **40** - **52**, así como su asignación tentativa. Todos presentan una o dos absorciones correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H, $\nu_{\text{st}}(\text{NH})$,^[90] de los grupos imido, con valores de número de onda parecidos al del complejo imido-nitruro **1** (3352 cm^{-1}).^[37] Además, exhiben una serie de bandas propias de los ligandos Cp* y del enlace Ti-Cp*,^[91-92] así como de los fragmentos Ti-N-Ti y Ti-N-M, que se asignan de forma tentativa por comparación con las del metaloligando libre **1**,^[37] el azametalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**)^[31] y distintas especies que presentan estos fragmentos.^[37,93]

El espectro infrarrojo de los derivados **43** y **47** exhibe varias bandas de gran intensidad en el intervalo $1329 - 1030 \text{ cm}^{-1}$, debidas a la presencia del ligando triflato. De todas ellas, la más informativa es la vibración antisimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, que aparece alrededor de 1329 cm^{-1} y avala la coordinación de los grupos trifluorometanosulfonato a los centros metálicos.^[94a]

La presencia de moléculas de piridina coordinada en los complejos **41** y **45** queda confirmada en sus espectros de infrarrojo por el desplazamiento hacia valores más altos, 1601 cm^{-1} (**41**) y 1599 cm^{-1} (**45**), de la banda que aparece a 1578 cm^{-1} en la piridina libre.^[130]

Tabla 2.21. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **40 - 45**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
(40)	3324 m, 3307 m	2908 mf, 2858 f, 2725 d, 1491 m, 1429 f, 1377 f, 1066 d, 1025 m	424 m	745 mf, 723 mf, 694 mf, 655 mf, 616 mf	536 m, 475 m, 449 m
(41)	3339 m	2906 f, 2856 f, 1487 m, 1443 f, 1375 m, 1073 d, 1036 m, 772 f	426 m	725 mf, 699 mf, 662 mf, 616 f	1601 m, 1221 d, 1149 d, 1005 d, 532 d, 477 d, 447 d
(42)	3333 f	2971 f, 2906 mf, 2857 mf, 2724 d, 1494 d, 1431 f, 1377 mf, 1067 d, 1026 m, 772 m	441 d	729 f, 695 m, 657 mf	1238 d, 914 d, 511 d
(43)	3381 d, 3336 d	2913 m, 1495 d, 1437 d, 1379 m, 768 m	427 d	731 d, 636 f	1329 f, 1239 mf, 1185 f, 1030 mf, 836 d, 577 d, 514 m
(44)	3333 m	2906 mf, 2857 mf, 2724 d, 1494 m, 1431 f, 1376 mf, 1066 d, 1025 m, 800 f	434 m	729 mf, 694 mf, 612 f	1260 d, 915 d, 509 d, 464 m
(45)	3336 m	2970 m, 2905 mf, 2856 f, 2723 d, 1487 m, 1441 mf, 1376 mf, 1068 d, 1026 m	429 m	760 f, 705 mf, 667 mf, 623 mf	1599 m, 1222 d, 1152 d, 1038 m, 1002 d, 801 d, 512 m

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Por último, los derivados que se recogen en la tabla 2.22 exhiben una serie de bandas características del ligando macrocíclico coordinado al catión alcalino. Así, los complejos **46 - 48** y **51**, que incluyen en su estructura una unidad del poliéter 18-corona-6, presentan varias absorciones de intensidad variable en el rango 1353 - 838 cm^{-1} .^[131] La más intensa e informativa de ellas es la que se asigna a la tensión de enlaces C-O, $\nu(\text{C-O})$, que aparece alrededor de 1115 cm^{-1} . Esta banda es muy fuerte y estrecha en nuestros compuestos e indica que el éter corona adopta una conformación abierta y extendida. Las siguientes en intensidad son las que se atribuyen a la tensión de enlaces C-C, $\nu(\text{C-C})$, en torno a 964 cm^{-1} , y a la flexión fuera del plano de los grupos CH_2 , $\omega(\text{CH}_2)$, que se observa alrededor de 1352 cm^{-1} . También aparecen, aunque con menor intensidad, las absorciones propias de la torsión de las unidades

CH_2 , $\tau(\text{CH}_2)$, hacia 1250 cm^{-1} , y de las flexiones de los enlaces C-O-C, $\delta(\text{C-O-C})$, a unos 840 cm^{-1} .

Tabla 2.22. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **46** - **52**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	18-Corona-6 / crypt-222	Otras
(46)	3334 d	2903 f, 1452 m, 1376 m, 1027 d	422 d	718 f, 659 f	1351 f, 1251 m, 1111 mf, 964 m, 840 d	1284 d, 791 d, 520 d
(47)	3314 d	2910 f, 1474 m, 1455 m, 1379 m	427 d	763 m, 732 m, 638 mf	1353 f, 1111 mf, 963 f, 838 m	1327 mf, 1285 f, 1247 mf, 1211 mf, 1030 mf, 586 d, 512 m
(48)	3338 d, 3230 d	2900 f, 1495 d, 1474 d, 1453 m, 1376 m, 1028 d	431 d	732 m, 696 m, 675 m, 619 d	1352 f, 1251 m, 1115 mf, 964 f, 841 m	1284 d, 800 m, 467 d
(49)	3327 d	2895 f, 2816 m, 1477 m, 1448 m, 1375 d, 1028 d	420 d	752 d, 638 d	1354 m, 1261 d, 1132 f, 1099 mf, 951 m, 830 d	1299 d, 931 d, 523 d
(50)	3338 d	2966 m, 2896 f, 2815 f, 1478 m, 1445 m, 1375 m, 1028 d	428 d	751 d, 695 d, 665 d, 621 d	1359 f, 1260 m, 1131 f, 1100 mf, 950 f, 830 d	1293 m, 932 m, 800 m, 561 d, 524 d
(51)	3348 d	2896 f, 1472 d, 1452 d, 1374 d,	467 d	769 m, 735 f, 697 f, 633 m	1351 m, 1250 d, 1117 mf, 964 m, 842 d	1286 d, 530 d
(52)	3350 d	2896 mf, 1477 m, 1444 m, 1373 m, 1028 d	468 d	741 mf, 705 f, 625 f	1354 f, 1260 d, 1133 f, 1106 mf, 951 f	1297 d, 1079 f, 933 f, 884 d, 586 d, 529 d, 506 d, 408 m

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

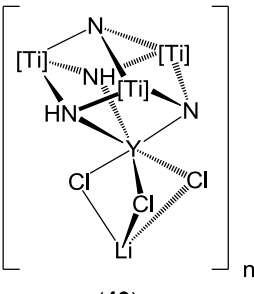
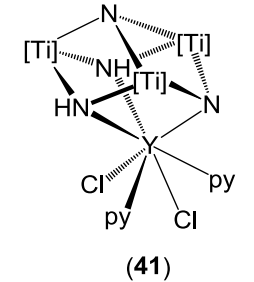
De forma similar, en los complejos **49**, **50** y **52**, que en lugar de este éter corona tienen el criptando-222, se observan bandas en el intervalo $1359 - 830\text{ cm}^{-1}$, de intensidad variable. De todas ellas, las más fuertes son, de nuevo, las que se asignan a la tensión de enlaces C-O y C-N, $\nu(\text{C-X})$, por comparación con las del poliéter 18-corona-6 y las del criptando libre, que se encuentran a ~ 1100 y $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.^[131] El resto de absorciones características del criptando en estos

complejos son similares a las comentadas anteriormente para el éter corona, por lo que su asignación es análoga.

2.3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente de los complejos **40** y **41** están recogidos en la tabla 2.23 y ponen de manifiesto, en ambos casos, una simetría molecular C_s en disolución. Así, en los espectros de protón, los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ originan dos singletes con una relación de intensidades 2:1 y 1:2 respectivamente, acompañados de una señal ancha para los grupos $\mu\text{-NH}$.

Tabla 2.23. Datos de RMN de los compuestos **40** y **41** en CDCl_3 a $20\text{ }^\circ\text{C}$.^a

Complejo	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p>(40)</p>	<p>NH C_5Me_5 C_5Me_5</p>	<p>12.37 (sa, 2H) 2.07 (s, 30H), 2.06 (s, 15H)</p>	<p>121.4, 120.1 12.1, 11.9</p>
 <p>(41)</p>	<p>NH $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$</p> <p>$\text{C}_5\text{Me}_5$ C_5Me_5</p>	<p>12.55 (sa, 2H) 8.75 (m, 4H, o), 7.73 (m, 2H, p), 7.32 (m, 4H, m) 2.10 (s, 15H), 1.99 (s, 30H)</p>	<p>150.3, 137.0, 123.9 121.0, 119.2 12.0, 11.7</p>

^a Desplazamiento químico (δ).

Para el compuesto **41**, los tres multipletes correspondientes a los protones en *orto*, *meta* y *para* de las moléculas de piridina coordinadas se sitúan en el rango 8.75 - 7.32 ppm. La equivalencia de dichos ligandos en disolución nos apunta a la existencia de un proceso fluxional, posiblemente similar al encontrado para los complejos $[\text{Y}(\text{Tp})(\text{thf})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[82b] Finalmente, y como se comentó en la discusión de resultados, los complejos **40** y **41** no se pueden mantener mucho tiempo en disolución

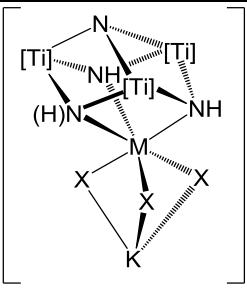
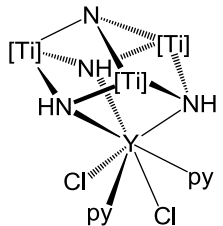
de cloroformo-d₁, ya que reaccionan con él para generar el aducto de itrio **4**, con uno de los puentes imido deuterado.

Seguidamente, comentaremos de manera conjunta todos los productos de las reacciones con pentametilciclopentadienuro de potasio, que dieron lugar a una familia de compuestos paramagnéticos. Lamentablemente, la información que podemos obtener de los experimentos de resonancia magnética nuclear con estos sistemas es, aunque valiosa, más limitada que para los derivados diamagnéticos. Las señales de los ligandos Cp* aparecen muy anchas y desplazadas hacia un campo mucho más bajo del habitual, mientras que las de los grupos imido μ-NH no se observan. Por ello, en las tablas siguientes se muestra únicamente el desplazamiento químico de las resonancias correspondientes a los protones de los ligandos η⁵-C₅Me₅ y la anchura de cada señal a la mitad de su altura, Δν_{1/2}, en hercios.

Sin embargo, la RMN-¹H nos resultó muy útil para determinar la susceptibilidad y el momento magnético de este tipo de compuestos, utilizando el método de Evans,^[128] que se basa en medir el desplazamiento que produce un complejo paramagnético sobre una señal de referencia. Esta variación en el desplazamiento químico está relacionada con la susceptibilidad paramagnética, y en último extremo, con el número de electrones desapareados presente en dicho complejo.

En la tabla 2.24 se recogen los datos de RMN-¹H y los valores del momento magnético para los compuestos **42** - **45** en benceno-d₆, ya que a pesar de ser muy poco solubles en este disolvente, reaccionan inmediatamente con cloroformo-d₁ para regenerar los derivados trisustituídos de partida **4**, **9** y **11**, lo que imposibilita su utilización.

Tabla 2.24. Datos de RMN y μ_{eff} de los compuestos **42 - 45** en C_6D_6 a 20 °C.^a

$[\text{K}(\mu\text{-X})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ 			
Complejo	Asignación	¹ H	μ_{eff} (Evans)
M = Y, n = 0, X = Cl (42)	C_5Me_5	10.9 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 151$ Hz)	1.60 MB
M = Y, n = 0, X = OTf (43)	C_5Me_5	10.7 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 32$ Hz)	1.65 MB
M = Zr, n = 1, X = Cl (44)	C_5Me_5	10.3 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 24$ Hz)	1.97 MB
 (45) ^b	C_5Me_5	10.2 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 33$ Hz)	1.88 MB

^a Desplazamiento químico (δ). ^b $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ como disolvente.

Los espectros de los complejos **42 - 45** muestran solamente la señal atribuible a los ligandos Cp^* , con un valor de desplazamiento químico (10.2 - 10.9 ppm) aproximadamente 8 - 9 ppm más alto que en nuestros compuestos de titanio(IV). Sin embargo, dichos valores son muy similares al publicado para el anión titanato del derivado $[\text{CrCp}^*_2][\text{TiCp}^*\text{Cl}_3]$ en diclorometano- d_2 (10.5 ppm).^[132] Sin embargo, las señales de los compuestos **42 - 45** son menos anchas que la del citado complejo titanato, en el que toma un valor de $\Delta\nu_{1/2} = 380$ Hz. Por último, el momento magnético de estos metalocubanos, determinado mediante el método de Evans,^[128] es coherente con la existencia de un electrón desapareado.

A continuación, en la tablas 2.25 y 2.26 se reflejan los datos de la caracterización mediante RMN-¹H de los derivados que contienen el ligando 18-corona-6 (**46 - 48**) y el criptando-222 (**49 y 50**) respectivamente.

Tabla 2.25. Datos de RMN y μ_{eff} de los compuestos **46** - **48** en C_6D_6 a $20\text{ }^\circ\text{C}$.^a

Complejo	Asignación	^1H	μ_{eff} (Evans)
M = Y, n = 0, X = Cl (46)	C_5Me_5 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$	10.8 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 5\text{ Hz}$) 3.4 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 6\text{ Hz}$)	1.76 MB
M = Y, n = 0, X = OTf (47) ^b	C_5Me_5 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$	11.2 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 97\text{ Hz}$) 3.1 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{ Hz}$)	2.20 MB
M = Zr, n = 1, X = Cl (48)	C_5Me_5 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$	10.6 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 73\text{ Hz}$), 10.2 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 61\text{ Hz}$) 3.3 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 9\text{ Hz}$)	2.01 MB

^a Desplazamiento químico (δ). ^b RMN- ^{19}F : -76.4.

Tabla 2.26. Datos de RMN y μ_{eff} de los compuestos **49** y **50** en $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$.^a

Complejo	Asignación	^1H	μ_{eff} (Evans)
M = Y, n = 0 (49)	C_5Me_5 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$	11.1 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 33\text{ Hz}$) 3.40 (s, 12 H), 3.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, 12 H), 2.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, 12 H)	1.94 MB
M = Zr, n = 1 (50)	C_5Me_5 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$	10.9 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 75\text{ Hz}$) 10.2 (sa, $\Delta\nu_{1/2} = 66\text{ Hz}$) 3.40 (s, 12 H), 3.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, 12 H), 2.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, 12 H)	1.95 MB

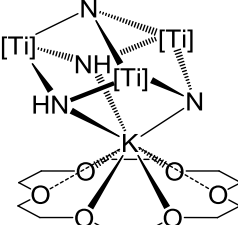
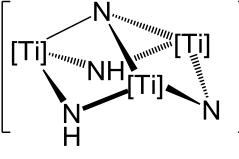
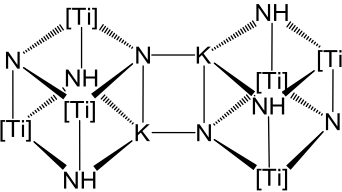
^a Desplazamiento químico (δ).

Los complejos de itrio **46**, **47** y **49** originan una única resonancia alrededor de 11 ppm para los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y las correspondientes al éter corona o el criptando. Sin embargo, los espectros de los derivados de circonio **48** y **50** exhiben dos señales que asignamos también a los ligandos Cp^* e indican una simetría molecular C_s en

disolución. Esta situación contrasta con la que acabamos de describir para los complejos **44** y **45**, ver tabla 2.24, debido posiblemente a la gran cercanía y anchura de sus señales y la existencia de procesos dinámicos en disolución. Una vez más, la determinación del momento magnético, por el método de Evans, nos permite confirmar la presencia de un electrón desapareado en estos sistemas.

Por último, la tabla 2.27 muestra los datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **51** y **52**, así como los correspondientes al dicubano $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$,^[58] del que ambos proceden.

Tabla 2.27. Datos de RMN de **51**, **52** y $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ en $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ a 20 °C.^a

Complejo	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 (51) ^b	NH $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ C_5Me_5 C_5Me_5	13.02 (sa, 2H) 3.18 (sa, 24H) 2.28 (s, 30H), 2.16 (s, 15H)	69.8 114.6, 113.4 12.4, 12.3
 [K(crypt-222)] ⁺ (52)	NH $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ C_5Me_5 C_5Me_5	12.97 (sa, 2H) 3.40 (s, 12H), 3.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, 12H), 2.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, 12H) 2.30 (s, 30H), 2.21 (s, 15H)	70.5, 67.7, 53.9 114.5, 113.1 12.3, 12.2
	NH C_5Me_5 C_5Me_5	13.14 (sa, 2H) 2.18 (s, 30H), 2.09 (s, 15H)	114.9, 113.5 12.1, 12.0

^a Desplazamiento químico (δ). Constantes de acoplamiento espín-espín (J) en Hz.

^b Datos de RMN en C_6D_6 .

Los espectros de protón de los derivados **51** y **52** se caracterizan por la presencia de dos singletes para los grupos pentametilciclopentadienilo en proporción 2:1, de acuerdo con una simetría molecular C_s , y una señal ancha correspondiente a los ligandos imido. Además, también aparecen las resonancias propias del éter corona^[133] o del criptando coordinados.

Por otro lado, los tres compuestos de la tabla 2.27 tienen valores muy similares para el desplazamiento químico de las resonancias originadas por los carbonos *ipso* de los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. Una posible interpretación que podemos dar a este hecho es que, en todos los casos, las disoluciones en piridina contengan el anión $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-N})(\mu\text{-NH})_2]^-$, bien sea por descoordinación del fragmento $[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+$ en el complejo **51** o por la ruptura del dicubano $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ y disociación del catión alcalino solvatado de cada unidad.

2.3.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La estructura cristalina de los complejos **41**, **45**, **46**, **48** y **49** pudo determinarse mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. Exceptuando el compuesto **41**, de color rojo muy intenso, los demás compuestos tienen un color verde y cristalizan acompañados de moléculas de disolvente, que en algunos casos influyeron decisivamente en su disposición espacial.

2.3.2.3.1. Estudio de $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($n = 1$ (**41**), $n = 0$ (**45**))

A continuación se comentarán conjuntamente las estructuras de los compuestos $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**41**) y $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**45**), obtenidos a partir de una disolución concentrada de los correspondientes complejos en piridina a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Los parámetros estructurales más significativos de ambos se recogen en la tabla 2.28, mientras que la estructura del derivado **41** se muestra en la figura 2.46 y la de su análogo **45** en la figura 2.48.

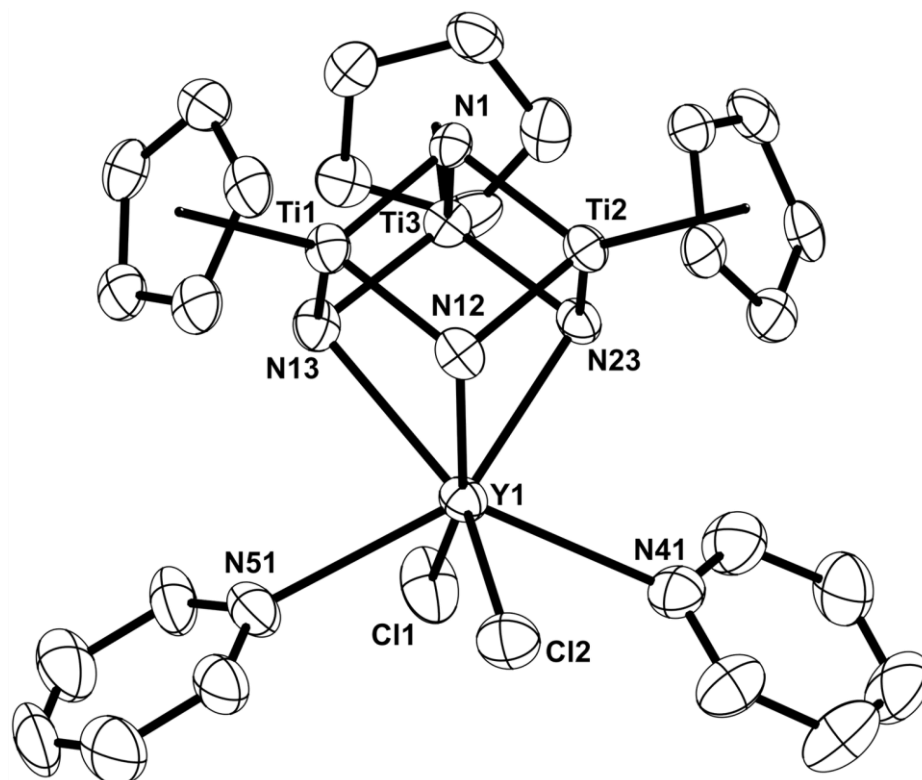


Figura 2.46. Vista de la estructura cristalina del complejo **41**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

La estructura cristalina del complejo **41** consta de un núcleo inorgánico tipo cubo de composición $[YTi_3N_4]$, donde el átomo de itrio se encuentra unido a los nitrógenos basales de **1**, a dos átomos de cloro y a los nitrógenos de dos moléculas de piridina, para completar un índice de coordinación 7 y un entorno geométrico cercano a prisma trigonal monoapicado, como se puede visualizar gracias a la figura 2.47. Una de las caras triangulares del prisma está formada por los tres nitrógenos del metaloligando **1**, la segunda incluye el átomo Cl(2) y los nitrógenos de las aminas aromáticas, mientras que el átomo Cl(1) ocupa la posición apical, sobre una de las caras rectangulares del prisma. Además, las moléculas de piridina coordinadas se sitúan en las posiciones adecuadas para minimizar las repulsiones estéricas entre ellas y con los ligandos pentametilciclopentadienilo.

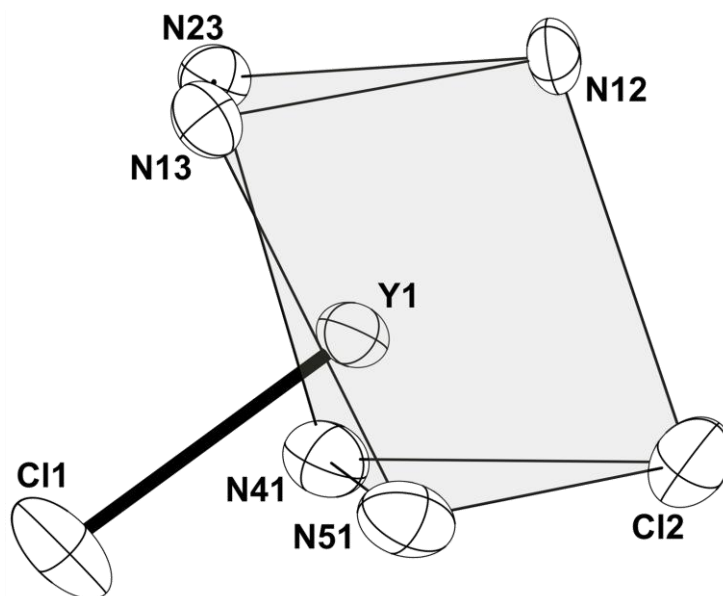


Figura 2.47. Vista simplificada del entorno alrededor del átomo de itrio en el complejo **41**.

La distancia Y-N(23) de 2.404(4) Å es considerablemente inferior a las de Y-N(12) e Y-N(13), que toman un valor de 2.509(4) y 2.544(4) Å respectivamente, en consonancia con la deprotonación que ha tenido lugar en uno de los grupos μ -NH del reactivo de partida **1**. No obstante, el valor medio de las tres distancias itrio-nitrógeno es comparable al que se encuentra en el derivado $[\text{YCl}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{phen})]$,^[134] $\text{Y-N}_{\text{Tp}} = 2.448(6)$ Å. También las distancias Ti-N(23) son inferiores a las de Ti-N(13) y Ti-N(12), lo que demuestra que el proceso de deprotonación y la mayor densidad electrónica sobre el nitrógeno implicado refuerzan los enlaces con todos los centros metálicos que le rodean.

Por otro lado, las distancias desde el átomo de itrio a los nitrógenos de las moléculas de piridina, valor medio de 2.614(14) Å, son algo superiores a las que se encuentran en el aducto $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]$,^[135] donde el valor medio es 2.55(3) Å, o a las observadas en el complejo de itrio similar $[\text{YCl}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{phen})]$,^[134] con 2.544(6) Å de media.

Las distancias itrio-cloro en el complejo **41** alcanzan un valor medio de 2.63(2) Å y son más largas que las determinadas en el aducto $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**), valor medio de 2.56(2) Å, debido al mayor índice de coordinación y densidad electrónica del átomo de itrio en el derivado **41**. Sin embargo, esas distancias itrio-

cloro son comparables a las publicadas para los compuestos $[\text{YCl}_3(\text{py})_4]^{[135]}$ (2.61(2) Å, valor medio) y $[\text{YCl}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{phen})]^{[134]}$ (2.600(2) Å, valor medio), en los que el entorno es similar.

Tabla 2.28. Parámetros estructurales de los complejos **41** y **45**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)*					
	41	45		41	45
Y(1)-N(12)	2.509(4)	2.472(3)	N(12)-Y(1)-N(13)	70.2(1)	71.7(1)
Y(1)-N(13)	2.544(4)	2.508(3)	N(13)-Y(1)-N(23)	71.0(1)	72.3(1)
Y(1)-N(23)	2.404(4)	2.416(3)	N(12)-Y(1)-N(23)	71.5(1)	72.1(1)
Y(1)-Cl(1)	2.616(1)	2.637(2)	Cl(1)-Y(1)-Cl(2)	123.0(1)	120.8(1)
Y(1)-Cl(2)	2.651(1)	2.643(2)	Cl(1)-Y(1)-N(41)	76.7(1)	75.9(1)
Y(1)-N(41)	2.624(4)	2.667(3)	Cl(1)-Y(1)-N(51)	77.8(1)	76.8(1)
Y(1)-N(51)	2.604(4)	2.635(3)	Cl(2)-Y(1)-N(41)	78.0(1)	78.3(1)
Ti(1)-N(12)	1.963(4)	1.997(3)	Cl(2)-Y(1)-N(51)	79.9(1)	79.3(1)
Ti(1)-N(13)	1.953(3)	1.967(3)	N(41)-Y(1)-N(51)	128.8(1)	128.3(1)
Ti(2)-N(12)	1.979(4)	1.974(3)	N _{basal} -Ti-N _{basal} *	96.1(5)	94.2(5)
Ti(2)-N(23)	1.889(3)	1.977(3)	N _{basal} -Ti-N(1)*	86.8(8)	87.0(9)
Ti(3)-N(13)	1.955(4)	1.966(3)	Ti-N _{basal} -Ti*	93(2)	91.0(7)
Ti(3)-N(23)	1.896(4)	1.997(3)	Ti-N _{basal} -Y(1)*	96(3)	96.3(9)
Ti-N(1)*	1.93(3)	1.92(2)	Ti-N(1)-Ti*	93(2)	95.0(10)
Ti(1)···Ti(2)	2.830(1)	2.812(1)			
Ti(1)···Ti(3)	2.822(1)	2.826(1)			
Ti(2)···Ti(3)	2.788(1)	2.831(2)			
Ti···Y(1)*	3.30(7)	3.33(2)			

* Valores medios.

Seguidamente, en la figura 2.48 se muestra la estructura cristalina del complejo paramagnético $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**45**), mientras que una selección de las distancias y ángulos más representativos de este compuesto aparece en la tabla 2.28.

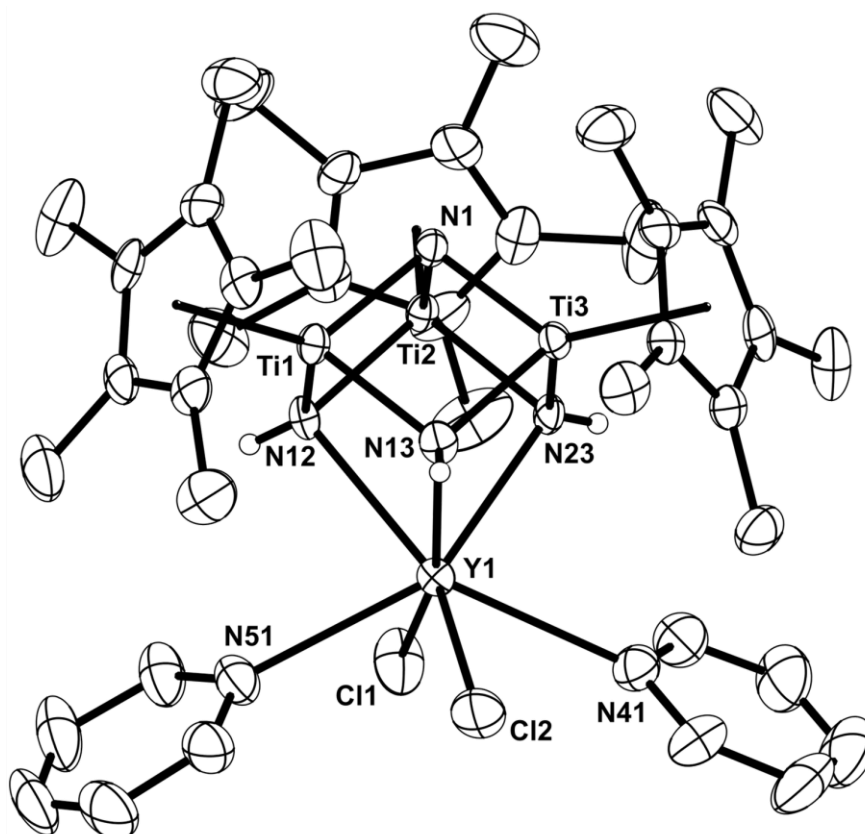


Figura 2.48. Estructura cristalina del complejo **45**.

Resulta evidente la semejanza estructural que hay entre el derivado **45** y el ya discutido compuesto **41**. De la misma manera que en este, el entorno geométrico alrededor del átomo de itrio en **45** se puede describir como prisma trigonal monoapicado, figura 2.49, y las distancias Y-N_{basal}, Y-Cl e Y-N_{py} no presentan diferencias significativas respecto a las encontradas en el complejo **41**. Curiosamente, el compuesto **45** mantiene los tres grupos imido puente del metaloligando **1**, mientras que en el derivado diamagnético **41** el átomo de itrio se encuentra unido a dos grupos imido y a un nitrato puente, por ello en este último la distancia Y-N(23) es más corta que la de Y-N(12) o Y-N(13).

Por otro lado, en el compuesto **45** no hay cambios significativos de los parámetros estructurales ni distorsiones de importancia en el sistema $[(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})]$ respecto al metaloligando **1** libre. Así, las distancias Ti-NH son muy similares entre sí (1.966(3) - 1.997(3) Å), al igual que las Ti-N(1) (1.892(3) - 1.945(3) Å) y las Ti...Ti (2.812(1) - 2.831(2) Å). Además, tanto estas distancias como los ángulos

NH-Ti-NH ($94.2(5)^\circ$, valor medio), NH-Ti-N(1) ($87.0(9)^\circ$, valor medio), Ti-NH-Ti ($91.0(7)^\circ$, valor medio) y Ti-N(1)-Ti ($95.0(10)^\circ$, valor medio) son muy parecidas a las que presenta la estructura del complejo **1**.^[24]

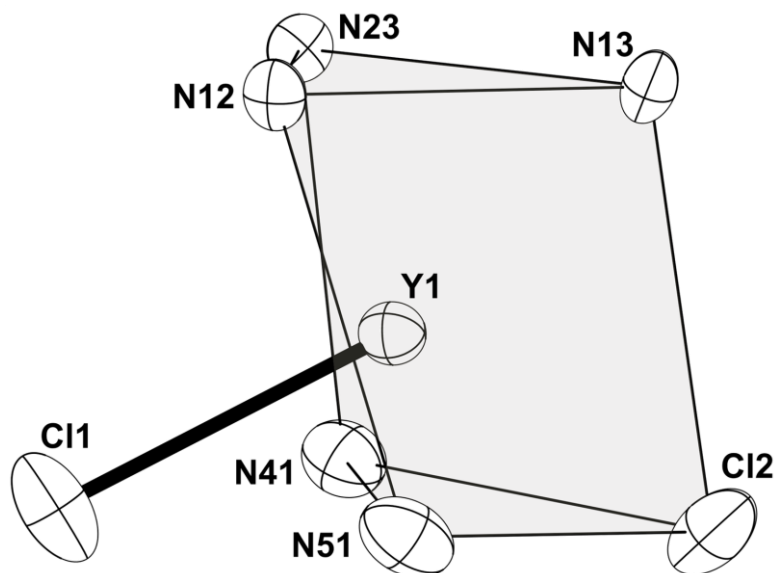


Figura 2.49. Vista simplificada del entorno alrededor del átomo de itrio en el complejo **45**.

2.3.2.3.2. Estudio de $[(18\text{-corona-6})\text{K}(\mu\text{-Cl})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Y}$, $n = 0$ (**46**); $\text{M} = \text{Zr}$, $n = 1$ (**48**))

Los monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron en un tubo de RMN, al enfriar una disolución de estos productos en benceno- d_6 . Inicialmente se calentó una suspensión de los complejos hasta su disolución y al descender la temperatura lentamente aparecieron monocristales de color verde y forma hexagonal. Esta geometría macroscópica se relaciona con la geometría molecular, tal y como se pone de relieve más adelante en la figura 2.52.

A modo de ejemplo, en la figura 2.50 se muestra una representación de la estructura cristalina del compuesto de itrio **46**, y en la tabla 2.29 se recoge una selección de las distancias y ángulos más representativos de ambos derivados. Las estructuras constan de un núcleo en forma de cubo distorsionado de composición $[\text{MTi}_3\text{N}_4]$, en las que el centro metálico incorporado M está unido a los nitrógenos basales del metaloligando **1** y a tres átomos de cloro para completar un entorno de

antiprisma trigonal distorsionado. Lógicamente, las distancias M-Cl de estos complejos (2.585(1) para **46** y 2.531(1) Å para **48**) son algo más largas que las de los aductos **4** (2.56(2) Å, valor medio) y **9** (2.444(5) Å, valor medio) respectivamente, debido a la interacción que se establece entre los átomos de cloro y el de potasio. Además, este hecho también se refleja en una notable disminución de los ángulos Cl-M-Cl, que se cierran aproximadamente 7° con respecto a los derivados de partida **4** y **9**, reduciendo así también las repulsiones estéricas con los grupos pentametilciclopentadienilo.

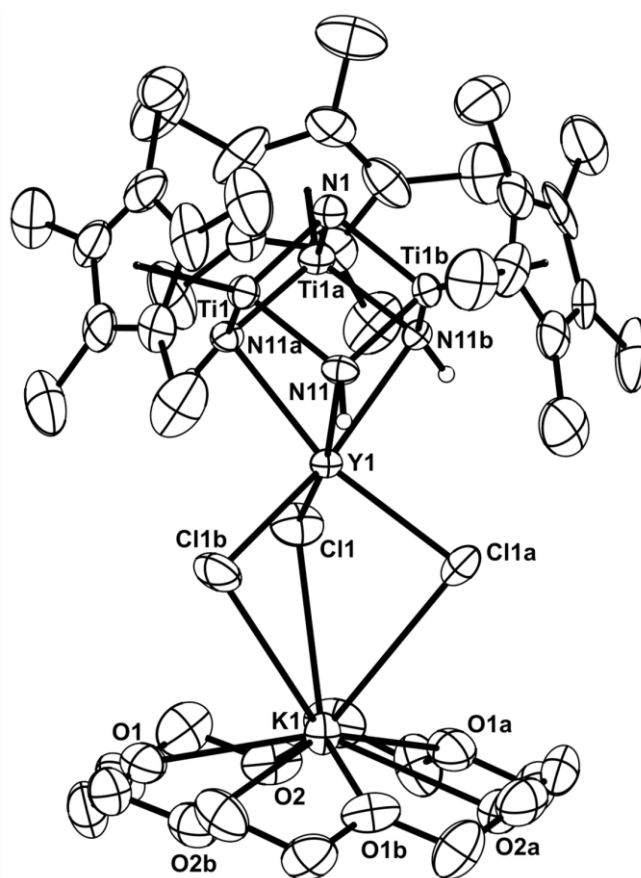


Figura 2.50. Estructura del complejo **46**. Simetría: a) $1 - y, 1 + x - y, z$; b) $-x + y, 1 - x, z$.

Este alejamiento de los átomos de cloro permite que el sistema triaza se acerque más al metal incorporado M, y consecuentemente las distancias M-N de 2.456(4) (**46**) y 2.182(2) Å (**48**) se hacen sensiblemente más cortas que las observadas para los complejos **4** (2.58(2) Å, valor medio) y **9** (2.30(2) Å, valor medio), respectivamente. Además, la distancia Y-N(11) de **46** es muy similar a las comentadas anteriormente para los compuestos **45** y $[\text{YCl}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{phen})]$.^[134]

Tabla 2.29. Parámetros estructurales de los complejos **46** y **48**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)*					
	Y (46)	Zr (48)		Y (46)	Zr (48)
M(1)-N(11)	2.456(4)	2.182(2)	N(11)-M(1)-N(11)a	72.3(1)	79.8(1)
M(1)-Cl(1)	2.585(1)	2.531(1)	Cl(1)-M(1)-Cl(1)a	93.3(1)	89.6(1)
K(1)-Cl(1)	3.523(2)	3.424(1)	M(1)-Cl(1)-K(1)	84.9(1)	88.6(1)
K(1)-O(1)	2.870(4)	2.944(2)	Cl(1)-K(1)-Cl(1)a	64.5(1)	62.8(1)
K(1)-O(2)	2.960(4)	2.878(2)	N(11)-Ti(1)-N(11)a	96.5(2)	89.8(1)
Ti(1)-N(11)	1.937(4)	1.983(4)	N(11)-Ti(1)-N(1)	87.6(2)	87.9(1)
Ti-N(1)	1.931(4)	1.924(2)	Ti(1)-N(11)-Ti(1)a	91.9(2)	90.3(1)
Ti(1)...Ti(1)	2.792(1)	2.810(1)	Ti(1)-N(11)-M(1)	94.8(1)	95.0(1)
Ti(1)...M(1)	3.260(1)	3.073(1)	Ti(1)-N(1)-Ti(1)	92.6(2)	93.8(1)

Como se pone de manifiesto en la figura 2.50, los complejos **46** y **48** contienen en su estructura un átomo de potasio conectado a la unidad central [MTi₃N₄] mediante tres puentes de cloro. Las distancias K-Cl, de 3.523(2) y 3.424(1) Å respectivamente, son más largas que las encontradas en el KCl sólido (3.146 Å)^[136] y similares a las publicadas para compuestos con esta misma situación de enlace, figura 2.51, en los cuales dichas distancias varían entre 3.097 y 3.482 Å.^[136]

Además, la existencia de las interacciones K-Cl queda avalada por el hecho de que el átomo de potasio se encuentra desplazado del plano formado por los seis oxígenos del éter corona en 0.83 Å en el caso de **46** y 0.85 Å para **48**. No obstante, estas distancias son más cortas que las determinadas para los ejemplos de la figura 2.51, donde varían desde 0.99 Å hasta 1.02 Å.^[136]

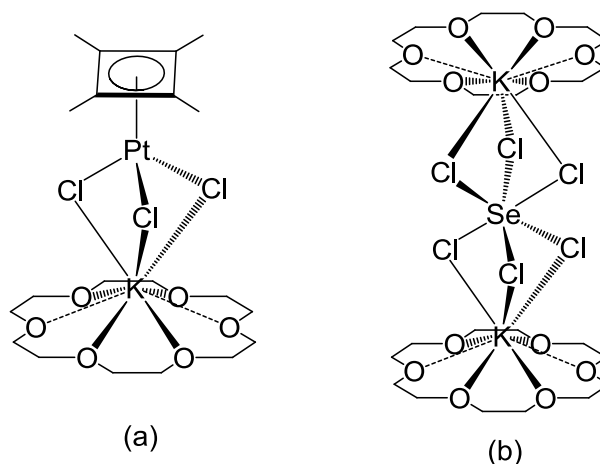


Figura 2.51. Compuestos con la unidad $[(18\text{-corona-6})\text{K}(\mu\text{-Cl})_3\text{M}]$.

Otro aspecto que merece la pena destacar es la forma en la que los compuestos **46** y **48** construyen su red cristalina tridimensional. Las unidades $[(18\text{-corona-6})\text{K}(\mu\text{-Cl})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ se ordenan en capas a través de interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre los ligandos pentametilciclopentadienilo y componen hexágonos como los que se advierten en la figura 2.52.

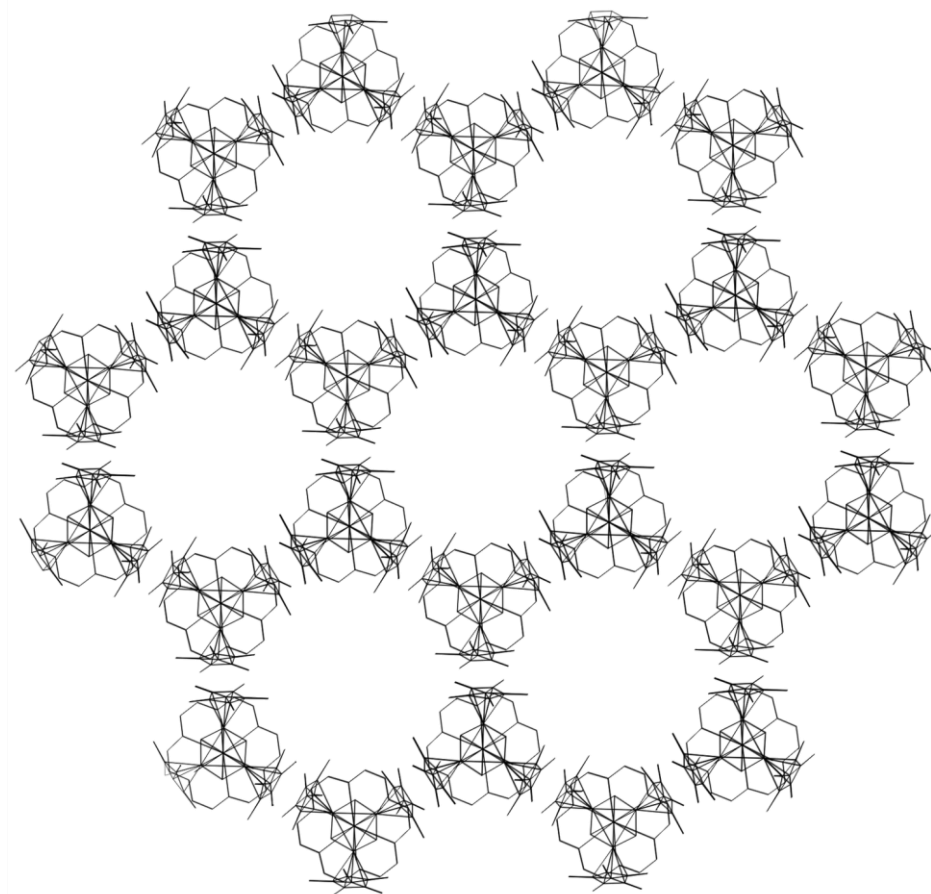


Figura 2.52. Vista de la red cristalina del complejo **46** en la dirección del eje c.

Dicha organización origina huecos y canales en el interior del cristal, donde se alojan moléculas de disolvente de cristalización. Efectivamente, ambos complejos cristalizan en benceno- d_6 y retienen hasta un total de catorce moléculas por hueco generado (7 por unidad monomérica y cada unidad contribuye con un tercio de las suyas a cada hueco).

2.3.2.3.3. Estudio de $[K(\text{crypt-222})][Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (49)

La obtención de monocristales de este complejo se realizó de forma similar a la comentada para los derivados con éter corona. Primero se calentó una suspensión del compuesto $[K(\text{crypt-222})][Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (49) en benceno- d_6 y la disolución final se enfrió hasta la aparición de un sólido cristalino apropiado para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. El complejo 49 cristaliza acompañado de una molécula de benceno- d_6 y su estructura se representa en la figura 2.53. Por otro lado, una selección de los parámetros estructurales más representativos se recoge en la tabla 2.30.

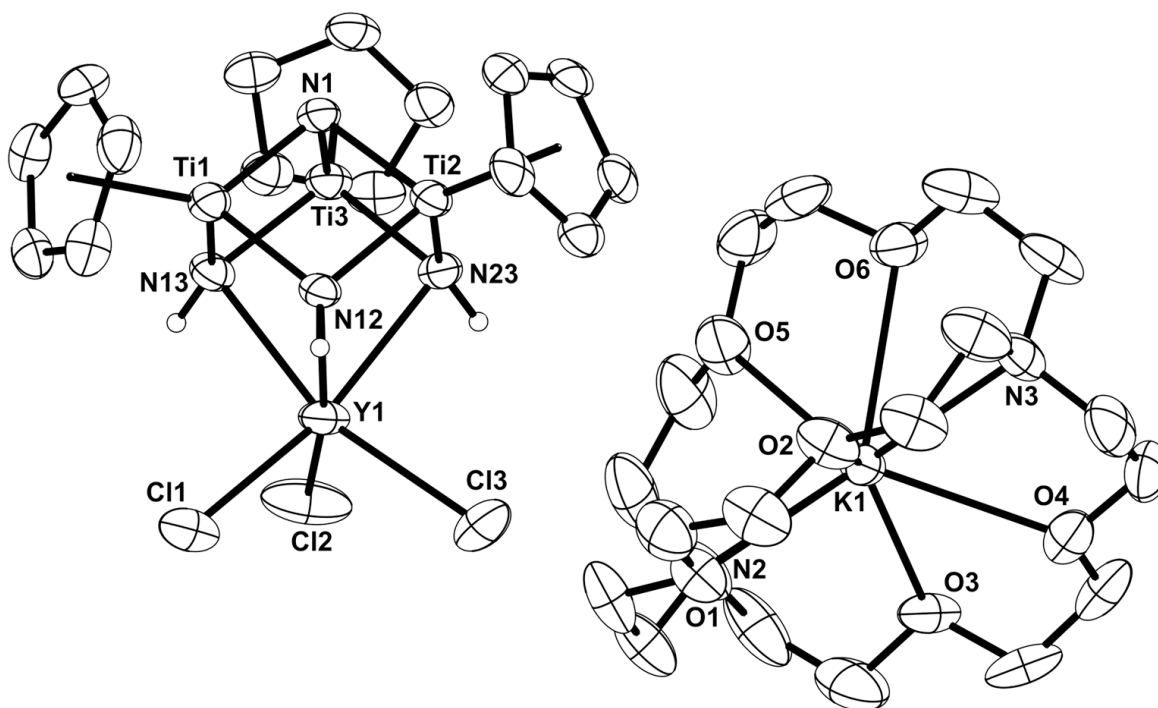


Figura 2.53. Estructura cristalina del complejo 49. Los grupos metilo de los ligandos Cp^* se han omitido para simplificar el dibujo.

El compuesto **49** consta de un catión y un anión unidos esencialmente por interacciones de tipo electrostático. El catión alcalino es encapsulado por el ligando criptando-222 gracias a la interacción simultánea con sus seis oxígenos y dos nitrógenos, a una distancia media de 2.83(4) y 3.000(11) Å respectivamente. Este tipo de asociación es perfectamente conocida y muy estable,^[137] lo que se traduce en que el catión potasio se desliga de la unidad aniónica y queda secuestrado por este ligando macrocíclico. Además hay que resaltar que, aunque en el complejo no hay puentes de cloro con el catión alcalino, las distancias itrio-nitrógeno e itrio-cloro son muy similares a las del compuesto **46**, lo que parece indicar que la coordinación de los átomos de cloro al potasio en este derivado es débil.

Tabla 2.30. Parámetros estructurales del complejo **49**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Y(1)-N(12)	2.468(4)	N(12)-Y(1)-N(13)	72.5(1)
Y(1)-N(13)	2.470(4)	N(13)-Y(1)-N(23)	72.5(1)
Y(1)-N(23)	2.488(4)	N(12)-Y(1)-N(23)	71.9(1)
Y(1)-Cl*	2.595(11)	Cl(1)-Y(1)-Cl(2)	99.2(1)
K(1)-N*	3.000(15)	Cl(1)-Y(1)-Cl(3)	94.1(1)
K(1)-O	2.783(4) - 2.886(4)	Cl(2)-Y(1)-Cl(3)	97.4(1)
Ti-N _{imido} *	1.981(10)	N _{imido} -Ti-N _{imido} *	95.0(1)
Ti-N(1)*	1.929(12)	N _{imido} -Ti-N(1)*	86.9(10)
Ti(1)···Ti(2)	2.857(1)	Ti-N _{imido} -Ti*	91.5(5)
Ti(1)···Ti(3)	2.852(2)	Ti-N _{imido} -Y(1)*	95.7(3)
Ti(2)···Ti(3)	2.806(1)	Ti-N(1)-Ti*	94.8(13)
Ti···Y(1)*	3.321(10)		

* Valores medios.

El anión $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ tiene una composición elemental y entornos de coordinación para los centros metálicos idénticos a los del aducto neutro $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**), por lo que las diferencias estructurales que aparezcan deben estar relacionadas con la incorporación de un electrón en el sistema azametalocubano. Así, la principal diferencia la encontramos al analizar las distancias de enlace Y-N, que en este compuesto tienen un valor medio de 2.475(11) Å,

sensiblemente inferior al que describíamos para **4**, de 2.58(2) Å. Sin embargo, esas distancias son muy similares a la descrita para el derivado análogo **46**, donde era de 2.456(4) Å. Por tanto, parece que la reducción del metaloligando trinuclear incrementa su capacidad dadora y fortalece la interacción con los centros metálicos que completan la estructura central tipo cubo, como en los complejos **46**, **48** y **49**.

Para complementar nuestro estudio y con la intención de establecer la estructura electrónica de los complejos azaheterometalocubanos paramagnéticos **42** - **50**, el Prof. Josep María Poblet y el Dr. Jorge J. Carbó realizaron el análisis teórico (DFT) del anión del derivado **49**, $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]^-$ y del compuesto isoestructural diamagnético $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) como referencia para comparar los resultados obtenidos. Además, en ambos casos se ha considerado la influencia del tolueno como disolvente.^[138] La tabla 2.31 muestra una selección de las distancias más significativas de dichas especies, determinadas tanto por difracción de rayos-X como mediante cálculos teóricos.

Tabla 2.31. Selección de distancias determinadas mediante difracción de rayos-X y cálculos DFT para los complejos **4** y el anión de **49**.

Distancia (Å)	$[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (4)		$[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]^-$	
	Rayos-X	DFT	Rayos-X	DFT
Y(1)-N(12)	2.589(7)	2.620	2.468(4)	2.483
Y(1)-N(13)	2.573(7)	2.615	2.470(4)	2.521
Y(1)-N(23)	2.573(7)	2.612	2.488(4)	2.529
Ti(1)···Ti(2)	2.851(2)	2.862	2.857(1)	2.882
Ti(1)···Ti(3)	2.869(2)	2.865	2.852(2)	2.876
Ti(2)···Ti(3)	2.862(2)	2.864	2.806(1)	2.840
Ti(1)-N(1)	1.926(7)	1.942	1.915(4)	1.915
Ti(2)-N(1)	1.926(7)	1.945	1.945(4)	1.962
Ti(3)-N(1)	1.930(7)	1.945	1.927(4)	1.945
Ti-NH	1.961(7) - 1.993(7)	1.971 - 1.982	1.967(4) - 1.995(4)	1.988 - 2.011
Y(1)-Cl(1)	2.576(3)	2.610	2.607(2)	2.676
Y(1)-Cl(2)	2.542(3)	2.610	2.586(2)	2.674
Y(1)-Cl(3)	2.540(3)	2.609	2.594(2)	2.676

Como se puede observar, la concordancia entre los valores experimentales y los teóricos es razonablemente buena, aunque las distancias calculadas son ligeramente superiores. En todo caso hay que resaltar que, tanto la disminución de las distancias itrio-nitrógeno como el aumento de los enlaces itrio-cloro respecto del compuesto **4**, tienen relación con la incorporación de un electrón al sistema metalocubano en el proceso de reducción que conduce a la síntesis de **49**. Efectivamente, si consideramos la contribución electrostática en estos enlaces, la adición de un electrón al metaloligando del derivado **4** favorecería su interacción con el catión Y^{3+} y por tanto disminuirían las distancias Y-N y aumentarían las correspondientes a los ligandos cloruro.

Además, el electrón introducido se aloja en un orbital de simetría e que tiene una alta participación de los átomos de titanio. La desigual ocupación de este sistema de orbitales origina una distorsión Jahn-Teller de primer orden que se manifiesta en una disminución de la distancia Ti(2)···Ti(3), tanto en los valores calculados teóricamente como en los obtenidos mediante difracción de rayos-X de monocristal, lo que puede sugerir una cierta interacción de enlace entre ellos (ver figura 2.54b). En efecto, la distancia encontrada experimentalmente entre dichos átomos de titanio, 2.806(1) Å, es muy similar a la media de las distancias titanio-titanio del complejo $[(Me_3SiC\equiv C)Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CSiMe_3)\}]$,^[103,139] donde se propone una reducción del sistema trimetálico en dos electrones deslocalizados mediante interacciones metal-metal.

En la figura 2.54 se muestra una representación de la distribución de la densidad de espín correspondiente al electrón deslocalizado entre los tres átomos de titanio del anión $[Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (densidades de espín: núcleo Ti_3 1.15 e, Y 0.01 e). Esta situación equivale a la entrada de un electrón en el LUMO del complejo neutro $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ (**1**) (ver figura 2.2, página 22)^[43] para dar un anión radical, que incrementa la capacidad dadora σ del metaloligando y justifica las menores distancias de enlace M-N encontradas en **46** y **48** frente a las de los

complejos diamagnéticos **4** y **9** respectivamente. Ese aumento del carácter básico de Lewis se ha constatado también para diversos ligandos basados en nitrógeno, como pirazina, 2,2'-bipiridina, fenantrolina y 2-metil-1,2,3-benzotriazol.^[140]

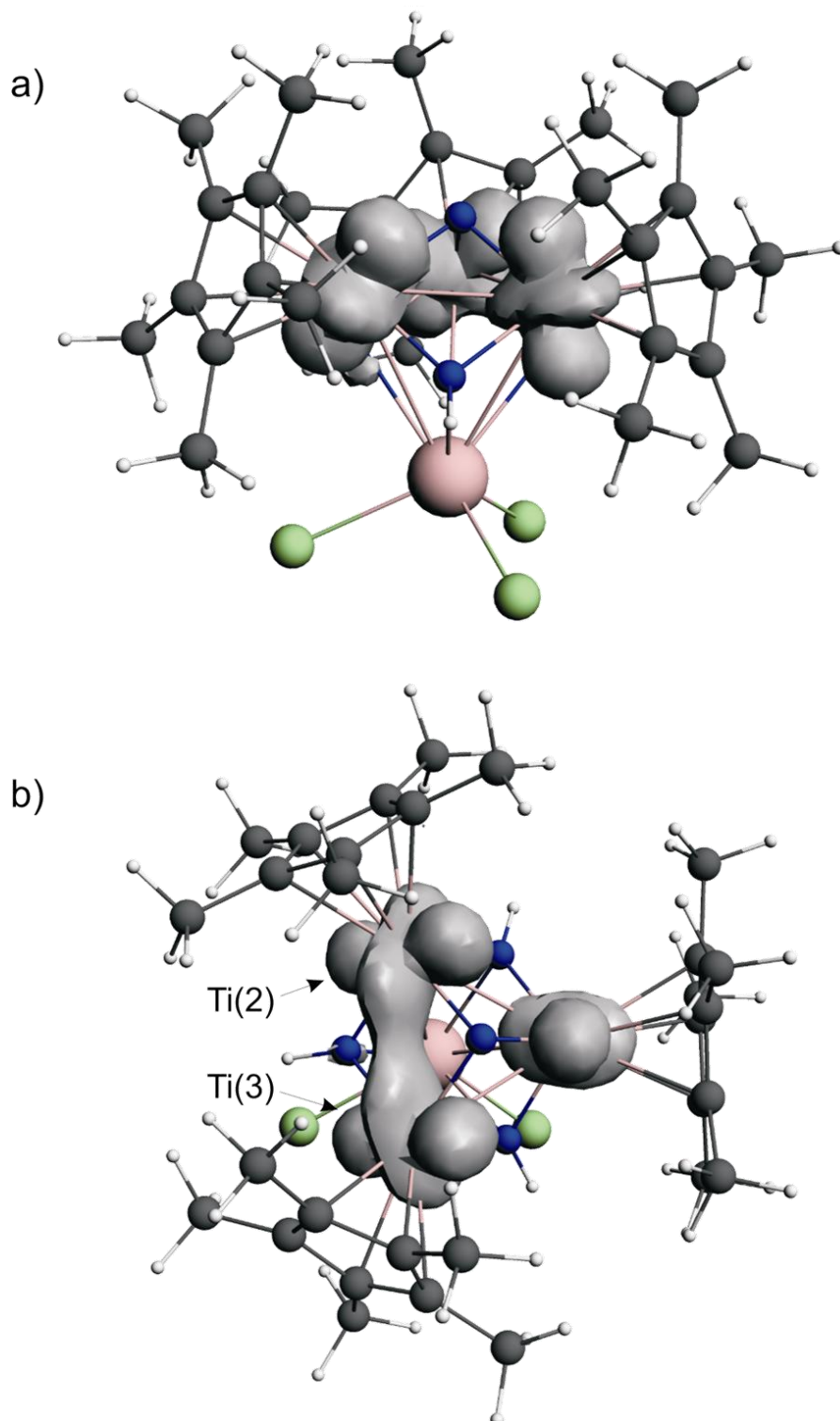


Figura 2.54. Vista frontal (a) y superior (b) de la representación de la distribución de la densidad de espín calculada para el anión $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]^-$.

En definitiva, la reducción de los complejos de partida **4**, **9** y **11** se centra en el metaloligando preorganizado, que actúa como ligando inocente y redox-activo. Ya en el año 1966, Jørgensen acuñó los conceptos de “ligando inocente y no inocente” (*Innocent* y *Non-Innocent ligand*) para describir el particular comportamiento de ciertos ligandos.

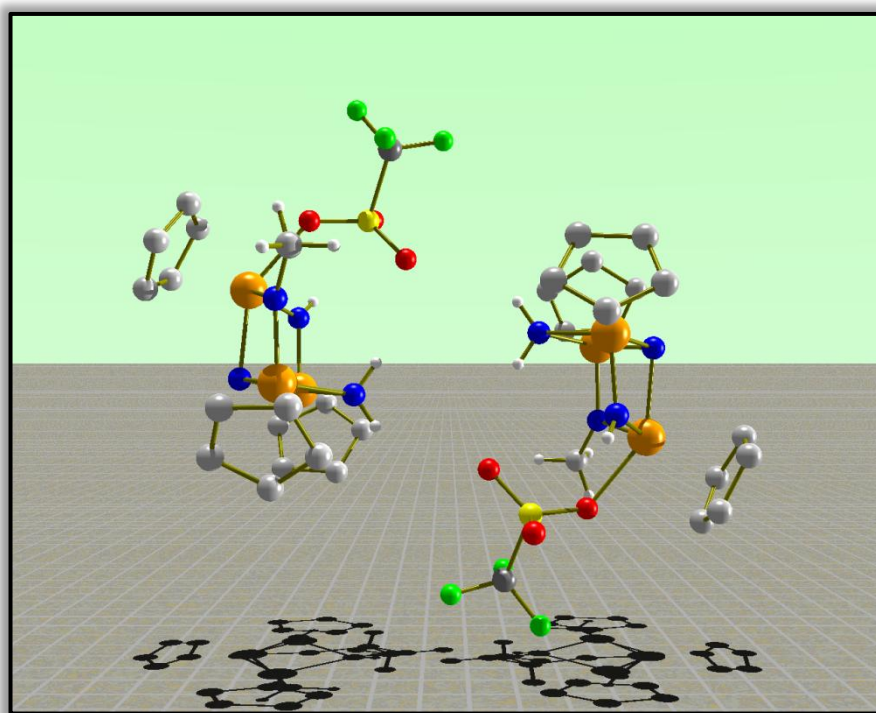
Jørgensen afirmaba que los ligandos son inocentes cuando permiten definir el estado de oxidación del centro metálico en un complejo.^[141] Por el contrario, un ligando es no inocente cuando no permite determinar de forma inequívoca el estado de oxidación del átomo central en el complejo correspondiente. Ambas denominaciones hacen referencia a la situación de ligandos en complejos y por ello no tiene sentido hablar de ligandos inocentes o no inocentes en términos absolutos, sino en relación con su comportamiento en un complejo concreto.^[142] En los últimos años, estos conceptos han vuelto a recobrar un gran interés, como se refleja en un reciente “Forum Articles” de la revista *Inorganic Chemistry*,^[143] en un número especial de la revista *European Journal of Inorganic Chemistry*^[144] y en varias revisiones dedicadas al tema.^[142,145]

Por otro lado, el término de ligando redox-activo (*Redox-Active Ligand*) hace referencia exclusivamente a la capacidad de dicho ligando para reducirse u oxidarse, pero no implica que cause confusión en la correcta asignación del estado de oxidación del metal al que está coordinado.^[142,145a,146]

Teniendo en cuenta estas consideraciones, inicialmente podríamos afirmar que el metaloligando $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) actúa como un ligando no inocente en los complejos **42** - **50**, ya que no quedaría claro el estado de oxidación del itrio o del circonio en dichos compuestos. Sin embargo, la información aportada por los cálculos teóricos nos permite decir que este metaloligando se comporta como un ligando inocente redox-activo, ya que incorpora el electrón introducido en la reducción y por tanto mantiene el máximo estado de oxidación de los átomos de itrio y circonio.

Este descubrimiento nos motiva a seguir con el estudio del comportamiento redox de nuestro compuesto **1**, ya que hasta el momento la gran mayoría de ligandos basados en nitrógeno y catalogados como redox-activos son sistemas conjugados de naturaleza orgánica, como piridina y sus derivados, diiminas o porfirinas. Además, las combinaciones que originan este tipo de ligandos son de gran interés por su aplicación en sistemas catalíticos, ya que establecen una nueva forma de controlar la reactividad que tiene lugar alrededor del centro metálico.^[144,145d,145e,147] En particular, nuestro metaloligando podría implicarse en procesos de funcionalización de moléculas pequeñas (como O₂ o N₂) en los que el ligando redox-activo sirve de “reservorio de electrones”^[145c,148] o en transformaciones PCET (Transferencia de Protón y Electrón Acoplada), donde además de poder captar electrones, también sería capaz de aceptar o transferir protones.^[149]

***Reacciones de complejos polinucleares de titanio con
electrófilos***



Una vez revisados en el Capítulo 1 los aspectos estructurales más relevantes de los complejos nitruro e imido de metales de transición, a continuación nos disponemos a resumir brevemente los tipos de procesos en los que pueden verse involucrados. Estos ligandos presentan una interesante y muy variada reactividad, ya que tienen la capacidad de actuar como electrófilos, nucleófilos o bases de Lewis.

El comportamiento de este tipo de grupos está íntimamente relacionado con la naturaleza del metal, su estado de oxidación y los ligandos que completan su esfera de coordinación. Todos estos factores son los que determinan el tipo de interacción π que se establece entre el grupo nitruro o imido y el centro metálico, por lo que se propone, de manera simplificada, que la reactividad de estos ligandos depende esencialmente de la interacción π que se establece entre los orbitales p del átomo de nitrógeno y los orbitales d del metal.^[1,3,150]

Para explicar de manera sencilla los diferentes tipos de interacción π que se observan en los complejos nitruro e imido, podemos recurrir a una representación de los orbitales moleculares frontera, como aparece en la figura 3.1, y a partir de ellos inferir la reactividad que exhibirán estos compuestos.^[1,3,151]

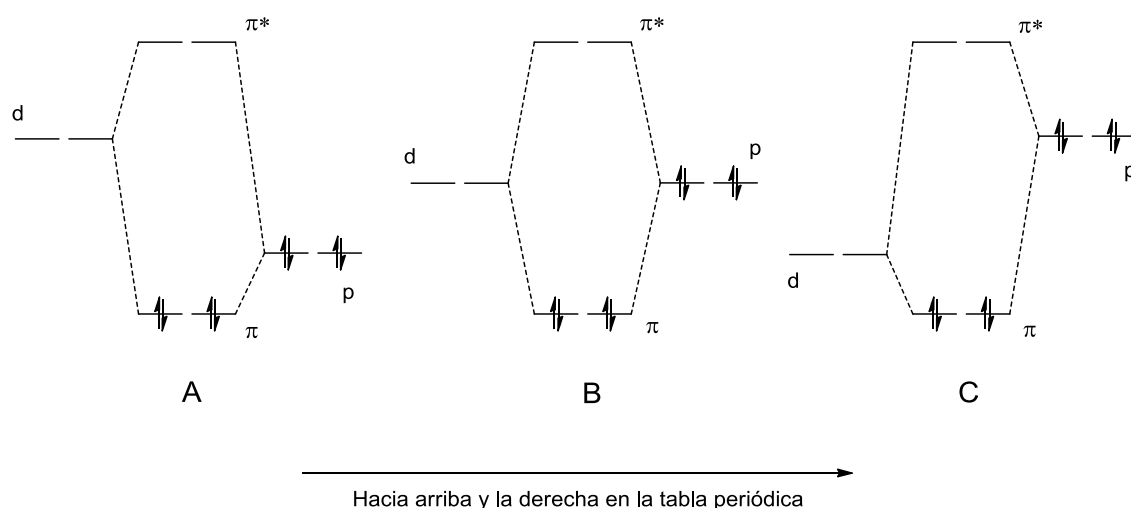


Figura 3.1. Diagramas de interacciones π entre un ligando nitruro o imido terminal (p) y un metal (d) en función de las energías relativas de los orbitales atómicos implicados.

Si nos situamos en el caso extremo A, los orbitales π^* tienen un carácter metálico mayoritario, lo que convierte al metal en un centro electrófilo y al ligando

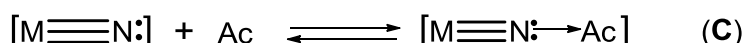
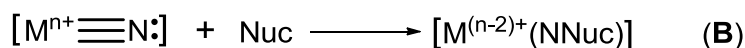
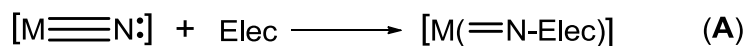
nitruro o imido en nucleófilo. Esta situación la encontramos para los complejos de metales de los primeros grupos de transición, principalmente los grupos 3, 4 y 5. Si nos movemos hacia los últimos grupos de transición (8 en adelante), la energía de los orbitales *d* del metal disminuye considerablemente (caso C), lo que ocasiona un incremento en el carácter de ligando del orbital π^* , y por tanto un aumento en la electrofilia del grupo nitruro o imido. Sin embargo, en otros muchos complejos no encontramos estas situaciones extremas, y los ligandos nitruro o imido pueden comportarse como electrófilos o nucleófilos. Principalmente este comportamiento se observa en compuestos de metales de los grupos 6 y 7, y en estos casos los orbitales π^* tienen un carácter metálico y de ligando parecido, ya que los orbitales *p* y *d* presentan un contenido energético similar (caso B).

Recientemente, un estudio teórico de Hedegård y colaboradores^[152] interpreta y relaciona la reactividad de complejos nitruro de metales de transición con las cargas parciales que se sitúan sobre el ligando nitruro. Las conclusiones que se derivan de este estudio están de acuerdo también con los hechos experimentales, encontrándose que según nos movemos hacia la derecha y arriba en una serie de transición, disminuye la carga parcial negativa sobre el grupo nitruro. De esta manera, se explica que en complejos de los últimos grupos de transición los ligandos nitruro reaccionen preferentemente con reactivos nucleófilos y en los primeros grupos con electrófilos.

A continuación, dividiremos en dos secciones la reactividad de los ligandos nitruro e imido, para dibujar una perspectiva general de los tipos de reacciones en los que se ven involucrados con algunos ejemplos característicos y representativos. Toda esta gama de reacciones resulta de gran utilidad e importancia, ya que están implicadas en procesos de interés como la fijación de dinitrógeno (N_2), reacciones de transferencia de estos ligandos a distintos reactivos para su funcionalización, de especial aplicabilidad en síntesis orgánica, o procesos catalíticos de gran importancia, como la metátesis o funcionalización de olefinas.^[3]

- Reactividad de complejos nitruro de metales de transición

De manera general, la reactividad de complejos nitruro de metales de transición se puede dividir en tres grandes grupos, esquema 3.1, en los que el ligando nitruro terminal actúa como nucleófilo (**A**), electrófilo (**B**) o base de Lewis (**C**).



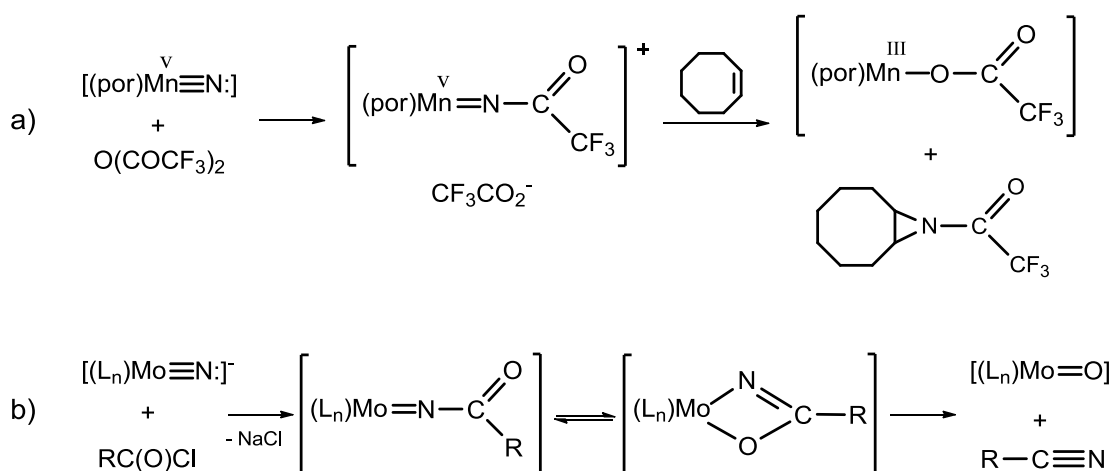
Esquema 3.1. Representación simplificada de la reactividad del ligando nitruro terminal.

Así, de acuerdo con la ecuación **A** del esquema 3.1, los complejos nitruro de metales de transición $[L_nM\equiv N]$ pueden reaccionar con reactivos electrófilos muy variados para dar los derivados imido correspondientes $[L_nM=NR]$ sin cambio en el estado de oxidación del metal. Como pusimos de manifiesto anteriormente, este tipo de reactividad se observa principalmente para metales de los primeros grupos de transición, aunque existe algún ejemplo con metales de la parte derecha de las series de transición, como los complejos de osmio(VI) estudiados por Shapley y colaboradores.^[153]

Quizá las reacciones más típicas son las que implican protonación o alquilación del ligando nitruro, que sirven como vía de síntesis de complejos imido. Así, se han utilizado ácidos como HOSO_2CF_3 (HOTf) o HBF_4 ,^[154] y reactivos que contienen grupos alquilo o trimetilsililo electrófilos como ROTf (R = Me,^{[154],[155]} Et,^[155a] SiMe₃^{[154],[155a,155b,156]}), $[\text{R}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (R = Me,^[155a] Et,^[155a] CPh₃^[155c]), RX (R = Me, X = I;^{[155a,156],[157],[158]} R = SiMe₃, X = Cl;^[157] R = PhCH₂, X = Br^[155c]) o $[\text{CPh}_3][\text{PF}_6]$.^[159]

Además de estos, también se han empleado una gran variedad de reactivos con grupos electrófilos, como pueden ser aldehídos, cetonas, CO₂, CS₂, S₂Cl₂, isocianatos...^[1,3] De especial relevancia, por las aplicaciones que han alcanzado en síntesis orgánica, resultan algunas reacciones de formación de enlaces nitrógeno-acilo,^[156,160] como ilustraremos con un par de ejemplos a continuación. En el proceso a

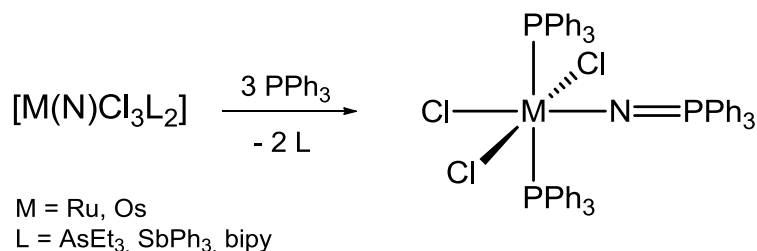
del esquema 3.2, se produce el ataque electrofílico con anhídrido trifluoroacético sobre un nitruro terminal de manganeso, y la especie formada reacciona con cicloocteno para dar una aziridina, en una transformación que puede considerarse como el aza-análogo de la epoxidación de olefinas.^[161] El ejemplo *b* del esquema 3.2 consiste en la síntesis de nitrilos orgánicos a partir de un complejo nitruro de molibdeno.^[157] Inicialmente, se produce la acilación del ligando nitruro, y por calentamiento posterior se libera el nitrilo orgánico correspondiente, a través de un mecanismo que implica la formación de un azametalciclobuteno.



Esquema 3.2. Ejemplos de adiciones electrofílicas a un ligando nitruro terminal.

Por otra parte, los complejos nitruro pueden reaccionar también con especies de tipo nucleófilo, como representamos en el caso **B** del esquema 3.1, con la consecuente reducción del centro metálico en dos electrones. Algunos reactivos que se han utilizado son fosfanos, carbaniones, aminas, azidas, sulfuros e incluso alquenos.^[162]

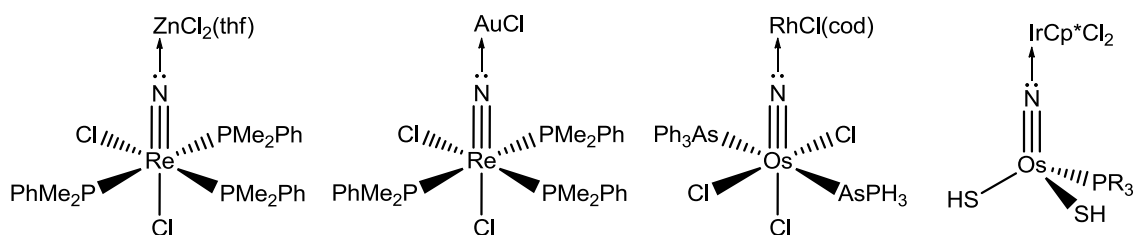
Como destacamos anteriormente, estos procesos se dan preferentemente en metales de la parte derecha de las series de transición (grupo 8 en adelante). Un ejemplo representativo de este comportamiento sería el ataque nucleofílico de trifenilfosfano a ligandos nitruro de complejos de osmio o rutenio, como los que aparecen en el esquema 3.3. El producto final pone de manifiesto la oxidación del átomo de fósforo y la reducción en dos unidades del centro metálico.^[1]



Esquema 3.3. Ejemplo de adición nucleofílica a un ligando nitruro terminal.

Finalmente, como representamos en la ecuación **C** del esquema 3.1, los ligandos nitruro pueden actuar también como base de Lewis a través del par de electrones libre que presentan sobre el átomo de nitrógeno. Así, pueden coordinarse reversiblemente a ácidos de Lewis para formar aductos que poseen un grupo nitruro puente entre dos centros metálicos. Los ácidos usados con mayor frecuencia en este tipo de reacciones son combinaciones EX₃ del grupo 13 (E = B, Al, Ga, In; X = F, Cl, Br, I, Ph, C₆F₅)^[156,163] y cloruros ECl₂ del grupo 14 (E = Ge, Sn).^[156]

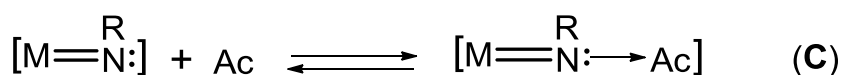
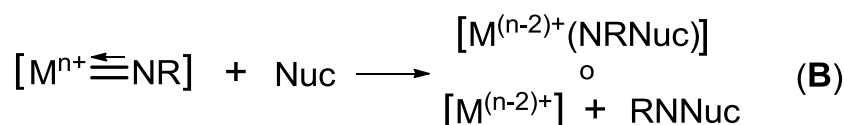
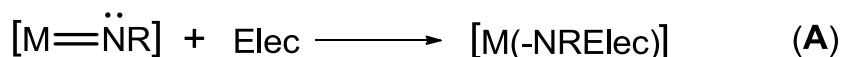
Otro tipo de aductos ácido-base de Lewis que se han conseguido preparar más recientemente son los obtenidos a partir de diversos complejos nitruro de renio y osmio con una amplia gama de derivados haluro de metales de transición.^[164] Los compuestos heterometálicos resultantes mantienen el enlace triple M≡N (M = Re, Os), y presentan al metal incorporado M' (M' = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Au y Zn) coordinado a través del par de electrones del ligando nitruro, como se muestra en el esquema 3.4.



Esquema 3.4. Ejemplos de complejos heterometálicos con grupos nitruro puente.

- Reactividad de complejos imido de metales de transición

De un modo similar a los complejos nitruro, la reactividad de complejos imido de metales de transición se puede agrupar en tres grandes bloques, como se representa en el esquema 3.5, en los que el ligando imido actúa como nucleófilo (A), electrófilo (B) o base de Lewis (C).



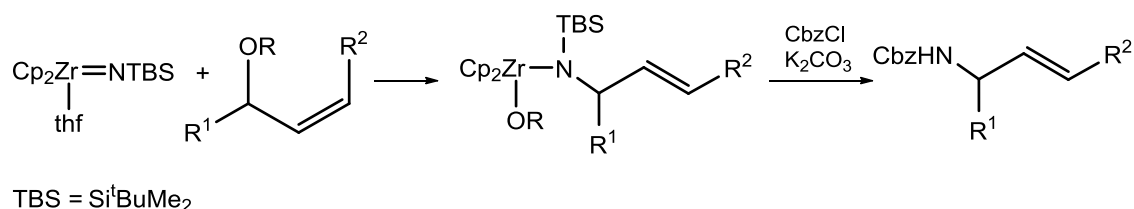
Esquema 3.5. Representación simplificada de la reactividad del ligando imido terminal.

Al igual que los complejos nitruro, los derivados imido $[L_nM=NR]$ pueden reaccionar con reactivos que presenten un grupo electrófilo, ecuación A, para generar los compuestos amido correspondientes $[L_nM-NRElec]^+$ sin cambios en el estado de oxidación del metal.

Así, pueden protonarse con diferentes ácidos para convertirse en un grupo amido,^[165] aunque en la mayoría de las ocasiones estas reacciones son incontroladas y progresan para recuperar finalmente la amina o la sal de amonio.^[151b] Este inconveniente también se ha detectado al utilizar reactivos con grupos alquilo electrófilos,^[1,151b] aunque en determinados casos sí se obtiene el derivado amido correspondiente $[L_nM-NRR']^+$, como en los ejemplos publicados por Tilley^[166] o Schrock,^[167] en los que se utilizan agentes alquilantes clásicos como MeI, $[Me_3O]BF_4$ y Me_3SiOTf . Además de estos, se han empleado otros reactivos electrófilos como O_2 , aldehídos, cetonas, CO , CO_2 , CS_2 , alquinos, alenos, isocianatos, nitrilos, fosfaalquinos, isocianuros...^{[1,3,151b,167],[168]}

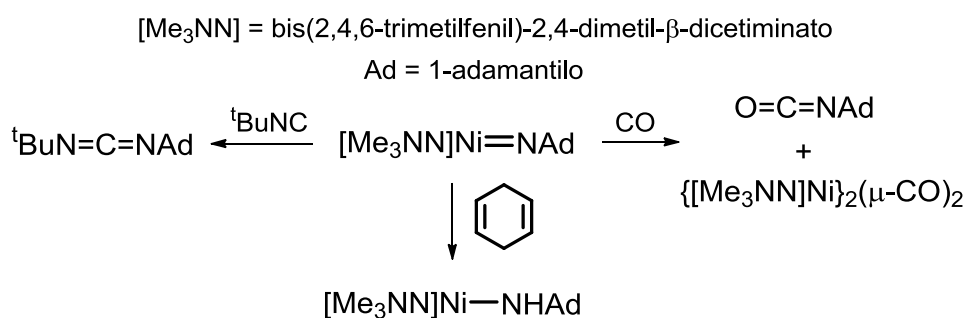
Para ilustrar este comportamiento, utilizaremos un par de ejemplos. El primero de ellos consiste en la reacción de un complejo imido de circonio con aliléteres o

haluros de alilo para formar los correspondientes derivados alilamido, esquema 3.6. A partir de ellos, efectuando el tratamiento apropiado, podemos recuperar las alilaminas protegidas con un grupo carbobenciloxi, Cbz. Este proceso admite una gran variedad de grupos funcionales en los reactivos de partida y se obtiene muy buena regio- y estereoselectividad en las aminas alílicas.^[169]



Esquema 3.6. Ejemplo de adición electrofílica a un grupo imido terminal.

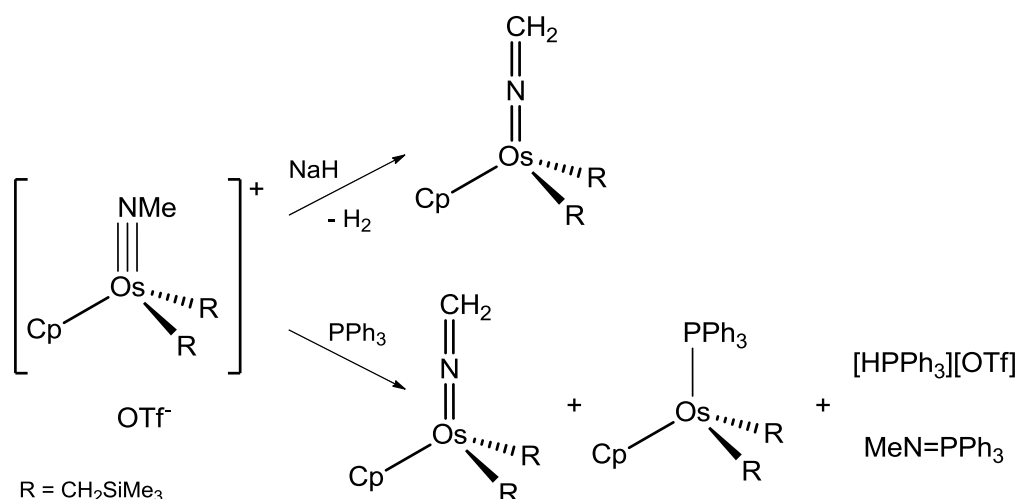
El segundo ejemplo es interesante por tratarse de reacciones de adición electrofílica a un complejo imido de níquel. De acuerdo a las tendencias de reactividad apuntadas al principio de este Capítulo, no debería participar en este tipo de reacciones por ser un metal de la parte derecha de las series de transición. Sin embargo, el complejo $[\text{Me}_3\text{NN}]\text{Ni}=\text{NAd}$ (Me_3NN = bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-dimetil- β -dicetiminato; Ad = 1-adamantilo) transfiere su grupo imido a algunos reactivos electrófilos e incluso puede protonarse con 1,4-ciclohexadieno,^[168b] como se representa en el esquema 3.7.



Esquema 3.7. Adiciones electrofílicas a un complejo imido de níquel.

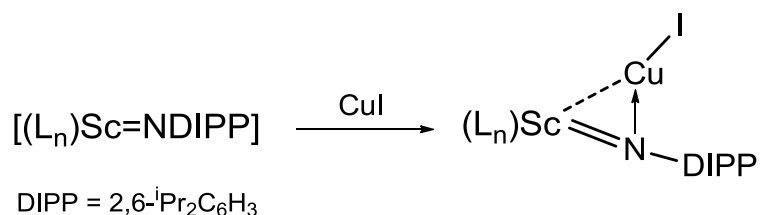
Por otra parte, y de acuerdo con la ecuación **B** del esquema 3.5, los complejos imido de metales de transición pueden reaccionar con reactivos de tipo nucleófilo y experimentar la reducción del centro metálico en dos electrones. Como producto de estas reacciones se obtienen, bien el correspondiente complejo amido o bien la amina libre, lo cual tiene gran interés en síntesis orgánica.

Este proceso ocurre preferentemente con metales de los últimos grupos de transición, y se han utilizado reactivos como alquenos, fosfanos, magnesianos, aminas, tioles, cianuros, azidas...^[3,168b] Además, una característica habitual de algunos derivados alquilimido es la acidez de los protones que se encuentran en la posición β , que se pueden abstraer por tratamiento con bases no muy fuertes como la piridina.^[1] A modo de ejemplo, en el esquema 3.8 se recogen algunas reacciones en las que se ve involucrado el complejo metilimido de osmio $[\text{OsCp}(\text{NMe})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{OTf}]$.^[170] Este derivado es deprotonado por bases como NaH, pero si se trata con PPh_3 compiten las reacciones de deprotonación y de formación del correspondiente fosfazeno $\text{MeN}=\text{PPh}_3$.



Esquema 3.8. Reacciones de un complejo imido terminal con grupos nucleófilos.

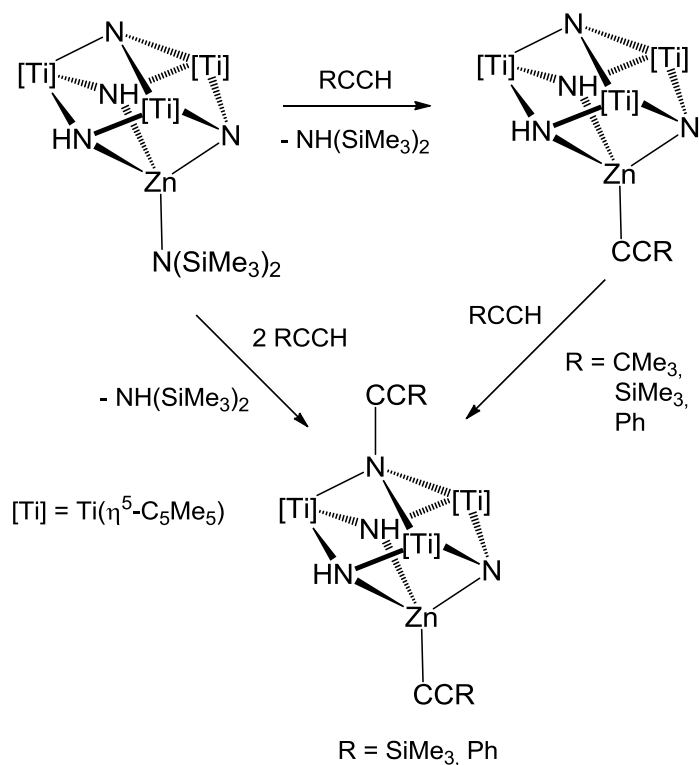
Para finalizar, y como se recoge en la ecuación **C** del esquema 3.5, determinados complejos imido pueden actuar como bases de Lewis. Este comportamiento no es tan habitual como para los derivados nitruro análogos, aunque existen algunos ejemplos como el publicado por Lu y colaboradores,^[171] en el que un complejo imido de escandio se coordina a CuI en una reacción ácido-base de Lewis, como se ve en el esquema 3.9.



Esquema 3.9. Formación de un aducto ácido-base de Lewis a partir de un grupo imido terminal.

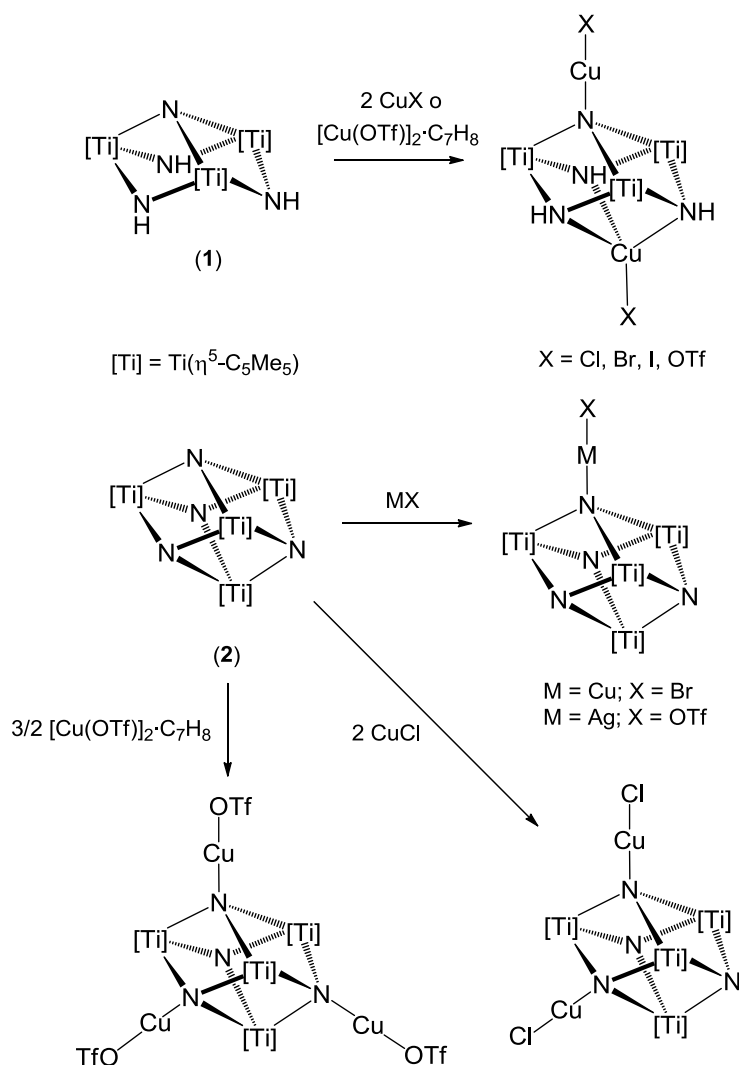
Una vez realizado un breve recorrido por los aspectos más representativos de la reactividad de complejos que contienen ligandos nitruro o imido terminales de metales de transición, a continuación comentaremos algunos precedentes publicados por nuestro grupo de investigación con compuestos que presentan grupos nitruro e imido puente que pueden enmarcarse dentro de estos grandes bloques de reactividad.

Así, hace unos años observamos, de manera inesperada, que el ligando nitruro apical ($\mu_3\text{-N}$) de derivados de cinc del tipo $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{R} = \text{NSiMe}_3, \text{CCR}$) podía funcionalizarse mediante ataque nucleofílico para dar un nuevo grupo alquilimido puente ($\mu_3\text{-NCCR}$), con la consiguiente reducción del sistema Ti_3 en dos electrones,^[139] como se muestra en el esquema 3.10.



Esquema 3.10.

Más recientemente, hemos observado que este mismo ligando nitruro $\mu_3\text{-N}$ es capaz de actuar como base de Lewis frente a derivados de cobre y plata, para formar los correspondientes aductos ácido-base. Dicho comportamiento se ha constatado tanto para aductos formados a partir del sistema trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) como para el derivado azametalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**), como se representa en el esquema 3.11.^[50-51]



Esquema 3.11.

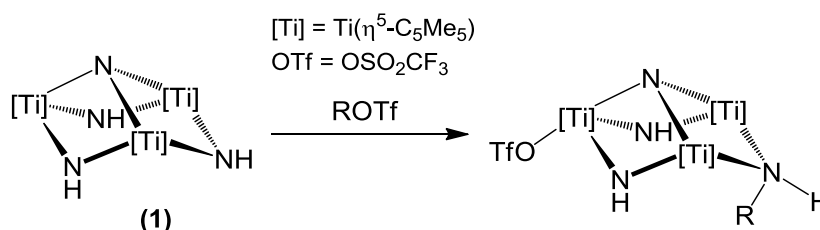
Además de estos casos en los que participa el ligando nitruro puente $\mu_3\text{-N}$, también hemos demostrado que los grupos imido puente $\mu\text{-NH}$ del ligando preorganizado $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) actúan como bases de Lewis frente a una gran variedad de metales de transición y de los grupos principales, como se expuso a

lo largo del Capítulo 1. Asimismo, habría que incluir aquí los complejos con metales de los grupos 3, 4 y lantánidos que aparecen en el Capítulo 2 de esta Memoria.

Sin embargo, si consideramos las tendencias de reactividad que apuntamos al inicio de este Capítulo, cabría esperar que los complejos $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**), $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) y todos los que se derivan de ellos, tuvieran una gran facilidad para reaccionar con reactivos que presenten grupos electrófilos, ya que, por ser compuestos de titanio(IV), estaríamos situados en el caso A de los diagramas de orbitales moleculares de la figura 3.1. Así, principalmente los grupos imido, como queda demostrado por su facilidad para actuar como bases de Lewis y predicen los estudios teóricos realizados sobre el sistema **1**, presentan una importante densidad electrónica, que podría ponerse en juego en este tipo de reacciones.

De esta manera conseguiríamos preparar nuevos derivados organometálicos de titanio con potenciales aplicaciones en síntesis orgánica, tomando como modelo algunos de los ejemplos descritos anteriormente en la bibliografía. Por todo ello, nos planteamos hacer un estudio de la reactividad de estos complejos trinucleares de titanio con reactivos de tipo electrófilo.

Para facilitar la exposición y lectura de los resultados en este Capítulo, lo dividiremos en dos apartados. En la primera parte, sección **3.1**, se detallará la síntesis y caracterización de nuevos compuestos obtenidos a partir del tratamiento del sistema **1** con un equivalente de electrófilos del tipo $\text{ROSO}_2\text{CF}_3 \equiv \text{ROTf}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3$). Estas reacciones (esquema 3.12) transcurren con ataque de los fragmentos R^+ a los grupos imido y generan nuevos ligandos amido puente que evolucionan de distinta manera dependiendo de la naturaleza del grupo R utilizado.

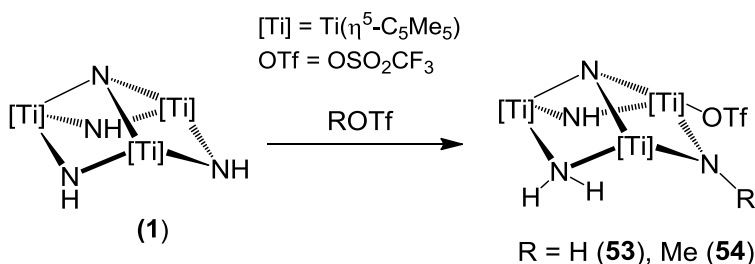


En la segunda parte de este capítulo, sección **3.2**, comentaremos los nuevos complejos sintetizados en el tratamiento del compuesto **1** con mayores proporciones de reactivos electrófilos, así como los resultados del ataque a los grupos nitruro del azametallocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**). Estas reacciones nos conducirán a la ruptura progresiva de los sistemas **1** y **2**, para dar lugar a nuevos e interesantes complejos de titanio de diversa nuclearidad, que irá disminuyendo a medida que se aumente la cantidad de electrófilo.

En ambos apartados constataremos la sucesiva transformación de los grupos imido o nitruro iniciales en nuevos fragmentos, como amidos, aminas e incluso sales de amonio, dependiendo de la cantidad de electrófilo empleado.

3.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO IMIDO-NITRURO $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ FRENTE A ELECTRÓFILOS EN PROPORCIÓN 1:1.

La reacción entre el sistema trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) y un equivalente de ácido trifluorometanosulfónico (ácido triflico, HOTf) o metiltrifluorometanosulfonato (metiltriflato, MeOTf) en tolueno a temperatura ambiente, esquema 3.13, origina los derivados $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NH}_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**53**) y $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**) como sólidos de color naranja en buen rendimiento (84 y 78% respectivamente). Estos complejos son solubles en disolventes polares como cloroformo o diclorometano, parcialmente solubles en tolueno o benceno e insolubles en hexano. Además, ambos derivados son estables tanto en estado sólido como en disolución durante largos periodos bajo atmósfera de argón.



Esquema 3.13.

Los complejos **53** y **54** se caracterizaron mediante espectrofotometría infrarroja, resonancia magnética nuclear de protón, carbono-13 y flúor-19, análisis elemental y difracción de rayos-X de monocristal. Concretamente, los cristales obtenidos en la reacción con MeOTf se utilizaron para determinar la estructura del compuesto **54**. Afortunadamente, también se pudieron obtener monocristales adecuados para el estudio estructural de **53**, al enfriar a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ una disolución concentrada del mismo en tolueno.

En la figura 3.2 se muestra a modo de ejemplo la estructura del complejo $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**). Esta es análoga a la de **53**, con

la lógica sustitución del grupo metilimido por uno μ -NH. Además, en la tabla 3.1 se recoge una selección de las distancias y ángulos más representativos para ambos casos.

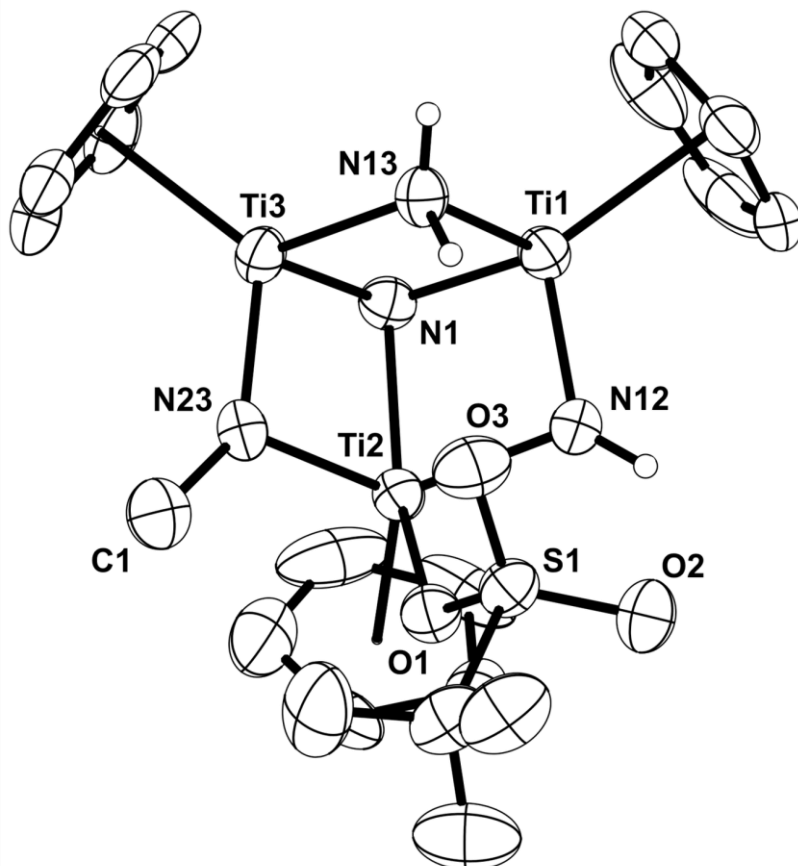


Figura 3.2. Estructura cristalina del complejo **54**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para una mayor claridad.

La estructura en estado sólido de estos compuestos consta de un anillo de seis miembros $[Ti_3N_3]$ en disposición tipo *silla*, con los tres centros metálicos unidos a través de un grupo nitrado puente. Dos de estos átomos de titanio, Ti(1) y Ti(3), presentan un entorno de taburete de piano de tres patas, ocupadas por los ligandos μ -NH₂, μ -NR y μ_3 -N. El Ti(2) además está unido al ligando triflato, por lo que su entorno se puede describir como de taburete de piano de cuatro patas. El mayor índice de coordinación de este centro metálico se ve reflejado en distancias más largas a los átomos de nitrógeno de los ligandos μ_3 -N o μ -NR en comparación con las de los otros átomos de titanio unidos a estos grupos (1.974(3) y 2.137(2) Å frente a 1.831(3) y 1.877(2) Å respectivamente).

Tabla 3.1. Parámetros estructurales de los complejos **53** y **54**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)					
Distancias	53	54	Ángulos	53	54
Ti(1)-N(1)	1.866(2)	1.868(3)	N(1)-Ti(1)-N(12)	90.4(1)	88.7(1)
Ti(1)-N(12)	1.859(3)	1.831(3)	N(1)-Ti(1)-N(13)	85.3(1)	85.1(1)
Ti(1)-N(13)	2.107(3)	2.102(3)	N(12)-Ti(1)-N(13)	101.0(1)	102.2(1)
Ti(2)-N(1)	2.137(2)	2.084(3)	N(1)-Ti(2)-N(12)	79.6(1)	78.9(1)
Ti(2)-N(12)	1.986(2)	1.983(3)	N(1)-Ti(2)-N(23)	78.3(1)	80.5(1)
Ti(2)-N(23)	1.974(3)	2.000(3)	N(12)-Ti(2)-N(23)	118.9(1)	118.8(1)
Ti(2)-O(1)	2.172(2)	2.157(3)	N(1)-Ti(2)-O(1)	145.0(1)	145.0(1)
Ti(3)-N(1)	1.877(2)	1.868(3)	N(12)-Ti(2)-O(1)	84.2(1)	82.1(1)
Ti(3)-N(13)	2.103(2)	2.099(3)	N(23)-Ti(2)-O(1)	82.9(1)	83.3(1)
Ti(3)-N(23)	1.843(3)	1.856(3)	N(1)-Ti(3)-N(13)	85.1(1)	85.2(1)
Ti(1)...Ti(2)	2.874(1)	2.866(1)	N(1)-Ti(3)-N(23)	88.7(1)	90.3(1)
Ti(1)...Ti(3)	2.910(1)	2.905(1)	N(13)-Ti(3)-N(23)	101.5(1)	101.2(1)
Ti(2)...Ti(3)	2.895(1)	2.853(1)	Ti(1)-N(1)-Ti(2)	91.5(1)	92.8(1)
N(23)-C(1)	-	1.467(5)	Ti(1)-N(1)-Ti(3)	102.1(1)	102.1(1)
			Ti(2)-N(1)-Ti(3)	92.1(1)	92.3(1)
			Ti(1)-N(12)-Ti(2)	96.7(1)	97.4(1)
			Ti(1)-N(13)-Ti(3)	87.5(1)	87.5(1)
			Ti(2)-N(23)-Ti(3)	98.6(1)	95.4(1)
			Ti(2)-N(23)-C(1)	-	124.4(3)
			Ti(3)-N(23)-C(1)	-	140.2(3)

Atendiendo a las distancias Ti-N y los ángulos N-Ti-N y Ti-N-Ti, se pueden proponer dos formas resonantes para describir la situación de enlace en esta estructura (figura 3.3), donde se ponen de manifiesto las diferencias entre los puentes imido, amido y nitruro asimétrico. Así, se entiende que las distancias correspondientes al fragmento $\mu\text{-NH}_2$ son más largas que las de los $\mu\text{-NH}$, y que el átomo Ti(2) mantiene una distancia con respecto al grupo nitruro puente claramente más larga que las de los otros dos centros metálicos.

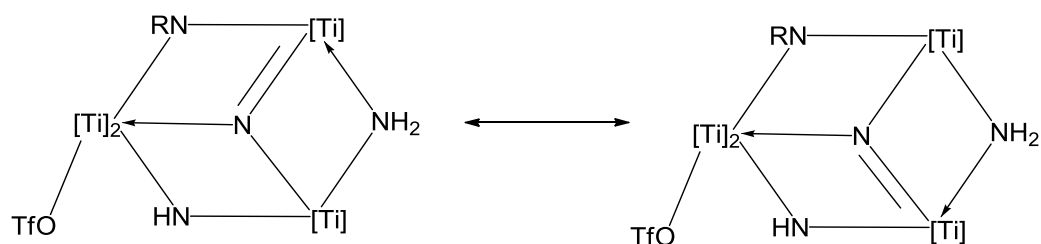


Figura 3.3. Formas resonantes propuestas para los complejos **53** y **54**.

Por otra parte, cabe destacar también que la distancia Ti(2)-O(1) en ambos compuestos (valor medio de 2.165(11) Å) es más larga que la presente en otros derivados de titanio con un ligando triflato terminal (1.938 - 2.142 Å).^[172] Además, los átomos de oxígeno de este grupo triflato establecen enlaces de hidrógeno intramoleculares del tipo N-H...O con el hidrógeno *endo* del grupo μ -NH₂, H(13a), y con el de un imido μ -NH, H(12), como se muestra en la figura 3.4. Los parámetros que definen estas interacciones se resumen en la tabla 3.2.

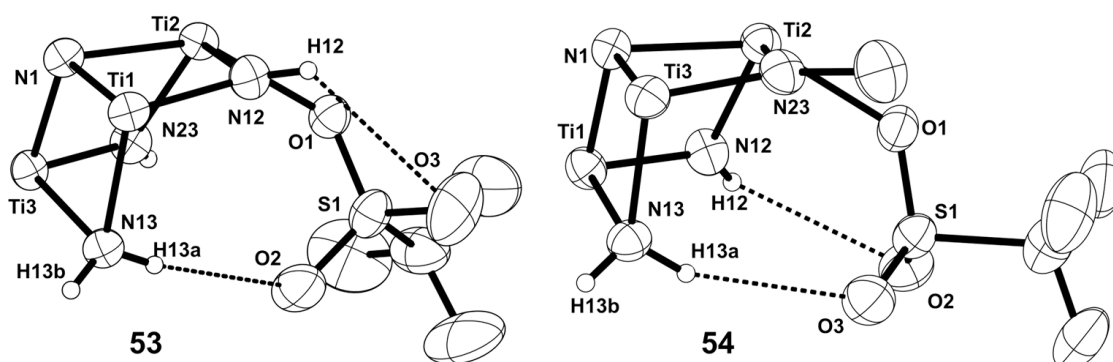


Figura 3.4. Vistas simplificadas de los enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en los complejos **53** y **54**.

Tabla 3.2. Parámetros de los enlaces de hidrógeno en los complejos **53** y **54**.^a

	D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
53	N(12)-H(12)...O(3)	3.573(5)	3.13(5)	117(3)
	N(13)-H(13a)...O(2)	3.198(4)	2.45(4)	164(4)
54	N(12)-H(12)...O(2)	3.128(4)		
	N(13)-H(13a)...O(3)	3.408(5)	2.54(5)	159(4)
	N(13)-H(13b)...O(3) <i>i</i> *	3.572(4)	2.81(3)	146(4)

^a A = aceptor de hidrógeno; D = dador de hidrógeno. * Simetría: (i) $-x, 2 - y, -z$.

Si atendemos a la clasificación propuesta por Lee Brammer^[173] para caracterizar la fortaleza de los enlaces de hidrógeno, de la cual se muestra un

resumen en la tabla 3.3, todos los enlaces N-H...O establecidos en estos compuestos entrarían dentro de la categoría de débiles, de acuerdo con las distancias dador - aceptor.

Tabla 3.3. Clasificación de los distintos tipos de enlaces de hidrógeno propuesta por Brammer

	Muy fuerte	Fuerte	Débil
Ejemplos	[F...H...F] ⁻ [N...H...N] ⁻ P-OH...O=P	O-H...O=C N-H...O=C O-H...O-H	C-H...O N-H...F-C
Distancias de enlace	D-H ≈ H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
rango D...A (Å)	2.2 - 2.5	2.5 - 3.0	3.0 - 4.5
rango H...A (Å)	1.2 - 1.5	1.5 - 2.2	2.2 - 3.5
rango D-H...A (°)	175 - 180	130 - 180	90 - 180

D: dador de hidrógeno; A: aceptor de hidrógeno

Fijándonos detenidamente en los valores de la tabla 3.2, llama la atención la distinta fortaleza relativa de las dos interacciones presentes en ambas estructuras. Mientras que en el complejo **53** la atracción predominante parece ser la que se establece con el hidrógeno *endo* del grupo amido puente, el fragmento μ -NMe en el compuesto **54** hace que el ligando triflato se desplace ligeramente, favoreciendo la interacción con el otro imido μ -NH.

Además, la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares en el complejo **54**, ver N(13)-H(13b)...O(3)_i en la tabla 3.2, podría ser otro factor relevante para explicar la distinta fortaleza de las interacciones intramoleculares. Así, los enlaces de hidrógeno intermoleculares originan la asociación de pares de moléculas del compuesto **54** a través de los átomos O(3) de los ligandos triflato y los hidrógenos *exo* de los puentes amido, tal y como se refleja en la figura 3.5. Por tanto, estos átomos de oxígeno estarían implicados en ambos tipos de enlace de hidrógeno y justificaría la menor fuerza de interacción intramolecular N(13)-H(13a)...O(3) respecto a N(12)-H(12)...O(2).

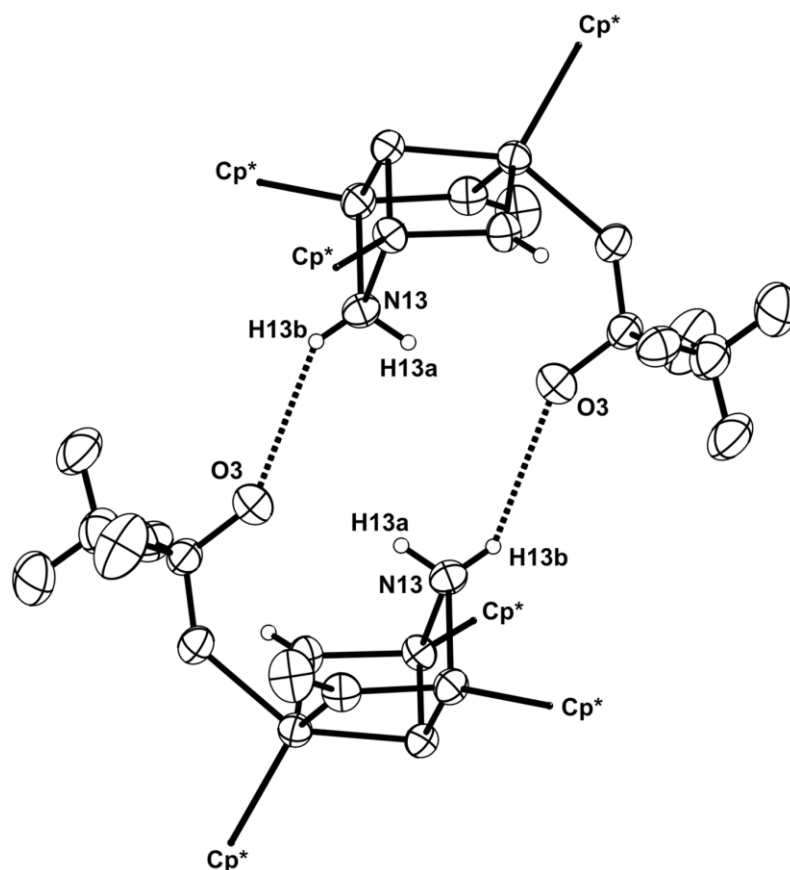


Figura 3.5. Vista simplificada de los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en **54**.

Curiosamente, cuando se disuelve el sólido cristalino obtenido para el complejo **53** en cloroformo- d_1 o benceno- d_6 , sus espectros de protón y carbono-13 a temperatura ambiente muestran unas señales, tabla 3.4, que no se corresponden con la simetría presente en estado sólido y sugieren una situación diferente en disolución. Así, en el espectro de protón solamente se observa un singlete ancho a 2.01 ppm para los ligandos Cp^* , en lugar de las dos resonancias que deberían aparecer para la simetría C_s . Además, una de las señales correspondiente a los protones del grupo $\mu-NH_2$ no se detecta.

En el caso del derivado **54**, los espectros de resonancia magnética de protón y carbono-13 en disolución sí son coherentes con la estructura en estado sólido. Los ligandos C_5Me_5 presentan tres resonancias distintas en el espectro de protón, acompañadas por las correspondientes al fragmento $\mu-NH$ y $\mu-NMe$, y dos multipletes anchos a 3.28 y 2.49 ppm para la unidad $\mu-NH_2$. Sin embargo, dos de las señales de

los anillos pentametilciclopentadienilo son notablemente más anchas que la tercera, figura 3.6, lo que de nuevo nos sugiere un comportamiento anómalo en disolución.

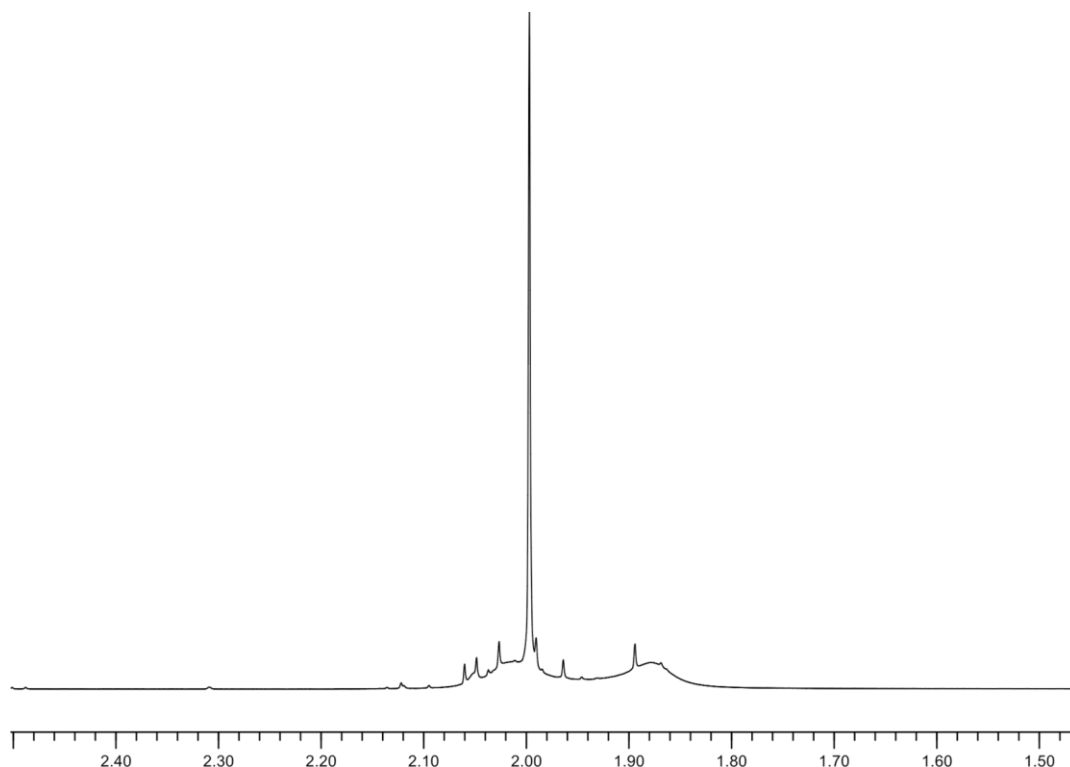
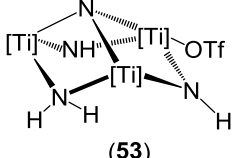
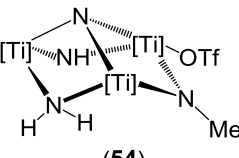


Figura 3.6. Ampliación de la zona correspondiente a los ligandos Cp* del espectro de RMN- ^1H en diclorometano- d_2 a temperatura ambiente del compuesto **54**.

Tabla 3.4. Datos de RMN de los compuestos **53** y **54**.^a

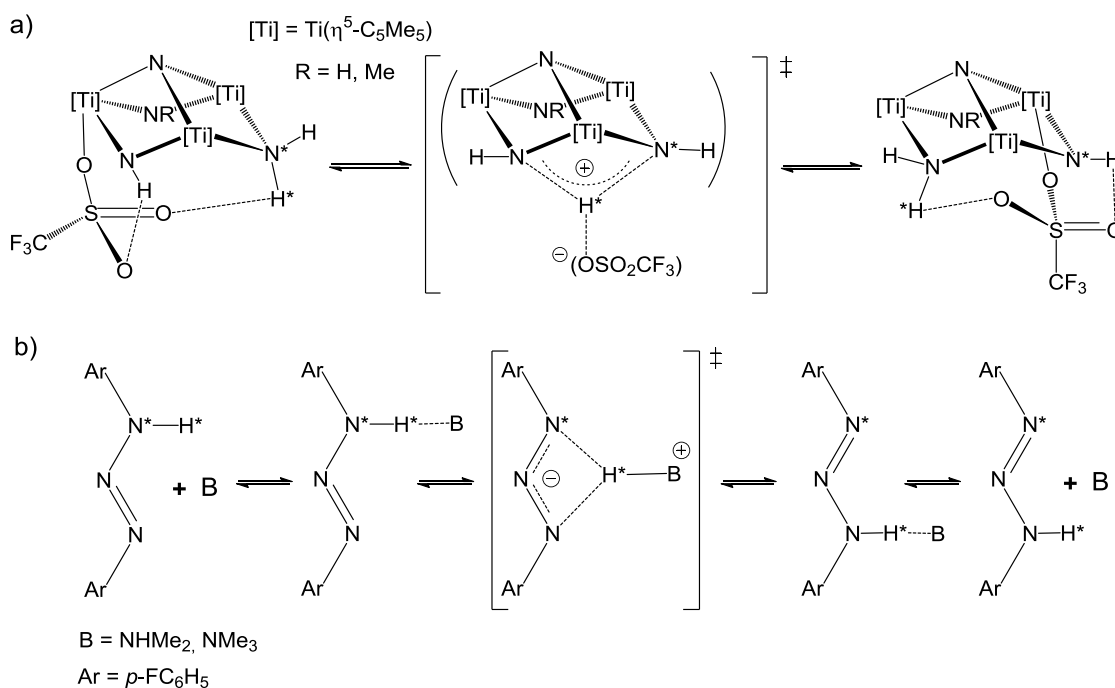
Complejo	Asignación	$^1\text{H}^b$	$^1\text{H}^c$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^b$	$^{19}\text{F}^b$
 (53)	NH NH₂ C₅Me₅ C₅Me₅	12.50 (sa, 2H) No observada 3.28 (sa, 1H) 2.01 (sa, 45 H)	13.69 (sa, 2H) 4.37 (d ^d , 1H), 3.20 (d ^d , 1H) 2.04 (s, 30H), 1.92 (s, 15H)	121.4 (sa) 11.9	-78.3
 (54)	NH NMe NH₂ C₅Me₅ C₅Me₅	12.94 (sa, 1H) 3.80 (s, 3H) 3.28 (ma, 1H), 2.49 (ma, 1H) 2.03 (sa, 15H), 2.00 (s, 15H), 1.88 (sa, 15H)	12.84 (sa, 1H) 3.74 (s, 3H) 3.17 (d ^e , 1H), 2.65 (d ^e , 1H) 2.00 (s, 15H), 1.98 (s, 15H), 1.84 (s, 15H)	52.5 124.2 (sa), 118.3, 117.7 (sa) 12.2, 11.8, 11.5	-78.0

^a Desplazamiento químico (δ). ^b Datos de RMN a 20 °C en CDCl_3 . ^c Datos de RMN a baja temperatura en CD_2Cl_2 . ^d $J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz. ^e $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz.

Cuando se preparan disoluciones en diclorometano- d_2 y se registran los espectros de protón de estos derivados a baja temperatura (-50 °C para **53** y -30 °C

para **54**) en un espectrómetro de 500 MHz, los datos que se obtienen permiten asignar una simetría C_s para el compuesto **53** y verificar la desaparición de la diferencia en la anchura de las resonancias debidas a los grupos pentametilciclopentadienilo del complejo **54**. Además, se corroboró que a medida que se aumentaba la temperatura, esas señales se iban de nuevo acercando y ensanchando, para llegar a la situación descrita a temperatura ambiente.

Estos resultados apuntan a la existencia de algún proceso dinámico en disolución, que crea una simetría aparente C_{3v} para **53** a temperatura ambiente y causa una gran anchura para dos de los anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ de **54**. Si recordamos que en estos complejos existe la posibilidad de establecer enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares, dicho proceso fluxional podría consistir en intercambios de protón entre ligandos amido $\mu\text{-NH}_2$ e imido $\mu\text{-NH}$ asistidos por el grupo triflato, como se muestra en el esquema 3.14a. El comportamiento propuesto es similar al publicado por H.-H. Limbach y colaboradores para el intercambio de protón entre los dos nitrógenos extremos de diariltriazenos (esquema 3.14b); en un proceso catalizado por la presencia de bases en el medio de reacción.^[174]



Esquema 3.14. a) Proceso de intercambio propuesto para **53** y **54**. b) Proceso de intercambio de protón en diariltriazenos.

En nuestro caso, la función del catalizador básico corresponde al ligando triflato, cuya escasa capacidad coordinativa^[175] permite la descoordinación a su centro metálico para dar una especie con separación de carga o zwitteriónica que facilita la migración de protón del grupo amido al imido.

Además, descartamos la disociación de ácido triflico como tal, ya que si añadimos una cantidad del producto de partida **1** a una disolución de los compuestos **53** o **54** no se observa participación de **1** en el proceso de intercambio, quedando inalterado y sin afectar a los parámetros cinéticos del proceso. Estos parámetros cinéticos aparecen recogidos en la tabla 3.5 y fueron determinados en base a datos de espectroscopía dinámica de RMN-¹H para el intercambio de las señales de los grupos pentametilciclopentadienilo,^[110] utilizando el programa gNMR.^[111]

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos del intercambio en los compuestos **53** y **54**.

Compuesto	log A	E _a (kcal mol ⁻¹)	ΔH [‡] (kcal mol ⁻¹)	ΔS [‡] (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG ^{‡ 298K} (kcal mol ⁻¹)
53 ^a	8.5 ± 1.2	8.4 ± 0.3	7.9 ± 0.3	-21.3 ± 1.0	14.2
54 ^a	8.9 ± 1.7	9.5 ± 0.4	8.9 ± 0.4	-19.7 ± 1.5	14.8
53 ^b	9.8 ± 0.8	9.7 ± 0.2	9.2 ± 0.2	-15.6 ± 0.7	13.9
53 ^c	8.5 ± 2.1	8.4 ± 0.5	11.9 ± 0.5	-7.7 ± 1.8	14.2

^a Realizado en CD₂Cl₂, ~ 1.6·10⁻² M. ^b Realizado en CD₂Cl₂, ~ 5.3·10⁻³ M. ^c Realizado en C₇D₈, ~ 1.1·10⁻² M.

Si nos fijamos en los datos de log A (1^a y 2^a entrada de la tabla), observamos que se alejan del rango habitual para procesos intramoleculares, cuyos valores suelen estar comprendidos entre 12 y 14.^[176] Teniendo en cuenta que este parámetro depende de la concentración,^[174b] se utilizó una disolución del compuesto **53** bastante más diluida y, aunque es cierto que el log A aumentó (ver tabla 3.5), todavía permanecía fuera del intervalo antes mencionado. No obstante, y de acuerdo con los valores de ΔS[‡] << 0,^{[177],[178]} esta reducción de log A en varias unidades podría estar relacionada con la organización del disolvente que origina la participación de una especie zwitteriónica en el proceso; al igual que ocurre en otros casos estudiados en la bibliografía, como el de los diariltriazenos antes citados.^[174b,177]

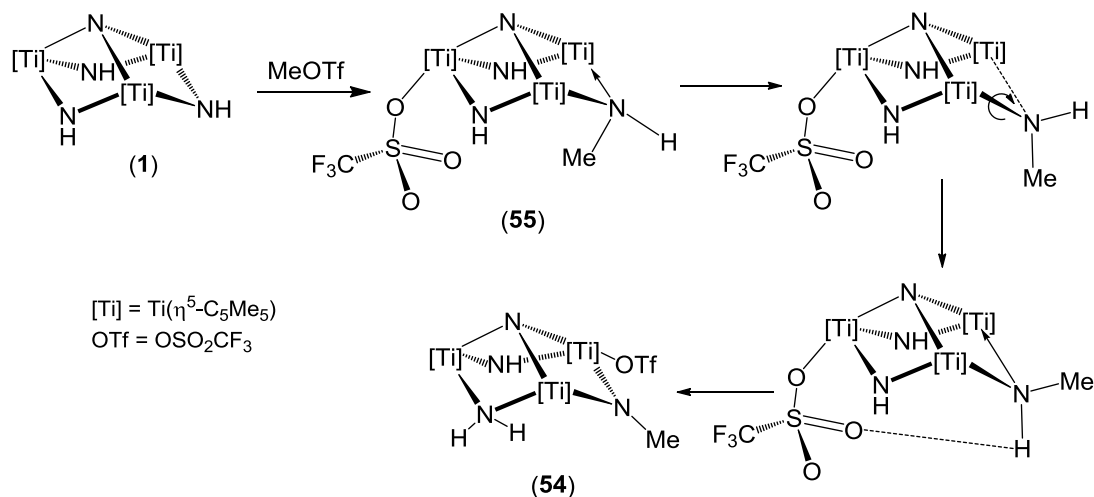
En este sentido, los disolventes más polares ocasionan una solvatación más efectiva del estado de transición con separación de carga, lo que se traducirá en valores más negativos de ΔS^\ddagger que para los menos polares o apolares. Efectivamente, cuando utilizamos una disolución del derivado **53** en tolueno- d_8 , se da una reducción drástica de ΔS^\ddagger hasta -7.7 u.e., lo que está de acuerdo con la variación que se predice al disminuir la polaridad del disolvente.

Por último, debemos comentar que los valores de ΔG^\ddagger obtenidos para este proceso y en distintas condiciones son comparables, incluso cuando se utiliza tolueno- d_8 como disolvente, ya que las diferencias en la variación de la entropía se compensan con los valores de ΔH^\ddagger .^{[177],[178]}

La migración de protón en estos complejos trinucleares también nos permite explicar la inesperada formación del compuesto **54**, puesto que la reacción entre el producto de partida **1** y MeOTf tendría que originar, al menos inicialmente, la transformación de uno de los tres grupos imido μ -NH en un ligando metilamido μ -NHMe. Efectivamente, cuando se sigue el transcurso de la reacción mediante resonancia magnética nuclear de protón en benceno- d_6 , el espectro inicial de la disolución naranja pone de manifiesto la formación del nuevo derivado **55**, ver esquema 3.15, que se caracteriza por dos resonancias en proporción 1:2 para los ligandos η^5 -C₅Me₅, además de un doblete (3 protones) y un multiplete (1 protón) asignables al grupo μ -NHMe. Esta situación no es estable a temperatura ambiente y evoluciona espontáneamente al complejo **54**, que representa un 25% a las 2 horas y es el único observable transcurridas 24 horas; además, aparece un sólido cristalino que también corresponde a este compuesto.

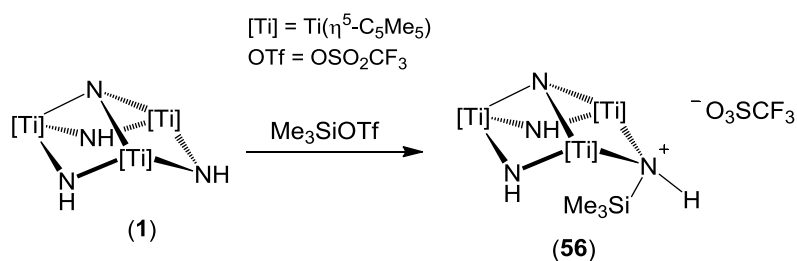
Tal y como aparece en el esquema 3.15, el complejo **55** sería el primer paso en el ataque electrófilo sobre el compuesto de partida **1**, que dejaría al grupo metilo del amido puente en posición *endo*. A continuación, el giro del ligando amido situaría el metilo en *exo*, más próximo a los ligandos Cp*, y facilitaría la migración del protón hacia uno de los grupos imido. La orientación *endo* del grupo metilo en **55** pudo

confirmarse por experimentos NOESY-1D, en los que se observó que los protones correspondientes a los ligandos μ -NH se veían afectados por el metilo y no por el protón directamente unido al nitrógeno del fragmento metilamido.



Esquema 3.15. Transformación del complejo **55** en **54**.

Con el objetivo de aislar un compuesto que mantuviera la misma disposición estructural que **55**, se planteó la posibilidad de efectuar la reacción análoga con un electrófilo más voluminoso que dificultara su orientación en *exo*. Así, cuando se realiza la reacción de **1** con un equivalente de trimetilsililtriflato, Me_3SiOTf , se produce el ataque a uno de los grupos imido y precipita el compuesto iónico $[Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)(\mu-NH)_2(\mu-NHSiMe_3)][O_3SCF_3]$ (**56**) como un sólido de color naranja y con buen rendimiento, esquema 3.16.



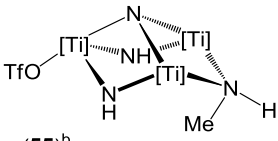
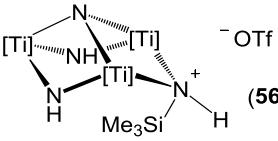
Esquema 3.16.

Este nuevo complejo es muy poco soluble en disolventes apolares (hexano, tolueno) pero muestra una gran solubilidad en disolventes más polares como cloroformo, lo que está de acuerdo con su carácter iónico. La naturaleza iónica del complejo queda confirmada gracias a las bandas típicas del anión triflato libre en el

espectro infrarrojo, como comentaremos con mayor detenimiento en la siguiente sección de este Capítulo. Además, cabe destacar que en estado sólido permanece inalterado durante largos periodos de tiempo, pero en disolución de cloroformo- d_1 evoluciona muy lentamente generando $NH_2(SiMe_3)$, entre otros compuestos.

Los datos de RMN del derivado **56** son coherentes con la simetría molecular C_s del intermedio **55** (tabla 3.6). En el espectro de protón destacan dos singletes en proporción 2:1 correspondientes a los grupos $\eta^5-C_5Me_5$, dos singletes anchos a 14.10 y 4.92 ppm para los protones $\mu-NH$ y $\mu-NHSiMe_3$ respectivamente y otro a campo intenso (-0.17 ppm) del grupo trimetilsililo. Para corroborar la posición *exo* del protón de este puente amido, se llevaron a cabo experimentos NOESY-1D, que confirmaron la disposición propuesta. La situación *endo* del voluminoso grupo trimetilsililo favorece la descoordinación del ligando triflato en comparación con el complejo **55**. Además, si nos fijamos en el desplazamiento químico de las resonancias para los carbonos *ipso* de los ligandos pentametilciclopentadienilo, observaremos que en el catión trinuclear del compuesto **56** ambas señales aparecen en un intervalo muy pequeño (123.9 y 123.3 ppm), mientras que en el derivado **55** existe una mayor diferencia (124.8 y 118.5 ppm). Este hecho podría relacionarse con la coordinación del ligando triflato al átomo de titanio cuyo grupo Cp^* presenta la resonancia de los carbonos *ipso* a campo más bajo.

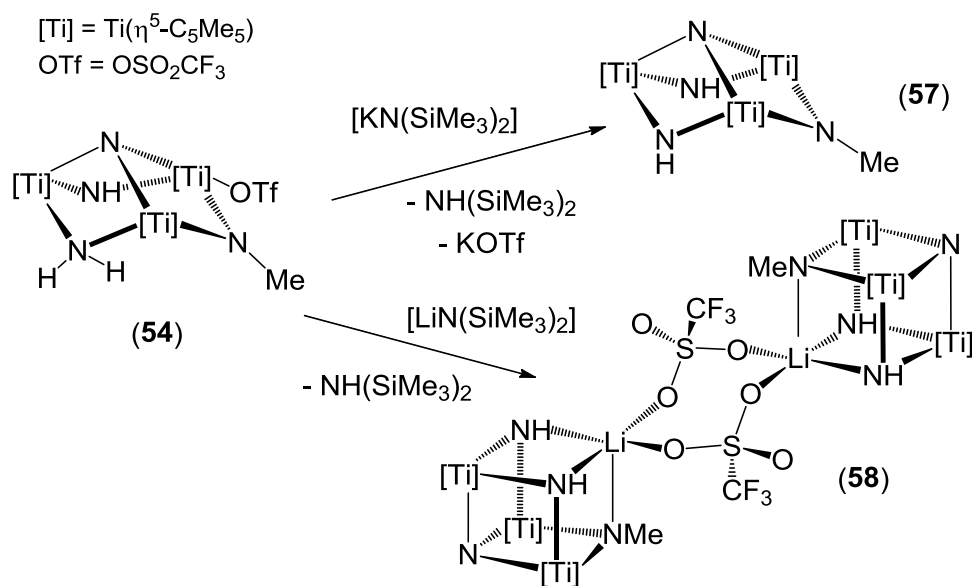
Tabla 3.6. Datos de RMN de los compuestos **55** y **56** a 20 °C.^a

Complejo	Asignación	1H	$^{13}C\{^1H\}$	^{19}F
 <p>(55)^b</p>	NH NHMe C_5Me_5 C_5Me_5	12.65 (sa, 2H) 2.99 (ma, 1H), 2.63 (d, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 3H) 1.92 (s, 15H), 1.82 (s, 30H)	42.7 124.8, 118.5 12.7, 11.5	-77.3
 <p>(56)^c</p>	NH NHSiMe ₃ C_5Me_5 C_5Me_5	14.10 (sa, 2H) 4.92 (s, 1H) -0.17 (s, 9H) 2.12 (s, 30H), 2.01 (s, 15H)	4.8 123.9, 123.3 12.7, 11.9	-77.9

^a Desplazamiento químico (δ). ^b Datos de RMN en C_6D_6 . ^c Datos de RMN en $CDCl_3$.

Por otra parte, y a la vista de que en los complejos **53** y **54** hay una aparente movilidad de "HOTf", nos planteamos la posibilidad de retirarlo para obtener nuevos derivados. La idea era especialmente interesante para el sistema $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**), ya que en el caso de **53** el proceso nos proporcionaría de nuevo el producto de partida $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**).

Con ese fin, se realizó el tratamiento del compuesto **54** con diversas bases que atraparan el ácido triflico y lo precipitaran en forma de sal, generando el complejo deseado. Con piridina o trietilamina (NEt_3) no se observa reacción y los espectros de RMN- ^1H muestran únicamente las señales del derivado $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OTf})]$ (**54**) y las de la base adicionada. Sin embargo, cuando se utilizan bases más fuertes, como los bis(trimetilsilil)amiduros de metales del grupo 1, $[\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]$, los resultados son muy diferentes (esquema 3.17).



Esquema 3.17.

La reacción en proporción 1:1 del complejo $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OTf})]$ (**54**) con el amiduro de potasio $[\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]$ en tolueno a $50\text{ }^\circ\text{C}$ produce la precipitación de un sólido blanco insoluble en el medio y nos permite sintetizar con muy buen rendimiento (91%) el derivado $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ (**57**) como un sólido naranja soluble en disolventes tanto polares como apolares.

Sin embargo, si hacemos el mismo tratamiento cambiando el reactivo de potasio por su análogo de litio $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$, se obtiene un sólido amarillo insoluble en disolventes apolares que pudo caracterizarse como $[(\text{TfO})\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_2(\mu_3\text{-NMe})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\})_2]$ (**58**). Este complejo se prepara con un rendimiento del 85% y es el resultado de la incorporación del triflato de litio generado en la reacción al metaloligando $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ (**57**), para dar un aducto similar a otros descritos anteriormente en nuestro grupo de investigación.^[46,96a]

Para confirmar la naturaleza de este compuesto, se procedió a su estudio estructural en estado sólido mediante difracción de rayos-X de monocristal. Así, la difusión lenta de una disolución de $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ en tolueno sobre otra del derivado **54** en el mismo disolvente a temperatura ambiente condujo a la precipitación de un sólido cristalino de color amarillo que fue apto para esta técnica. La estructura cristalina del complejo **58** se muestra en la figura 3.7, y en la tabla 3.7 aparece una selección de los parámetros estructurales más significativos.

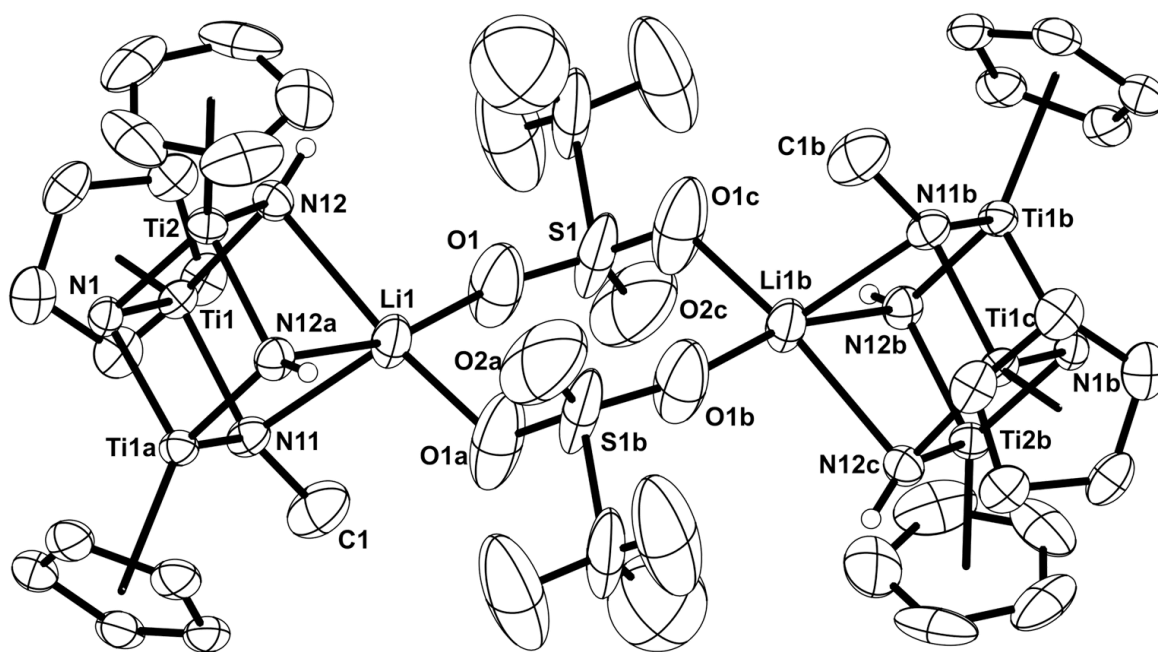


Figura 3.7. Vista simplificada de la estructura cristalina del complejo **58**. Simetría: (a) $x, 1-y, z$; (b) $-x, 1-y, -z$; (c) $-x, y, -z$.

La estructura presenta dos unidades cubanas $[\text{LiTi}_3\text{N}_4]$ conectadas a través de dos grupos triflato que hacen de puente a través de dos de sus átomos de oxígeno,

formando un ciclo $[\text{Li}_2\text{O}_4\text{S}_2]$ no plano. El entorno alrededor de los átomos de litio se puede describir como una pirámide de base cuadrada distorsionada, con los átomos de oxígeno y los dos grupos $\mu\text{-NH}$ en la base y el fragmento $\mu\text{-NMe}$ en la posición apical, como se muestra con más claridad en la figura 3.8.

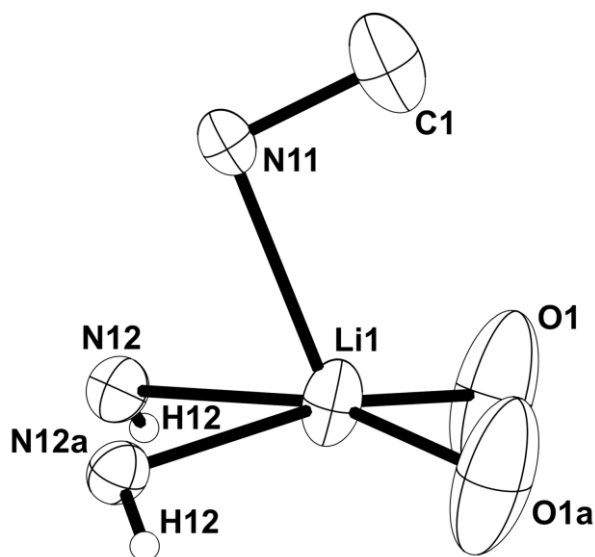


Figura 3.8. Vista simplificada del entorno geométrico para el átomo litio(1) en el complejo **58**.

Por otra parte, si comparamos los parámetros estructurales del metaloligando $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ coordinado a $[\text{LiOTf}]$ con su predecesor $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_3]$ (**1**)^[24] o con otros aductos similares como el derivado de itrio comentado en el Capítulo 2 $[\text{Cp}'_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**37**) o el anteriormente preparado $[\text{CpNa}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$,^[45,96a] llegamos a la conclusión de que la sustitución de un grupo $\mu\text{-NH}$ por otro $\mu\text{-NMe}$ no tiene una gran influencia en los valores de distancias y ángulos. Por ejemplo, las distancias Ti-N varían entre 1.912(2) y 1.948(2) Å en **58** frente a los 1.933(4) - 1.956(4) de **37** o los 1.93 - 1.94 Å del compuesto de sodio. Además, el valor medio de las distancias Li-N en el complejo **37** es de 2.310(9) Å, muy similar al del derivado triflato (2.33(3) Å (valor medio)).

Tabla 3.7. Parámetros estructurales del complejo **58**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Ti(1)-N(1)	1.912(2)	Ti(1)-N(11)	1.948(2)
Ti(1)-N(12)	1.937(3)	Ti(2)-N(1)	1.943(3)
Ti(2)-N(12)	1.923(2)	Li(1)-N(11)	2.355(9)
Li(1)-N(12)	2.313(6)	Li(1)-O(1)	1.997(6)
O(1)-S(1)	1.384(4)	O(2)-S(1)	1.44(1)
C(1)-N(11)	1.471(6)	Ti(1)...Ti(1)	2.802(1)
Ti(1)...Ti(2)	2.821(1)		
N(11)-Li(1)-N(12)	79.7(2)	N(12)-Li(1)-N(12)	80.2(3)
N(11)-Li(1)-O(1)	111.7(3)	N(12)-Li(1)-O(1) _{cis}	91.0(1)
N(12)-Li(1)-O(1) _{trans}	164.3(5)	O(1)-Li(1)-O(1)	94.4(4)
N(1)-Ti(1)-N(11)	86.8(1)	N(1)-Ti(1)-N(12)	86.1(1)
N(11)-Ti(1)-N(12)	100.7(1)	N(1)-Ti(2)-N(12)	85.6(1)
Ti(1)-N(1)-Ti(1)	94.2(1)	Ti(1)-N(1)-Ti(2)	94.1(1)
Ti(1)-N(11)-Ti(1)	92.0(1)	Ti(1)-N(12)-Ti(2)	93.9(1)
Ti(1)-N(11)-Li(1)	88.8(2)	Ti(1)-N(12)-Li(1)	90.3(2)
Ti(2)-N(12)-Li(1)	88.5(2)	Ti(1)-N(11)-C(1)	133.9(1)
Li(1)-N(11)-C(1)	95.5(4)	Li(1)-O(1)-S(1)	156.9(3)
O(1)-S(1)-O(1)	112.7	O(1)-S(1)-O(2)	126.0(7)

Por último, comparamos las distancias litio-nitrógeno de nuestro compuesto con las encontradas para otros complejos que contienen ligandos N-dadores, como los mostrados en la figura 3.9 (a, b y c), coordinados a triflato de litio. En estos casos las longitudes del enlace oscilan entre 2.039 y 2.277 Å,^[179] claramente más cortas que las determinadas en nuestro compuesto (2.33(3) Å, valor medio), lo que sugiere que nuestro metaloligando está débilmente coordinado al átomo de litio. Esta tendencia es común a lo observado en los complejos mencionados con el ligando **1** respecto a otros compuestos similares, y será refrendada cuando comentemos el comportamiento del derivado **58** en disolución.

Sin embargo, si atendemos a las distancias litio-oxígeno, y más concretamente en los casos en los que dos grupos triflato actúan como puente entre dos átomos de

litio, no hay grandes diferencias entre la del complejo **58** (1.997(6) Å) y las reportadas en los compuestos *a*, *c* y *d* (1.848 - 2.058 Å).^[179] Además, el entorno que presenta este metal alcalino en los ejemplos en los que se encuentra pentacoordinado con puentes triflato (*c* y *d*) es de pirámide de base cuadrada, como en nuestro aducto.

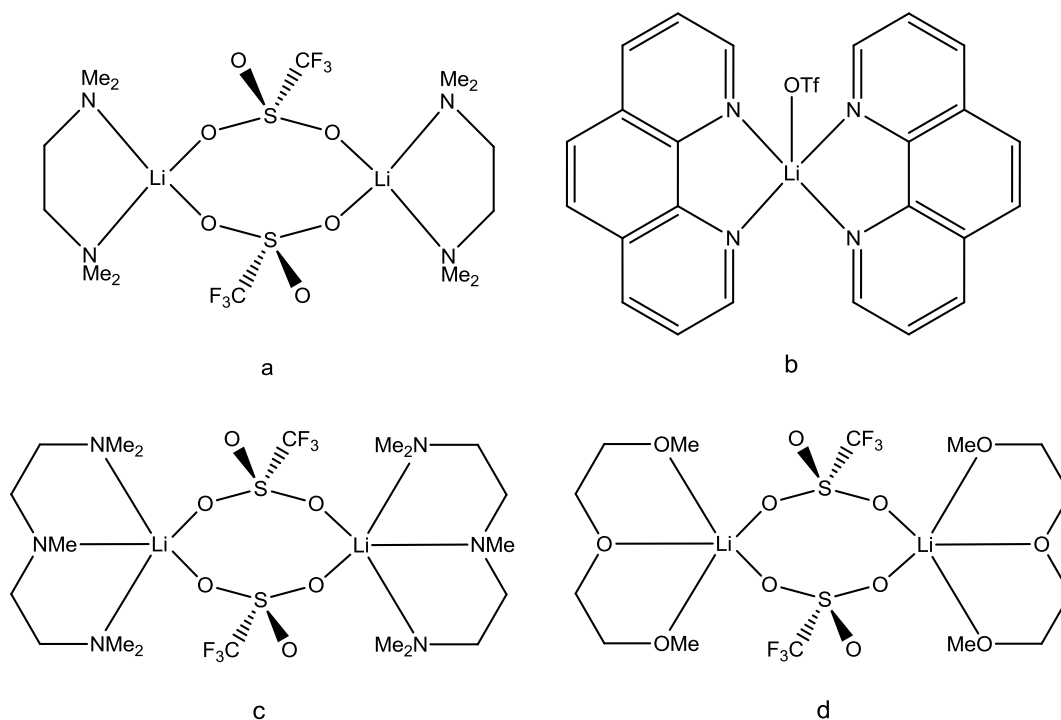
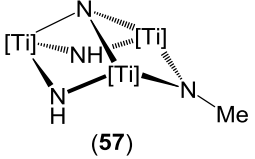
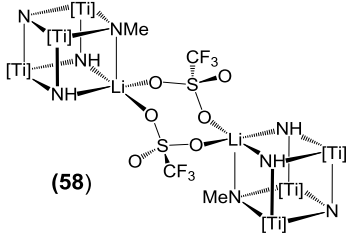


Figura 3.9. Compuestos con unidades [LiOTf] similares a la del complejo **58**.

En cuanto a la caracterización por resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F de los complejos **57** y **58**, los datos aparecen recogidos en la tabla 3.8. El sistema $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ (**57**) es análogo al metaloligando **1**, con la sustitución de uno de los puentes imido $\mu\text{-NH}$ por uno metilimido $\mu\text{-NMe}$. Este cambio produce una reducción en la simetría desde C_{3v} (**1**) hasta C_s (**57**), por lo que en el espectro de protón del derivado **57** aparecen dos resonancias para los ligandos Cp^* , con una relación de intensidades 1:2. Además, se produce también un desplazamiento a campo más bajo de la señal de los grupos imido $\mu\text{-NH}$, que se registra a 13.71 ppm (13.42 ppm para **1**), y la lógica aparición de un singlete para el metilo del ligando imido $\mu\text{-NMe}$, a 3.94 ppm. Si nos centramos en los espectros de carbono-13, este grupo metilo genera una resonancia a 50.2 ppm, que acompaña a las dos propias de los carbonos *ipso* (116.9 y 116.7 ppm) y de los metilos (11.5 y 11.3 ppm) del ligando

pentametilciclopentadienilo. Estos valores de desplazamiento químico son muy similares a los del compuesto de partida **1** (117.3 y 11.8 ppm respectivamente).

Tabla 3.8. Datos de RMN de los compuestos **57** y **58** a 20 °C.^a

Complejo	Asignación	¹ H	¹³ C{ ¹ H}	¹⁹ F
 <p>(57)</p>	NH NMe C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	13.71 (sa, 2H) 4.03 (s, 3H) 2.02 (s, 15H), 2.00 (s, 30H)	50.2 116.9, 116.7 11.5, 11.3	
 <p>(58)</p>	NH NMe C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅	12.89 (sa, 1H) 4.00 (s, 3H) 2.03 (s, 15H), 2.01 (s, 30H)	51.8 120.1, 117.5 11.8, 11.5	-78.3

^a Desplazamiento químico (δ). Datos de RMN en CDCl₃.

Por su parte, el complejo **58** es insoluble en benceno-d₆ y cuando se disuelve en cloroformo-d₁ descompone para dar el compuesto **57** y un precipitado blanco de [Li(O₃SCF₃)]. Después de 24 horas, la disolución contiene una mezcla al 50% de los dos derivados de titanio que permanece inalterada durante semanas. Por ello, la caracterización del aducto **58** mediante espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C se ha realizado excluyendo las resonancias propias del compuesto **57** que aparecen en los espectros.

La coordinación del nuevo metaloligando al triflato alcalino origina un desplazamiento de la resonancia debida a los protones de los grupos imido μ-NH a campo más intenso (12.89 ppm) que la correspondiente al complejo de partida **57** (13.71 ppm). Este hecho también se ha constatado para el derivado **1** en numerosos azaheterometalocubanos de titanio, tanto con elementos de los grupos principales como con metales de transición, y está de acuerdo con la coordinación de los ligandos imido a los elementos incorporados.^[24,37,46-47,49-50,52,56,59] Además, el espectro de protón de **58** muestra un singlete a 4.00 ppm para el fragmento μ-NMe y dos resonancias más, en proporción 1:2, para los metilos de los anillos ciclopentadienilo. Si ahora

consideramos el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la incorporación del triflato de litio produce un desplazamiento en las señales de los carbonos *ipso* hacia campo más débil, de manera similar a lo que se observa para los aductos formados a partir del sistema **1**.

Para acabar, merece la pena resaltar que la reacción del complejo **57** con ácido tríflico en cloroformo- d_1 conduce a la recuperación de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OTf})]$ (**54**), mientras que con metiltriflato se genera un compuesto similar, de fórmula $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NMe})(\mu\text{-NHMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$, que se comentará a continuación en el siguiente apartado de este Capítulo.

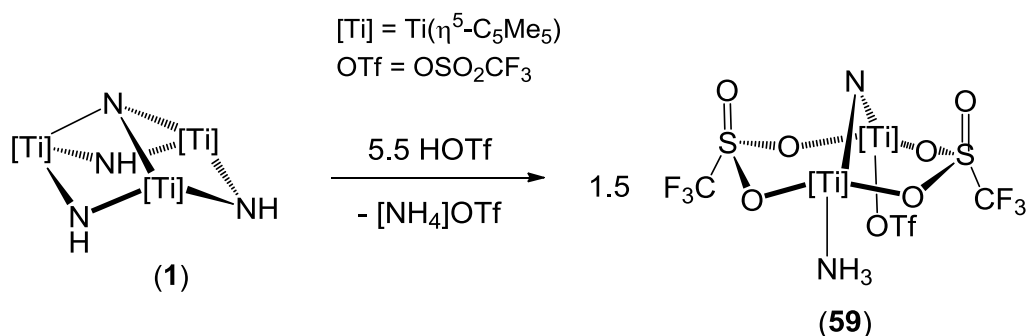
3.2. REACTIVIDAD DE METILTRIFLATO Y ÁCIDO TRÍFLICO FRENTE A COMPLEJOS POLINUCLEARES DE TITANIO.

3.2.1. ESTUDIO PREPARATIVO

En este segundo apartado se estudiará el comportamiento de algunos de los nuevos complejos preparados en la sección anterior frente a mayores cantidades de reactivos electrófilos. Finalmente, se detallarán las reacciones llevadas a cabo cambiando el producto de partida **1** por el sistema metalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**).

Inicialmente se realiza el tratamiento del complejo trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) con distintas proporciones de ácido triflórico en benceno- d_6 y se sigue el curso de la reacción mediante RMN- ^1H . Cuando se utilizan relaciones entre **1** y HOTf de 1:2, 1:3 o 1:4, los espectros muestran una mezcla de compuestos que no es posible caracterizar. Sin embargo, a medida que aumenta la proporción de HOTf, disminuye el número de productos observados y predominan las señales de un nuevo derivado, que puede obtenerse suficientemente puro cuando la relación entre los reactivos es de 1:5.

De esta manera, si se hace la reacción del compuesto **1** con 5.5 equivalentes de ácido triflórico en tolueno, se observa la precipitación de un sólido blanco y de la disolución se puede recuperar el complejo dinuclear $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**), esquema 3.18. El sólido blanco se identifica como la sal $[\text{NH}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$, que es insoluble en la mayoría de disolventes orgánicos de uso común en nuestro laboratorio, salvo dimetilsulfóxido- d_6 .

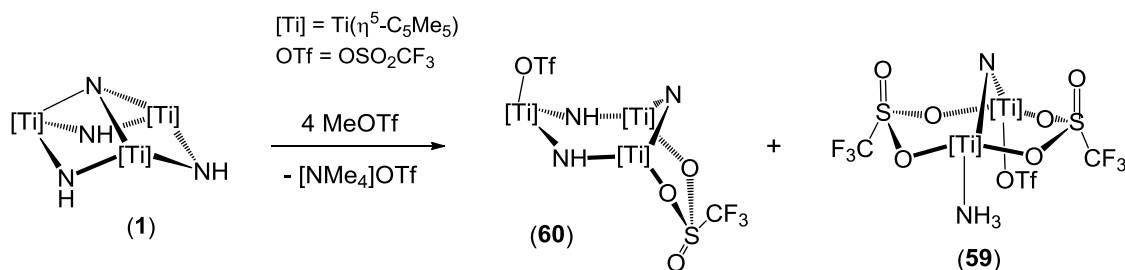


Esquema 3.18.

Por su parte, el derivado $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**) se aísla como un sólido de color naranja intenso con un rendimiento del 81%. Este complejo presenta una moderada solubilidad en hexano y una alta solubilidad en disolventes como benceno, tolueno, diclorometano o cloroformo. A modo de curiosidad, merece la pena resaltar que el nuevo compuesto de titanio no puede manejarse en tetrahidrofurano, ya que induce la polimerización del disolvente de manera casi instantánea.

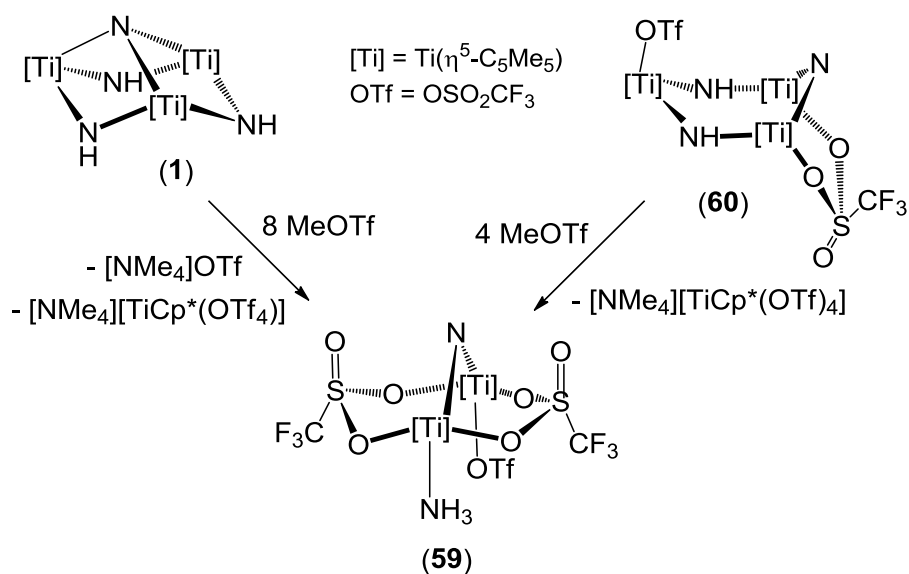
A continuación, con la intención de detectar algún intermedio en este proceso, se realizó un experimento análogo, empleando metiltriflato como reactivo electrófilo. De nuevo, cuando se utilizaron dos o tres equivalentes de MeOTf, los espectros indicaron la presencia de una mezcla de compuestos que no se pudieron caracterizar. Sin embargo, si se realiza el tratamiento del sistema **1** con cuatro equivalentes de metiltriflato, los espectros de RMN de protón y flúor-19 muestran únicamente las señales correspondientes a una mezcla al 50% del complejo dinuclear **59** y un nuevo compuesto que posteriormente se identificó como **60**, esquema 3.19. Además, en el tubo de RMN se observa la aparición de un precipitado en forma de agujas de color blanco.

Para caracterizar adecuadamente todos estos productos, se hizo la reacción a escala preparativa en tolueno a 60 °C, obteniéndose un precipitado grisáceo y una disolución naranja, que contenía una mezcla al 50% del complejo trinuclear de titanio $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**60**) y el derivado **59**. Lamentablemente, esta mezcla no se pudo resolver satisfactoriamente para aislar el compuesto **60** puro, debido a la similar solubilidad de ambos compuestos en los disolventes usualmente empleados en nuestro laboratorio. Aun así, el producto **60** pudo ser caracterizado de manera inequívoca mediante resonancia magnética nuclear y difracción de rayos-X de monocristal.



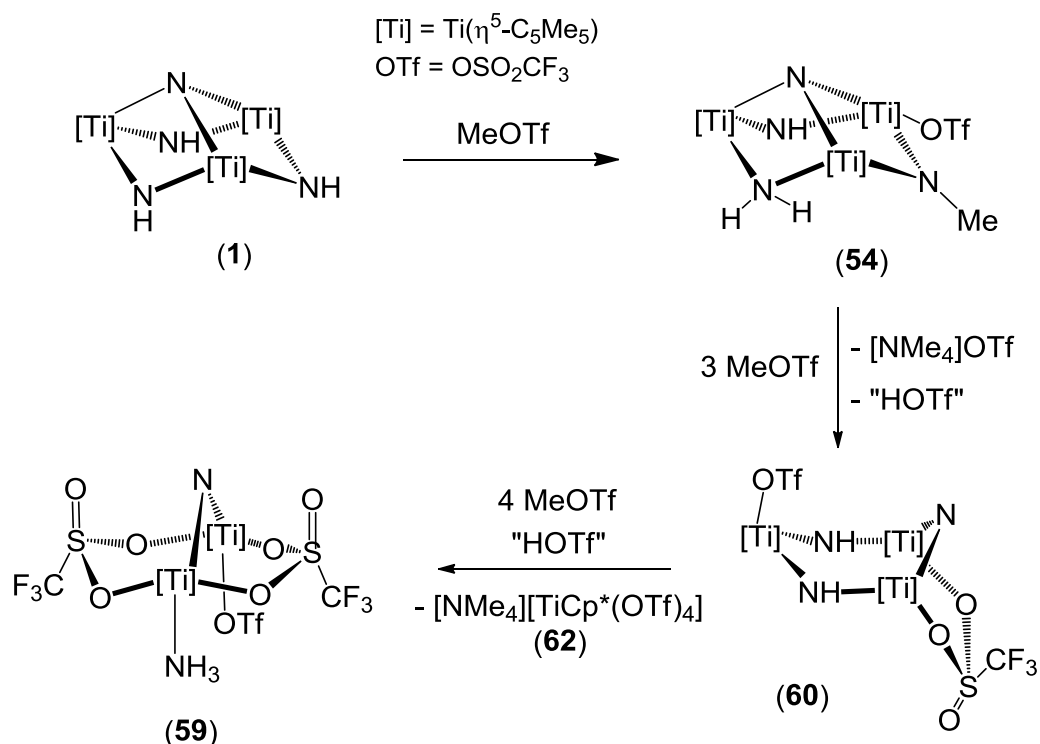
El sólido de color grisáceo que precipita en la reacción se pudo identificar como la sal $[NMe_4][O_3SCF_3]$, que no es soluble en disolventes como tolueno o cloroformo- d_1 , pero es bastante soluble en dimetilsulfóxido- d_6 , lo que permitió su caracterización en disolución por resonancia magnética nuclear. Además, este compuesto iónico se caracterizó mediante espectrofotometría infrarroja y análisis elemental de C, H, N y S (ver *Capítulo 4. Parte experimental*).

A la vista de que con metiltriflato también se obtenía el complejo **59**, intentamos optimizar las condiciones para su preparación por esta vía. Para ello, como se muestra en el esquema 3.20, aumentamos la proporción entre **1** y MeOTf hasta 1:8 y llevamos a cabo la reacción en tolueno a 100 °C, lo que permitió tener el compuesto **59** como único producto en disolución. Además, pudimos comprobar que si añadimos 4 equivalentes adicionales de MeOTf a la mezcla de reacción que presenta ambos derivados al 50%, el derivado trinuclear **60** se convierte totalmente en **59**.



Curiosamente, las transformaciones representadas en el esquema 3.20 nos revelaron la existencia de un nuevo complejo de titanio de color violeta que acompañaba a la ya mencionada sal $[\text{NMe}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ en el sólido que precipitaba en la reacción. Este derivado pudo caracterizarse como el compuesto iónico $[\text{NMe}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**62**) y en él nos detendremos posteriormente.

Los subproductos de las reacciones y los intermedios identificados en estos procesos permiten establecer una propuesta, que se recoge en el esquema 3.21, sobre cómo el metiltriflato produce la transformación de **1** en el complejo dinuclear **59**.



Esquema 3.21.

De acuerdo con el esquema de reacción, las sucesivas metilaciones que se van llevando a cabo sobre el derivado $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**) tienen lugar sobre el nitrógeno del puente metilimido $\mu\text{-NMe}$. Estos ataques conducirían a la formación del triflato de tetrametilamonio, insoluble en el medio de reacción, y del complejo $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-O}_2\text{SOCF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**60**). En este, podemos observar que el grupo nitruro $\mu_3\text{-N}$ presente en **54** queda ahora coordinado a

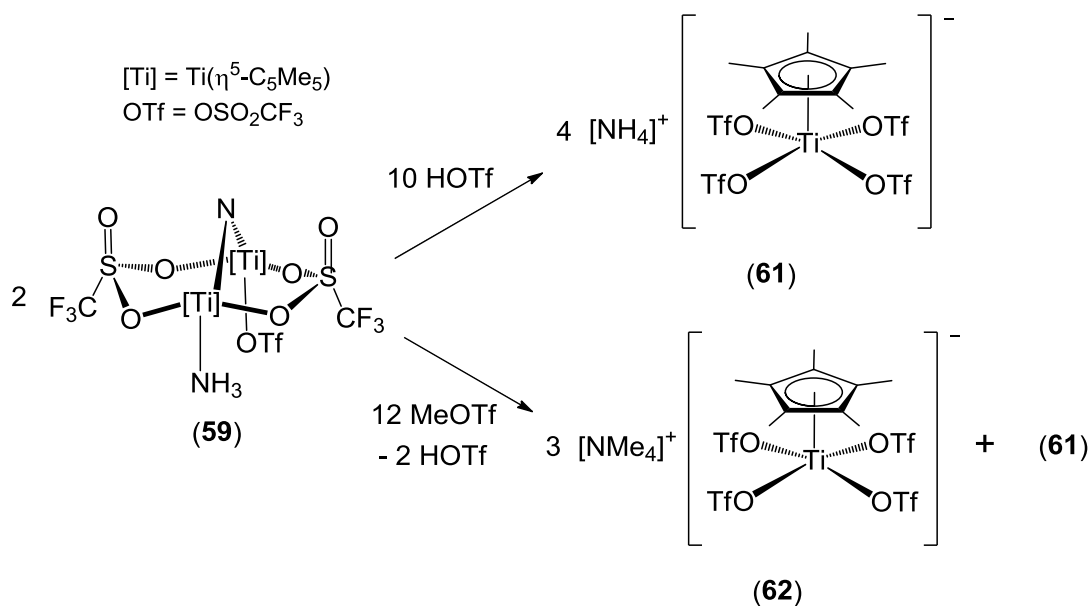
dos átomos de titanio, y además se ha sustituido el anterior puente metilimido por un ligando triflato puente.

Aquí también se plantea la salida formal de ácido tríflico y por ello se podría pensar que el primer paso consistiría en la formación del compuesto $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ (**57**), y que realmente sería este derivado el que sufriría el posterior ataque por parte del metiltriflato. Dicha posibilidad queda descartada cuando se realiza esta reacción en tubo de RMN, ya que aparecen señales asignables al complejo $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NHMe})(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$.[‡]

A continuación, el tratamiento del derivado **60** con 4 equivalentes adicionales de metiltriflato ha de proceder sobre el mismo nitrógeno, para eliminar $[\text{NMe}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**62**). En esta etapa se tiene que producir además una reorganización de los hidrógenos de los puentes $\mu\text{-NH}$ para generar amoniaco y así llegar al compuesto dinuclear $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**), que mantiene la misma unidad estructural $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ que ya estaba presente en el complejo **60**.

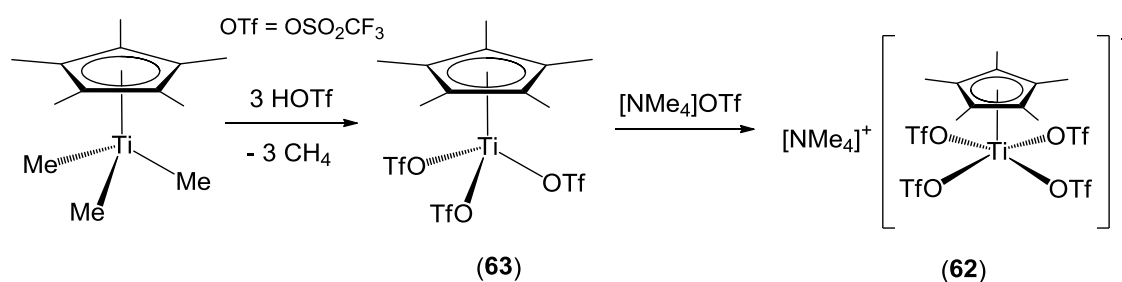
El complejo dinuclear **59** es sumamente estable tanto en estado sólido como en disolución en atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo, por lo que intentamos estudiar su comportamiento frente a mayores cantidades de estos reactivos electrófilos, esquema 3.22. Así, cuando se realiza el tratamiento de **59** con 5 equivalentes de ácido tríflico, se aísla el derivado mononuclear $[\text{NH}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**61**) como un sólido violeta, con excelente rendimiento (89%). Sin embargo, un tratamiento análogo con MeOTf nos conduce a una mezcla inseparable de los compuestos **61** y **62**.

[‡] Datos de RMN (C_6D_6 , 20 °C, δ): ¹H: 13.20 (sa, 1H, *NH*), 3.90 (s, 3H; *NMe*), 2.70 (m, 1H, *NHMe*), 2.61 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3H, *NHMe*), 1.91 (s, 15H; *C₅Me₅*), 1.81 (s, 15H; *C₅Me₅*), 1.80 (s, 15H; *C₅Me₅*); ¹³C{¹H}: 124.7 (*C₅Me₅*), 118.1 (*C₅Me₅*), 117.3 (*C₅Me₅*), 52.9 (*NMe*), 41.8 (*NHMe*), 12.5 (*C₅Me₅*), 11.6 (*C₅Me₅*), 11.3 (*C₅Me₅*); ¹⁹F: -77.3.



Esquema 3.22.

La formación del compuesto mononuclear **62** en estas reacciones, siempre acompañado de otros productos, motivó la posibilidad de sintetizarlo de forma más directa. Para ello, se preparó inicialmente el complejo neutro $[\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (**63**) por reacción del derivado trimetilo $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$ con tres equivalentes de ácido trifílico en tolueno a temperatura ambiente, esquema 3.23. Una vez sintetizado el complejo **63** con buen rendimiento (67%), el tratamiento del mismo con $[\text{NMe}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ en tolueno condujo a la formación de $[\text{NMe}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**62**) con un rendimiento moderado (57%) pero elevada pureza.



Esquema 3.23.

Los compuestos **61**, **62** y **63** se obtienen como sólidos pulverulentos de color violeta, insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos de uso común en nuestro laboratorio, salvo **63** que es ligeramente soluble en cloroformo- d_1 . Sin embargo, todos ellos son muy solubles en dimetilsulfóxido- d_6 , lo que permitió su caracterización en

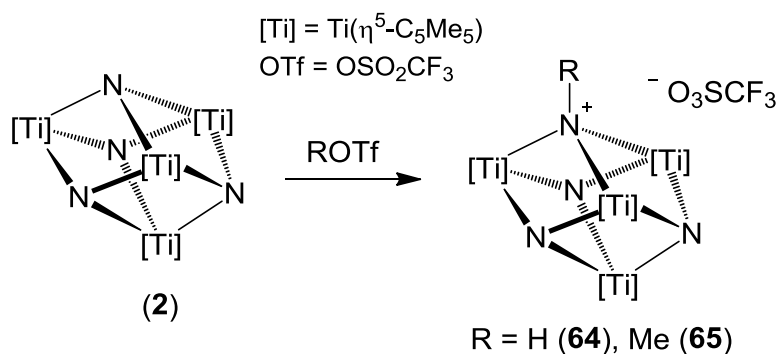
disolución mediante espectroscopía de RMN. Además, permanecen inalterados durante largos periodos de tiempo en estado sólido bajo atmósfera de argón.

Merece la pena resaltar que todos los intentos que se llevaron a cabo para aislar algún compuesto intermedio entre la especie con puente nitruro **59** y los derivados iónicos **61** y **62** fueron infructuosos. Únicamente pudo aislarse el compuesto $[\text{TiCp}^*(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$, ya descrito en la bibliografía por parte de varios autores.^[172b,c] La obtención de este compuesto solo puede entenderse como consecuencia de una hidrólisis indeseada en el transcurso de la reacción.

La falta de éxito en la caracterización o el aislamiento de especies intermedias podría estar relacionada con la alta reactividad de los electrófilos empleados, MeOTf y HOTf. Por otra parte, también podría influir el hecho de que el metiltriflato es un excelente reactivo para la obtención de triflatos de amonio a partir de aminas,^[180] y que la presencia de amoniaco en **59** encamine la reacción en ese sentido.

Hasta ahora, hemos comprobado que el grupo nitruro $\mu_3\text{-N}$ es mucho menos reactivo que los correspondientes imido, siendo atacado únicamente cuando existe exceso de electrófilo y de manera incontrolada. Por eso, y para estudiar de forma selectiva su comportamiento, decidimos cambiar el producto de partida **1** por el sistema azametalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**).

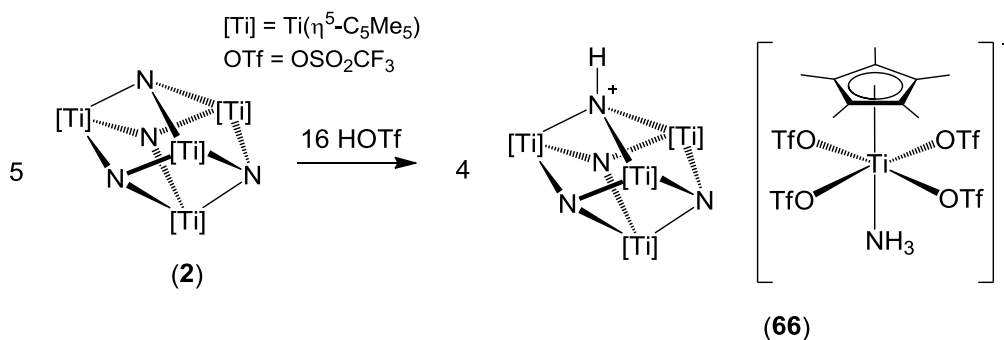
Así, la reacción de esta especie con un equivalente de ácido triflico o metiltriflato en tolueno origina los compuestos $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NR})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (R = H (**64**), Me (**65**)) como sólidos de color rojo intenso, esquema 3.24.



Esquema 3.24.

Estos derivados se obtienen con buenos rendimientos (78 y 69% respectivamente) y son insolubles en disolventes apolares, pero muestran una solubilidad apreciable en disolventes como diclorometano o cloroformo. Además, son estables en estado sólido durante meses bajo atmósfera de argón.

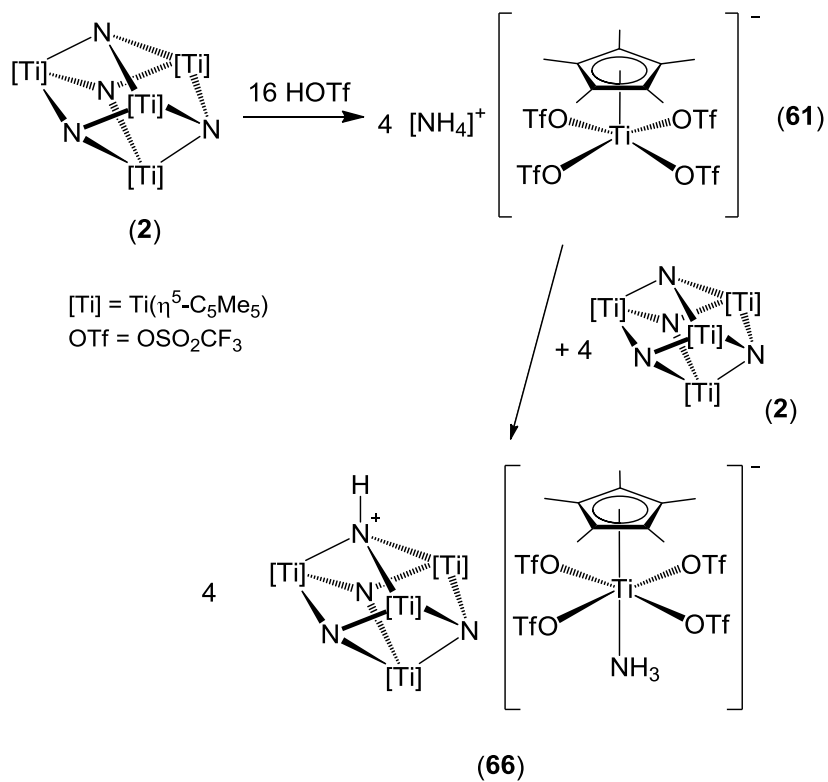
Ni el derivado neutro **2**, ni el complejo iónico **65**, reaccionan con mayores cantidades de metiltriflato, incluso cuando se calienta la mezcla de reacción a 100 °C. Sin embargo, de acuerdo con la mayor reactividad mostrada por el ácido triflico, este sí es capaz de reaccionar con estos sistemas cubanos en mayores proporciones, incluso sin forzar las condiciones. Así, cuando el metalocubano **2** reacciona con HOTf en tolueno, durante un día y en la proporción que se muestra en el esquema 3.25, precipita un sólido de color rojo intenso que se caracteriza como $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (**66**).



Esquema 3.25.

Tal y como aparece en el esquema 3.26, esta reacción se puede interpretar como una ruptura del sistema tipo cubo $[\text{Ti}_4\text{Cp}^*_4\text{N}_4]$ por parte del ácido triflico, para generar 4 equivalentes del compuesto $[\text{NH}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**61**). Este complejo iónico protona el resto del derivado cubano **2** y el amoníaco que se genera queda atrapado por la especie aniónica. La propuesta se pudo confirmar al realizar el tratamiento equimolar del producto de partida **2** con el derivado iónico **61** en tolueno a temperatura ambiente, ya que se sintetizó el complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (**66**) con un 80% de rendimiento. Este nuevo derivado **66**

presenta una solubilidad análoga a la de los compuestos **64** y **65**, y es igualmente estable durante largos periodos de tiempo en Caja Seca bajo atmósfera de argón.



Esquema 3.26.

3.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados se ha realizado a través de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y azufre cuando correspondía (ver *Capítulo 4. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Además, los complejos **59**, **60**, **62** y **64 - 66** han sido estudiados mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Por otra parte, también se intentaron caracterizar varios de estos derivados, incluidos algunos del **apartado 3.1**, por espectrometría de masas mediante las técnicas de impacto electrónico (IE, 70 eV) y electrospray (ESI) con sistema de detección por tiempo de vuelo (TOF) o triple cuadrupolo (QqQ). Los resultados obtenidos en esta técnica de caracterización no arrojaron datos significativos, ya que los picos observados no pudieron asignarse satisfactoriamente, y en muchos casos aparecen las mismas fragmentaciones en espectros de compuestos totalmente diferentes.

3.2.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

En esta sección se establecerá una discusión en conjunto de las absorciones comunes a todos los compuestos del Capítulo 3. Las principales bandas de absorción de los espectros de infrarrojo en estado sólido (dispersión en KBr) de los compuestos **53 - 66**, así como su asignación tentativa, aparecen recogidas en las tablas 3.9 - 3.11. En todos los casos aparecen las bandas propias de los ligandos Cp* y del enlace Ti-Cp*, así como las absorciones características que se asignan a los fragmentos Ti-N-Ti.

Además, en la mayoría de estos derivados se observa la presencia de absorciones correspondientes a la vibración de tensión de enlaces N-H, $\nu_{st}(\text{NH})$, ya sea de los grupos imido, amido, amino o amonio presentes en ellos. Si nos fijamos en los compuestos que presentan fragmentos imido NH, podemos apreciar que estas bandas se sitúan siempre en valores de número de onda similares a los del ligando **1**

(3352 cm⁻¹),^[37] siendo una única señal en aquellos casos en los que no hay otros grupos que manifiesten absorciones en la misma zona del espectro. Los compuestos con iones NH₄⁺ o [Ti]₃NH⁺ originan absorciones anchas en esta zona, como es habitual en los compuestos con cationes amonio.^[90]

Por otra parte, merece la pena destacar que cuando existen en la molécula grupos amido NH₂ o amino NH₃, se aprecian además vibraciones débiles correspondientes a la flexión de enlaces H-N-H, δ(HNH), en el rango 1620 - 1578 cm⁻¹ (subrayadas en las tablas).^[90]

Tabla 3.9. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm⁻¹) de los complejos **53**, **54**, **56**, **57** y **58**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti	Otras
(53)	3374 d, 3362 d, 3353 m, 3250 m	2914 f, 2860 m, 2727 d, 1490 d, 1436 m, 1377 f, 1068 d, 779 mf, 775 mf	420 d	708 m, 678 f, 634 f	<u>1578 d</u> , 1315 mf, 1279 d, 1234 mf, 1207 mf, 1199 mf, 1167 mf, 1017 mf, 752 mf, 548 m, 508 m, 485 d, 461 d
(54)	3350 f, 3265 m	2909 f, 2858 f, 1491 d, 1437 f, 1376 f, 1067 d, 779 mf	419 d	705 mf, 673 mf, 635 mf, 604 f	<u>1590 d</u> , 1308 mf, 1230 mf, 1203 mf, 1175 mf, 1122 f, 1011 mf, 757 f, 564 f, 516 f 481 m, 438 m
(56)	3271 m (ancha)	2952 m, 2914 f, 1489 d, 1428 m, 1380 f, 761 mf	422 d	736 mf, 711 mf, 666 mf, 637 mf	1252 mf, 1222 f, 1200 m, 1149 mf, 1031 mf, 951 d, 840 mf, 571 m, 517 m, 461 d
(57)	3355 d	2906 mf, 2854 f, 2754 d, 1493 d, 1431 m, 1374 f, 1067 d, 1024 d, 786 f	418 m	711 mf, 677 mf, 662 mf, 626 f, 606 m	1396 d, 1124 f, 949 d, 530 m, 501 d, 449 m
(58)	3356 d	2914 f, 2859 m, 1490 d, 1430 m, 1377 f	431 d	744 m, 667 mf, 637 f, 595 d	1295 mf, 1279 mf, 1229 f, 1162 mf, 1103 m, 1042 f, 950 d, 514 d, 474 d

^a Espectros realizados en pastillas de KBr. Las bandas subrayadas corresponden a las vibraciones de flexión H-N-H, δ(HNH).

Tabla 3.10. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **59** y **61** - **63**.^a

	N-R	Cp*	Ti-Cp*	OTf	Otras
(59)	3344 d, 3267 d, 3183 d	2962 d, 2917 m, 1489 d, 1431 m, 1382 m, 791 m	444 m	1331 mf, 1312 mf, 1230 mf, 1208 mf, 1187 mf, 1145 f, 1029 mf, 1008 mf	<u>1607 d</u> , 879 mf, 857 mf, 731 d, 632 mf, 513 m
(61)	3259 m (ancha)	1489 d, 1435 m, 769 d	449 d	1351 f, 1248 mf, 1211 mf, 1192 mf, 1157 f, 1033 f	988 mf, 634 f, 623 f, 598 d, 506 d
(62)		2923 d, 1491 m, 766 d	451 d	1364 m, 1243 f, 1201 mf, 1197 mf, 1193 mf, 1148 m, 1033 m	1009 m, 974 f, 631 f, 596 d, 508 d, 412 d
(63)		2923 d, 1489 d, 1432 d, 1374 f, 769 d	453 d	1358 f, 1340 f, 1238 mf, 1198 mf, 1141 mf, 1013 f	3422 d, 981 mf, 947 f, 636 f, 622 f, 598 m, 510 d, 419 d

^a Espectros realizados en pastillas de KBr. La banda subrayada corresponde a la vibración de flexión H-N-H, $\delta(\text{H-N-H})$.

Tabla 3.11. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) y **64** - **66**.^a

	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti	Otras
(2)		2974 m, 2910 f, 2858 f, 2721 d, 1491 d, 1434 m, 1371 f, 1065 d, 1021 d, 787 f	445 f	644 mf (ancha)	870 d
(64)	3237 d (ancha)	2911 m, 1491 d, 1429 d, 1379 m, 787 f	444 m	638 mf, 615 mf	1285 f, 1255 mf, 1222 m, 1201 d, 1150 f, 1032 f, 726 d, 572 d, 550 d, 517 d, 466 m
(65)		2909 f, 1489 m, 1437 f, 1378 f, 1062 d, 802 m	434 m	648 mf, 619 mf	1602 d, 1275 mf, 1221 f, 1144 mf, 1032 mf, 953 d, 869 d, 750 d, 732 d, 571 f, 548 m, 517 m, 463 mf
(66)	3360 d, 3215 d (ancha)	2916 m, 1494 d, 1442 m, 1381 m, 790 m	446 d	636 mf	1653 d, <u>1620 d</u> , 1348 f, 1236 f, 1200 mf, 1032 f, 1001 mf, 736 m, 514 d, 468 d

^a Espectros realizados en pastillas de KBr. La banda subrayada corresponde a la vibración de flexión H-N-H, $\delta(\text{H-N-H})$.

En el espectro de IR del complejo **56**, aparte de las bandas ya comentadas, destaca la presencia de las absorciones típicas del fragmento "SiMe₃" a 1200 y 517 cm^{-1} , asignables a la tensión antisimétrica de los enlaces SiC₃.^{[90],[96b]} Por otro lado,

para el compuesto **57** se asigna, de manera tentativa, la vibración de tensión del enlace nitrógeno-carbono, $\nu_{st}(NC)$, a la absorción intensa que aparece a 1124 cm^{-1} .^[155a,181] Esta banda debería estar presente en varios compuestos que contienen este fragmento, pero queda oculta debido a la presencia de las absorciones de gran intensidad correspondientes al ligando trifluorometanosulfonato, como veremos con más detalle a continuación.

En la columna referente a otras bandas no asignadas se encuentran, entre otras, las correspondientes al grupo trifluorometanosulfonato (triflato, OTf), que se pasan a analizar con mayor detenimiento. Este anión ha sido ampliamente utilizado y estudiado en Química Inorgánica, y la interacción que puede mantener en estado sólido con los centros metálicos es muy variada, como se representa en la figura 3.10.

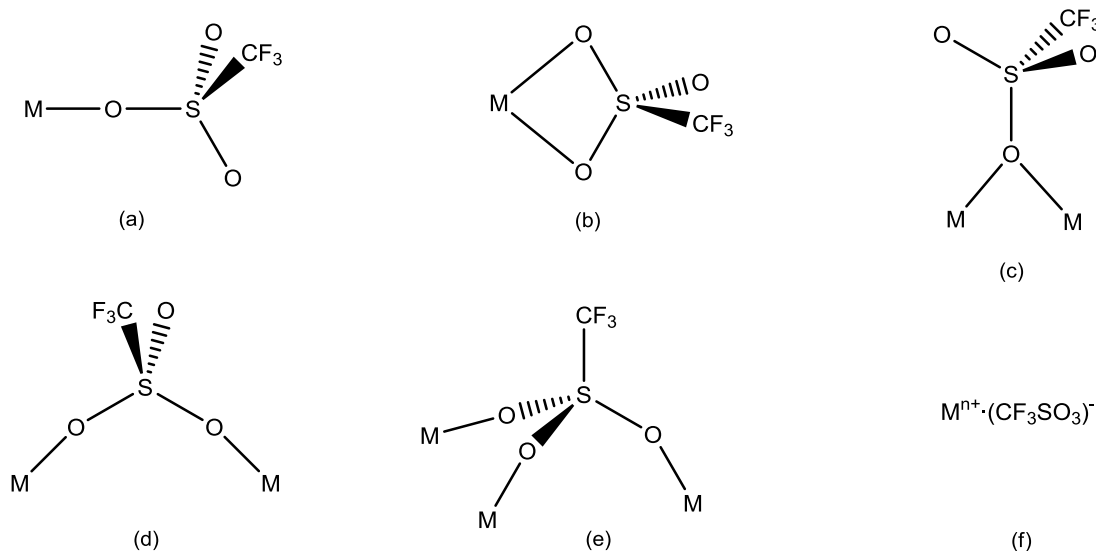


Figura 3.10. Distintos modos de interacción del grupo triflato.

Analizando los espectros de infrarrojo podemos inferir en ocasiones la situación del grupo triflato, ya sea como anión libre o bien coordinado de alguna de las posibles maneras que aparecen en la figura 3.10.^[94,182] Así, por ejemplo, el ion triflato libre en la sal $[Ag(O_3SCF_3)]$ origina bandas a 1270 y 1167 cm^{-1} , que se asignan a las vibraciones antisimétricas $\nu_{as}[SO_3(E)]$ y $\nu_{as}[CF_3(E)]$, mientras que las simétricas $\nu_s[SO_3(A_1)]$ y $\nu_s[CF_3(A_1)]$ se ven a 1043 y 1237 cm^{-1} respectivamente.^[94b,183] Cuando el triflato está coordinado, la zona del espectro donde aparece la vibración antisimétrica del

fragmento SO_3 es la que presenta mayor variación y cambio en la multiplicidad. En concreto, si el ligando trifluorometanosulfonato está coordinado de manera monodentada a un metal, la banda aparece a un mayor número de onda, sobre 1380 cm^{-1} .^[94a] Además, dicha vibración antisimétrica $\nu_{\text{as}}[\text{SO}_3(\text{E})]$ del triflato libre (C_{3v}) es degenerada, pero la presencia de interacciones catión-anión hace que la banda se desdoble en dos o más componentes.^[94c,182]

En nuestro caso, los espectros de los compuestos que contienen a este ligando muestran distintas bandas de gran intensidad entre 1364 y 1001 cm^{-1} , que se recogen en las tablas 3.12 y 3.13.

Tabla 3.12. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) correspondientes al grupo (CF_3SO_3) (**53**, **54**, **56**, **58** y **59**).^a

	(53)	(54)	(56)	(58)	(59)
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1017 mf	1011 mf	1031 mf	1042 f	1029 mf 1008 mf
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1315 mf 1234 mf	1308 mf 1230 mf	1252 mf	1295 mf 1279 mf	1331 mf 1312 mf 1230 mf
$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	1207 mf 1199 mf	1203 mf	1222 f	1229 f	1208 mf 1187 mf
$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	1167 mf	1175 mf 1122 f	1149 mf	1162 mf	1145 f

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Tabla 3.13. Datos de IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) correspondientes al grupo (CF_3SO_3) (**61** - **66**).^a

	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1033 f	1033 m	1013 f	1032 f	1032 mf	1032 f 1001 mf
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1351 f 1248 mf	1364 m 1243 f	1358 f 1340 f 1238 mf	1285 f 1255 mf	1275 mf	1348 f 1236 f
$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	1211 mf 1192 mf	1201 mf 1197 mf 1193 mf	1198 mf	1222 m	1221 f	1200 mf
$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	1157 f	1148 m	1141 mf	1150 f	1144 mf	

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Los espectros también reflejan una o varias bandas muy fuertes entre 1001 y 1042 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión simétrica de los enlaces S-O, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$.^[94a,94b,182] Estas bandas ocultan, por su gran intensidad en la mayoría de los

compuestos, la correspondiente al ligando Cp*, que aparece en torno a 1025 cm⁻¹, con intensidad media.

Si nos centramos en las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ podemos extraer alguna información acerca del tipo de interacción del grupo triflato con el centro metálico.^[94a,94b,182] En los únicos compuestos en los que aparece una sola absorción es en **56**, **65** y [NMe₄]OTf (ver *Capítulo 4, Parte Experimental*), a un número de onda de 1252, 1275 y 1252 cm⁻¹ respectivamente, valores similares a los encontrados para el anión [CF₃SO₃]⁻ en AgOTf (1270 cm⁻¹) y [NBu₄]OTf (1251 cm⁻¹).

En el caso del compuesto [Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)(μ -NH)₂(μ -NHSiMe₃)] [O₃SCF₃] (**56**), este dato de infrarrojo del grupo triflato respalda las evidencias experimentales que le diferencian de los análogos **53** y **54**, como es su escasa solubilidad en disolventes apolares, y nos permite proponer la presencia del grupo triflato libre en su estructura.

También el derivado [TiCp*₄(μ_3 -N)₃(μ_3 -NMe)] [O₃SCF₃] (**65**) tiene una única banda para la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, lo que está de acuerdo con la estructura propuesta, en la que los dos iones no tendrían ninguna interacción directa. Sin embargo, para el compuesto análogo [TiCp*₄(μ_3 -N)₃(μ_3 -NH)] [O₃SCF₃] (**64**), la sustitución del grupo metilo por un átomo de hidrógeno produce el desdoblamiento de esa banda. Este hecho es coherente con la interacción de enlace de hidrógeno N-H...O presente en la estructura cristalina, que se comentará más adelante. En el resto de compuestos de este Capítulo, esa banda aparece desdoblada en dos o incluso tres componentes, lo que está de acuerdo con la coordinación de los grupos triflato a uno o más centros metálicos, como queda demostrado en las estructuras determinadas mediante difracción de rayos-X.

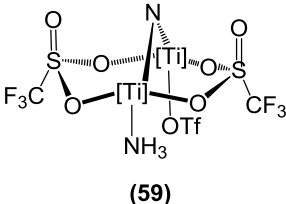
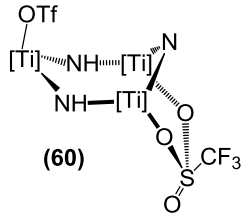
Finalmente, debemos comentar que las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del fragmento CF₃, $\nu_s(\text{CF}_3)$ y $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$, aparecen con gran intensidad y en el rango normal descrito en la bibliografía, 1229 - 1122 cm⁻¹.^[94a,94b,182] Estas bandas son

las que, debido a su intensidad, ocultan las vibraciones de tensión del enlace N-C, $\nu_{st}(\text{NC})$ en los compuestos que presentan grupos $\mu\text{-NMe}$ o $\mu\text{-NHMe}$.^[155a]

3.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

En la tabla 3.14 aparecen recogidos los datos de RMN-¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F de los compuestos **59** y **60** en benceno deuterado a temperatura ambiente.

Tabla 3.14. Datos de RMN de los compuestos **59** y **60** a 20 °C en C₆D₆.^a

Complejo	Asignación	¹ H	¹³ C{ ¹ H}	¹⁹ F
 <p>(59)</p>	C₅Me₅ C₅Me₅ NH₃	2.07 (s, 15H), 1.76 (s, 15H) 1.68 (sa, 3H)	131.9, 128.9 12.4, 12.3	-76.8 -77.6
 <p>(60)</p>	NH C₅Me₅ C₅Me₅	14.19 (sa, 2H) 2.04 (s, 30H), 1.87 (s, 15H)	123.9, 122.6 11.4, 11.3	-78.0

^a Desplazamiento químico (δ).

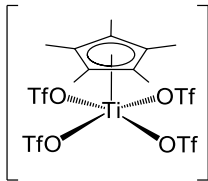
En el caso del derivado [Ti₂Cp*₂(μ -N)(NH₃)(μ -O₂SO₂CF₃)₂(OSO₂CF₃)] (**59**), los dos centros metálicos presentan un entorno electrónico claramente diferente, lo que se ve reflejado en dos señales de la misma intensidad, bastante separadas, para los protones de los grupos pentametilciclopentadienilo. El ligando ammino aparece como una resonancia ancha a 1.68 ppm, difícil de observar. De acuerdo con una simetría C_s en disolución para el complejo [Ti₃Cp*₃(μ -N)(μ -NH)₂(μ -O₂SO₂CF₃)(OSO₂CF₃)] (**60**), su espectro de protón registra dos resonancias para los metilos de los ligandos Cp* en proporción 2:1, además de una señal ancha a campo muy bajo (14.19 ppm) para los grupos imido.

Los espectros de ¹³C de estos dos derivados muestran únicamente las señales correspondientes a los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, y están en consonancia con lo observado en los espectros de protón. Sorprendentemente, mientras el espectro de flúor-19 de **59**

exhibe dos resonancias, en el de **60** aparece una única señal, aunque pudiera ocurrir que existiera otra que quedara oculta por las del compuesto **59**, que siempre aparece junto al complejo **60** al 50%.

A continuación, en la tabla 3.15 se dan las señales de protón, carbono-13 y flúor-19 obtenidas para las especies **61** - **63** a temperatura ambiente en dimetilsulfóxido- d_6 , debido a la gran insolubilidad de los mismos en cloroformo- d_1 , salvo el complejo **63**, del que pudieron obtenerse los datos en este disolvente.

Tabla 3.15. Datos de RMN de los compuestos **61** - **63** a 20 °C en dimetilsulfóxido- d_6 .^a

Complejo	1H	$^{13}C\{^1H\}$				
[TiCp*(OTf) ₃] (63)	2.08 (2.63) ^b (s, 15H, C ₅ Me ₅)	140.0 (149.9) ^b (C ₅ Me ₅), 120.2 (118.3) ^b (c, $^1J_{CF} = 320.1$, CF ₃), 13.3 (14.7) ^b (C ₅ Me ₅)				
[NR ₄][TiCp*(OTf) ₄]						
	NR ₄	C ₅ Me ₅ (s, 15H)	C ₅ Me ₅	CF ₃	NR ₄	C ₅ Me ₅
R = H (61)	7.06 (t, $^1J_{H^{14}N} = 51.2$, 4H)	2.08	140.0	120.2 (c, $^1J_{CF} = 320.0$)		13.3
R = Me (62)	3.08 (s, 12H)	2.08	140.9	121.1 (c, $^1J_{CF} = 319.9$)	54.8 (t, $^1J_{C^{14}N} = 3.7$)	14.3

^aDesplazamiento químico (δ). Constantes de acoplamiento espín-espín (J) en Hz.

RMN-¹⁹F: -77.8 ppm (**61**), -77.7 ppm (**62**) y -77.7 (-75.9)^b ppm (**63**). ^b Datos en CDCl₃.

El derivado mononuclear [TiCp*(OSO₂CF₃)₃] (**63**) en cloroformo- d_1 presenta una única señal para el ligando pentametilciclopentadienilo a 2.63 ppm en protón y su espectro de $^{13}C\{^1H\}$ muestra, como aspecto relevante, un cuadruplete a 118.3 ppm que se asigna al grupo CF₃.^[51,172b] Además, si comparamos el desplazamiento químico de las resonancias correspondientes a los carbonos *ipso* del grupo Cp* de este compuesto (149.9 ppm) con el de otros [TiCp*X₃] similares (X = Cl, 137.4 ppm;^[91] Br, 138.2 ppm;^[184] OEt, 120.5 ppm;^[184] OPh, 126.5 ppm^[184]) podemos hacernos una idea de la capacidad dadora-aceptora del ligando triflato. Si lo relacionamos con grupos alcóxido, vemos que produce un desapantallamiento mucho mayor, por lo que el triflato será mucho más electroattractor. Incluso podemos observar que origina un

mayor desplazamiento a campo bajo que ligandos como cloro o bromo, bastante electronegativos.

Las compuestos **61** - **63** muestran en su espectro de RMN-¹H en dimetilsulfóxido-d₆ una señal para el grupo Cp* a 2.08 ppm en todos los casos y en los complejos iónicos **61** y **62** aparece otra para los protones de las unidades amonio. Concretamente, el catión [NMe₄]⁺ origina un singlete a 3.08 ppm, mientras que el ion [NH₄]⁺ da un triplete centrado a 7.06 ppm por acoplamiento con nitrógeno-14. Este acoplamiento generalmente solo es observable en fragmentos con alta simetría, como es el caso del catión tetraédrico amonio.^[185] Los espectros de carbono-13 desacoplado de protón de estos complejos son también muy parecidos y registran la resonancia correspondiente a los carbonos ipso de los ligandos η⁵-C₅Me₅ a un desplazamiento químico sorprendentemente menor que en el compuesto **63** en cloroformo-d₁ (~140 ppm frente a ~150 ppm). Además, la señal de los carbonos del catión tetrametilamonio aparece como un triplete, también debido al acoplamiento con nitrógeno-14, cuyo desplazamiento químico es muy similar al que se encuentra para la sal [NMe₄]OTf (ver *Capítulo 4, Parte experimental*).

A la vista de estos resultados, se puede deducir que los espectros de resonancia obtenidos para las tres especies en dimetilsulfóxido-d₆ son muy semejantes entre sí. Además, resulta muy llamativo que mientras la disolución del derivado **63** en cloroformo-d₁ mantenía el color violeta del sólido original, en dimetilsulfóxido cambia radicalmente de color, desde violeta hasta marrón, lo que sugiere que la constitución de estos compuestos en dimetilsulfóxido puede verse alterada.

Todo ello nos lleva a pensar que el dimetilsulfóxido no actúa simplemente como disolvente, sino que cambia la estructura de estos complejos a través de su coordinación a titanio y posiblemente genera nuevos derivados en disolución, como los que se muestran en la figura 3.11. Esta propuesta estaría de acuerdo con la importante disminución observada en el desplazamiento químico de las señales

correspondientes a los ligandos pentametilciclopentadienilo, así como con la gran similitud de los valores de δ para las resonancias de protón de las sales $[\text{NH}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (singlete ancho a 7.06 ppm) y $[\text{NMe}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (singlete a 3.08 ppm) respecto a las de los complejos **61** y **62**.

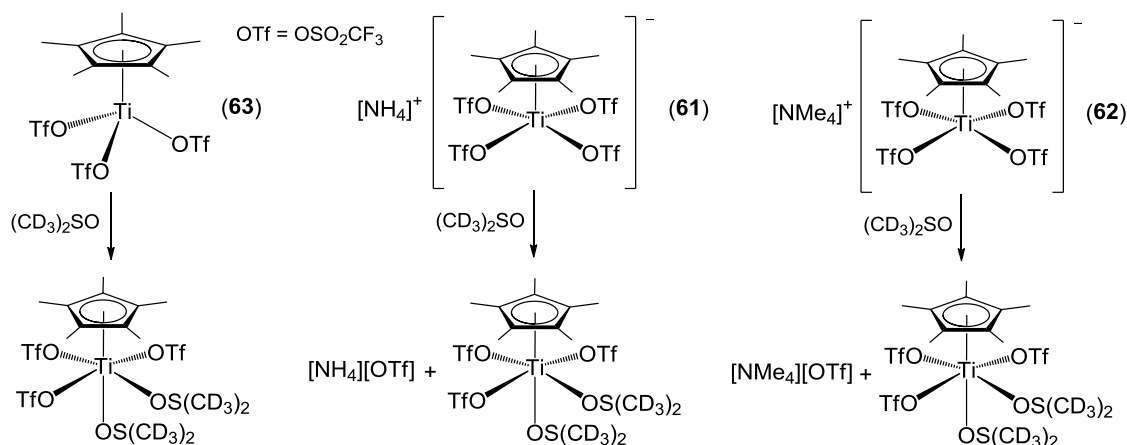


Figura 3.11. Estructuras propuestas para los compuestos **61** - **63** en dimetilsulfóxido- d_6 .

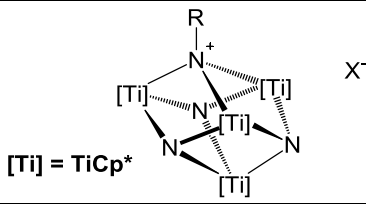
Finalmente, en la tabla 3.16 aparecen recogidas las señales de RMN-¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F para el compuesto de partida **2** y los complejos **64** - **66** en cloroformo deuterado a temperatura ambiente.

Los espectros de resonancia de estas especies reflejan la pérdida de simetría que se produce al realizar el ataque electrofílico sobre uno de los grupos nitrato del azametallocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**). Así, en protón, se pasa de observar un singlete para los grupos Cp*, debido a la simetría cúbica T_d de **2**, a dos resonancias en proporción 3:1 para la simetría C_{3v} de los sistemas metalocubanos resultantes. Además, en los espectros de carbono-13 de los complejos **64** - **66** aparecen dos señales para los carbonos *ipso* de los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ que rodean a las unidades tipo cubo, con valores de desplazamiento químico claramente superiores al del complejo **2** (119.1 ppm). Este hecho está motivado por la carga positiva de los sistemas metalocubano iónicos, que obliga a una mayor cesión de densidad electrónica de los ligandos pentametilciclopentadienilo a los centros metálicos.

Por otro lado, los grupos $\mu_3\text{-NH}$ originan en protón una resonancia ancha a campo bajo, $\delta = 13.32$ (**64**) y 12.42 (**66**), mientras que el ligando metilimido del

complejo **65** ocasiona un singlete a 4.39 ppm. Lamentablemente, la señal correspondiente al amoniaco coordinado del complejo **66** no se observa debido a su gran anchura o a que queda solapada bajo otras señales.

Tabla 3.16. Datos de RMN de los compuestos **2** y **64 - 66** a 20 °C en cloroformo-d₁.^a

Complejo	¹ H	¹³ C{ ¹ H}			
(2)	1.98 (s, 60H, C ₅ Me ₅)	119.1 (C ₅ Me ₅), 12.0 (C ₅ Me ₅)			
$[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NR})]\text{X}$  $[\text{Ti}] = \text{TiCp}^*$					
	NR	C ₅ Me ₅	C ₅ Me ₅	NR	C ₅ Me ₅
R = H X = OTf (64)	13.32 (sa, 1H)	2.11 (s, 45H) 2.07 (s, 15H)	126.3, 124.6		12.7, 12.2
R = Me X = OTf (65)	4.39 (s, 3H)	2.08 (s, 45H) 2.07 (s, 15H)	126.6, 125.3	55.3	12.7, 12.5
R = H X = [TiCp*(OTf) ₄ (NH ₃)] (66)	12.42 (sa, 1H) NH ₃ no observada	2.40 (sa, 15H) 2.06 (s, 15H) 2.05 (s, 45H)	147.2, 126.2, 125.1		13.7, 12.7, 12.2

^a Desplazamiento químico (δ). RMN-¹⁹F: -77.9 ppm (**64**), -78.0 ppm (**65**) y -76.1 ppm (**66**).

También merece la pena comparar el desplazamiento químico para la resonancia de los carbonos *ipso* del anión [TiCp*(OTf)₄(NH₃)]⁻ en el derivado **66** (147.2 ppm), con los de los compuestos **61** (140.0 ppm) y **62** (140.9 ppm). Sorprendentemente, la señal de aquel debiera aparecer a campo más intenso, puesto que es una especie de 16 electrones y en estos últimos solo hay 14. Esta aparente incoherencia puede explicarse fácilmente si, tal y como hemos comentado antes, consideramos que el dimetilsulfóxido utilizado para disolver los complejos **61** y **62** se incorpora a la esfera de coordinación de los centros metálicos.

3.2.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de la estructura cristalina de los complejos **59**, **60**, **62** y **64 - 66** se realizó mediante difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales obtenidos para estas especies son de color naranja o rojo intenso, salvo los correspondientes a **62**

que presentan un color violeta fuerte. Además, la red cristalina de los derivados **60** y **65** alojan en su interior una molécula de tolueno por cada unidad del compuesto correspondiente.

3.2.2.3.1. Estudio de $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SOCF}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**)

La difusión lenta de hexano sobre una disolución del compuesto **59** en fluorobenceno condujo a la precipitación de un cristal naranja oscuro de gran tamaño, del que pudo cortarse un fragmento adecuado para su análisis por esta técnica. La unidad asimétrica del complejo **59** está constituida por dos moléculas prácticamente idénticas, conectadas mediante enlaces de hidrógeno como veremos más adelante. En la figura 3.12 se muestra una de ellas, y la tabla 3.17 recoge una selección de los parámetros estructurales más representativos de una de estas moléculas.

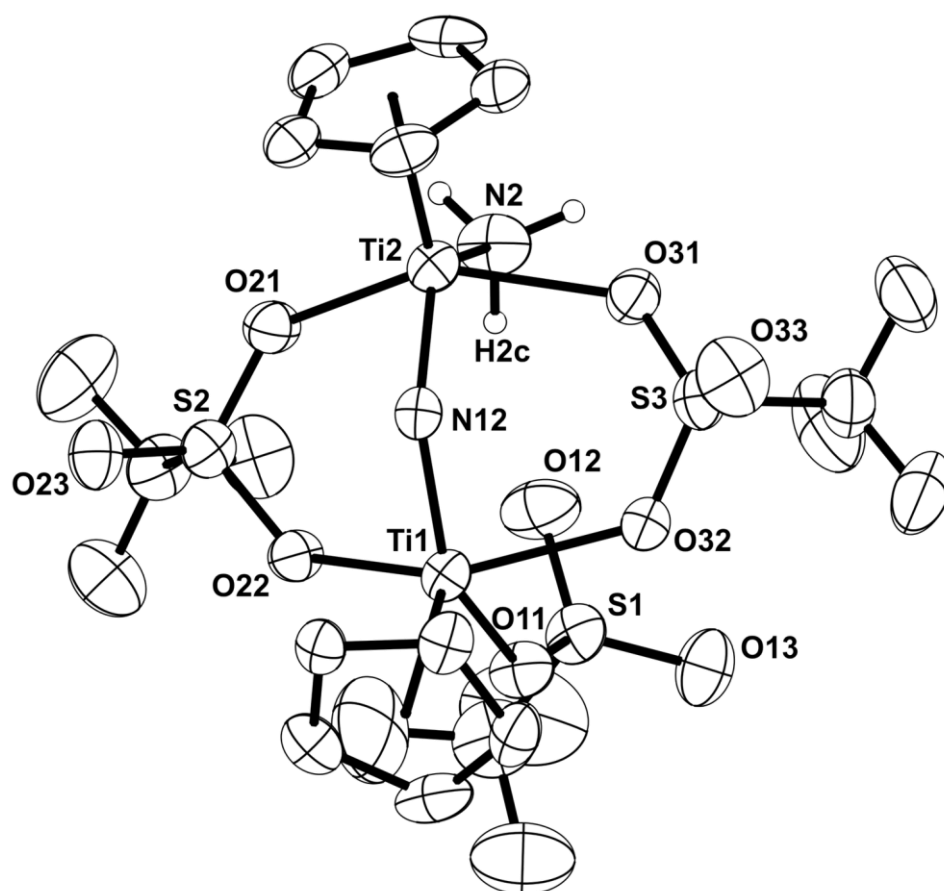


Figura 3.12. Vista simplificada de la estructura cristalina del compuesto **59**, donde se han omitido los grupos metilo de los ligandos Cp^* para mayor claridad.

La estructura consta de dos unidades “Ti(η^5 -C₅Me₅)L” conectadas entre sí a través de un ligando nitruro y dos grupos triflato. Los dos átomos de titanio se encuentran en un entorno geométrico de taburete de piano de cuatro patas, las cuales están ocupadas por el puente nitruro, dos oxígenos de los ligandos triflato puente y un grupo triflato terminal en el caso de Ti(1) o una molécula de amoníaco en el caso de Ti(2).

Tabla 3.17. Parámetros estructurales de una de las dos moléculas cristalográficamente asociadas del complejo **59**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Ti(1)-N(12)	1.803(4)	Ti(1)-O(11)	2.104(4)
Ti(1)-O(22)	2.123(3)	Ti(1)-O(32)	2.183(4)
Ti(2)-N(12)	1.790(4)	Ti(2)-N(2)	2.207(4)
Ti(2)-O(21)	2.153(4)	Ti(2)-O(31)	2.142(4)
S(2)-O(21)	1.455(4)	S(2)-O(22)	1.473(4)
S(3)-O(31)	1.466(4)	S(3)-O(32)	1.459(4)
Ti(1)···Ti(2)	3.3028(14)		
N(12)-Ti(1)-O(11)	135.4(2)	N(12)-Ti(1)-O(22)	86.9(2)
N(12)-Ti(1)-O(32)	85.1(2)	O(11)-Ti(1)-O(22)	79.4(1)
O(11)-Ti(1)-O(32)	76.3(2)	O(22)-Ti(1)-O(32)	135.6(1)
N(12)-Ti(2)-N(2)	125.6(2)	N(12)-Ti(2)-O(21)	86.0(2)
N(12)-Ti(2)-O(31)	86.9(2)	N(2)-Ti(2)-O(21)	76.0(2)
N(2)-Ti(2)-O(31)	75.9(2)	O(21)-Ti(2)-O(31)	139.2(2)
Ti(1)-N(12)-Ti(2)	133.6(2)	Ti(2)-O(21)-S(2)	128.9(2)
Ti(1)-O(22)-S(2)	128.6(2)	Ti(2)-O(31)-S(3)	126.6(2)
Ti(1)-O(32)-S(3)	127.3(2)	O(21)-S(2)-O(22)	113.1(2)
O(31)-S(3)-O(32)	113.5(2)		

De esta manera, se forman dos ciclos de seis eslabones [Ti₂NO₂S] fusionados, cuya disposición recuerda a la conformación en *bote* del ciclohexano, como se

observa en la figura 3.13. Además, si no tenemos en cuenta el grupo nitruro puente, el ciclo de 8 eslabones $[\text{Ti}_2\text{O}_4\text{S}_2]$ se asemeja a la estructura en forma de *corona* del S_8 .

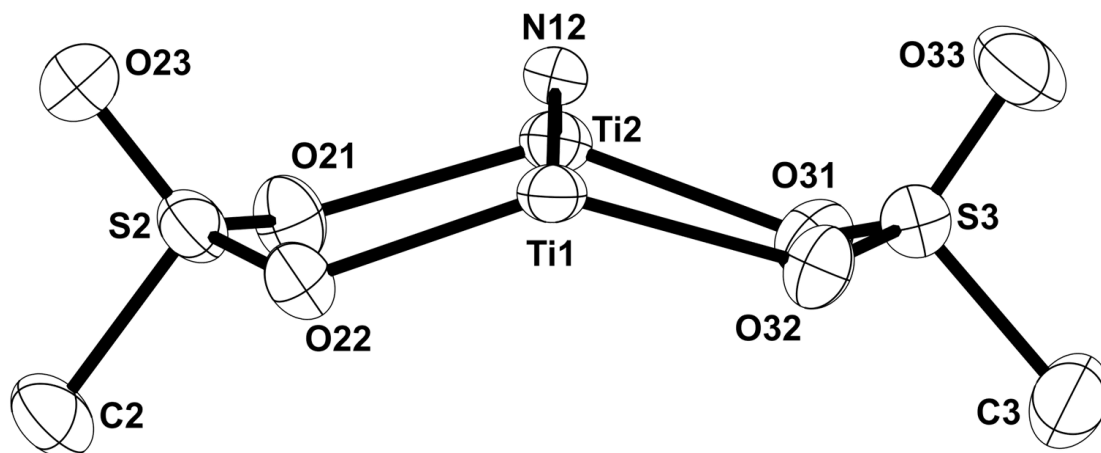


Figura 3.13. Vista simplificada del compuesto **59**, donde se resaltan los ciclos $[\text{Ti}_2\text{NO}_2\text{S}]$.

Este tipo de puentes nitruro entre dos átomos de titanio no son muy comunes, y solamente hemos encontrado hasta la fecha cuatro ejemplos caracterizados por difracción de rayos-X, que se muestran en la figura 3.14. El primero de ellos, muy similar al complejo **59**, se preparó en nuestro grupo de investigación,^[37] mientras que el segundo se obtuvo en el grupo de Carmalt^[186] y los dos últimos ejemplos en el de Gambarotta.^[187]

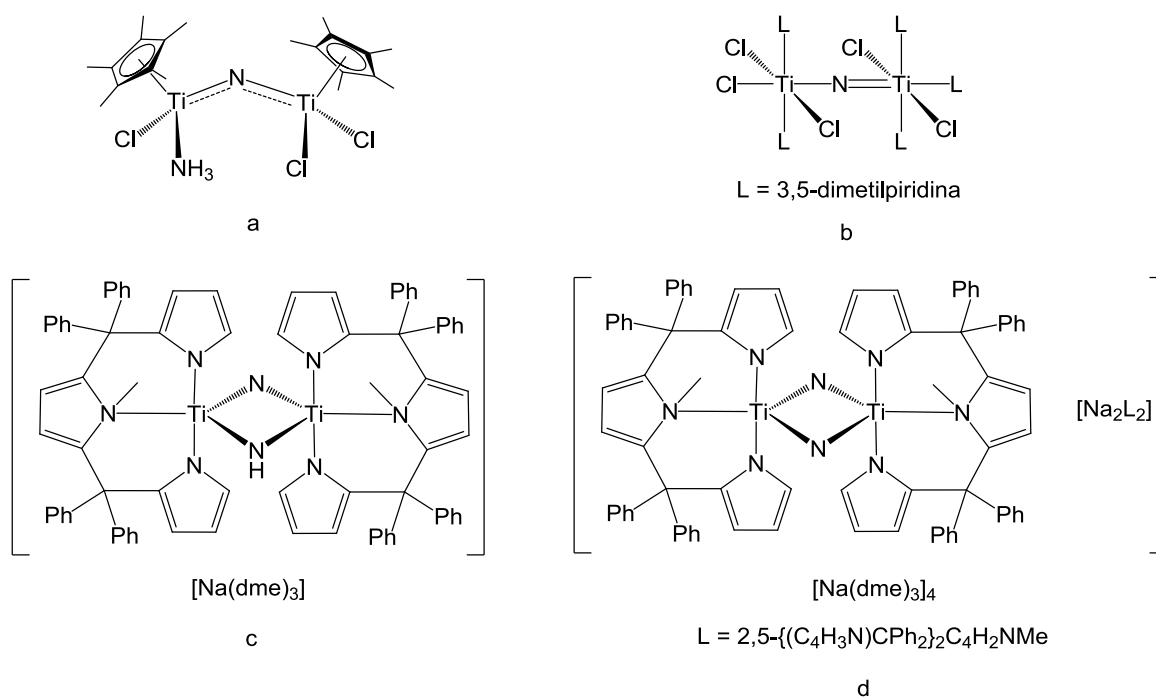


Figura 3.14. Compuestos con puente nitruro entre dos átomos de titanio descritos en la bibliografía.

La media de las dos distancias Ti-N encontradas para el puente nitruro en el compuesto **59** toma un valor de 1.797(9) Å, que es muy similar a la descrita en los ejemplos de la bibliografía, en los que el enlace se considera como doble, y oscila entre 1.763 y 1.878 Å. Sin embargo, el valor del ángulo Ti-N-Ti de 133.6(2)° en nuestro complejo es más cerrado que el encontrado en los ejemplos *a* y *b* (153.1 y 180.0° respectivamente).^[37,186] Este hecho se puede justificar en base a la existencia de dos puentes triflato adicionales que obligan a acercar los dos centros metálicos, y hacen disminuir el valor de ese ángulo.

Por otra parte, la distancia de enlace titanio-nitrógeno con la molécula de amoníaco de 2.207(4) Å es algo superior a las encontradas en la bibliografía para el complejo análogo ya comentado $[\{\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3(\text{NH}_3)\}(\mu\text{-N})]$ (2.158(4) Å)^[37] o el catión de las especies iónicas $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3\text{I}_2(\mu\text{-NH})_3(\text{NH}_3)]\text{X}$ (X = $[\text{InI}_4]^-$, 2.167(11) y X = $[\text{I}_3]^-$, 2.149(4) Å).^[188]

En el compuesto **59** no existen grandes diferencias entre las distancias Ti-O, independientemente de si están referidas a los oxígenos del grupo triflato terminal o los que actúan como puente. Estas oscilan entre 2.104(4) y 2.183(4) Å, y son bastante parecidas a las determinadas para los derivados **53** y **54**, donde el valor medio es de 2.165(11) Å. Además, dichas distancias se sitúan en el rango habitual para ligandos triflato puente, como en los complejos $[\text{TiCp}^*(\text{OMe})(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$ y $[\text{TiCp}^*(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$,^[172b] donde varían entre 2.125 y 2.164 Å.

Para terminar, hay que resaltar la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno en este compuesto, como se ve en la figura 3.15 y cuyos parámetros quedan recogidos en la tabla 3.18. Por un lado, existe un enlace de hidrógeno de tipo N-H...O intramolecular, entre el amoníaco coordinado y el oxígeno del grupo triflato terminal que queda hacia el interior. Esta interacción, según la clasificación expuesta en el apartado anterior (**3.1**, página 157) y realizada por Brammer,^[173] sería de tipo fuerte. Además, como se comentó previamente, la unidad asimétrica está constituida por dos moléculas del complejo, asociadas a través de dobles enlaces de hidrógeno

N-H...O de tipo débil, que implican a los ligandos ammino y a los grupos triflato terminales, figura 3.15.

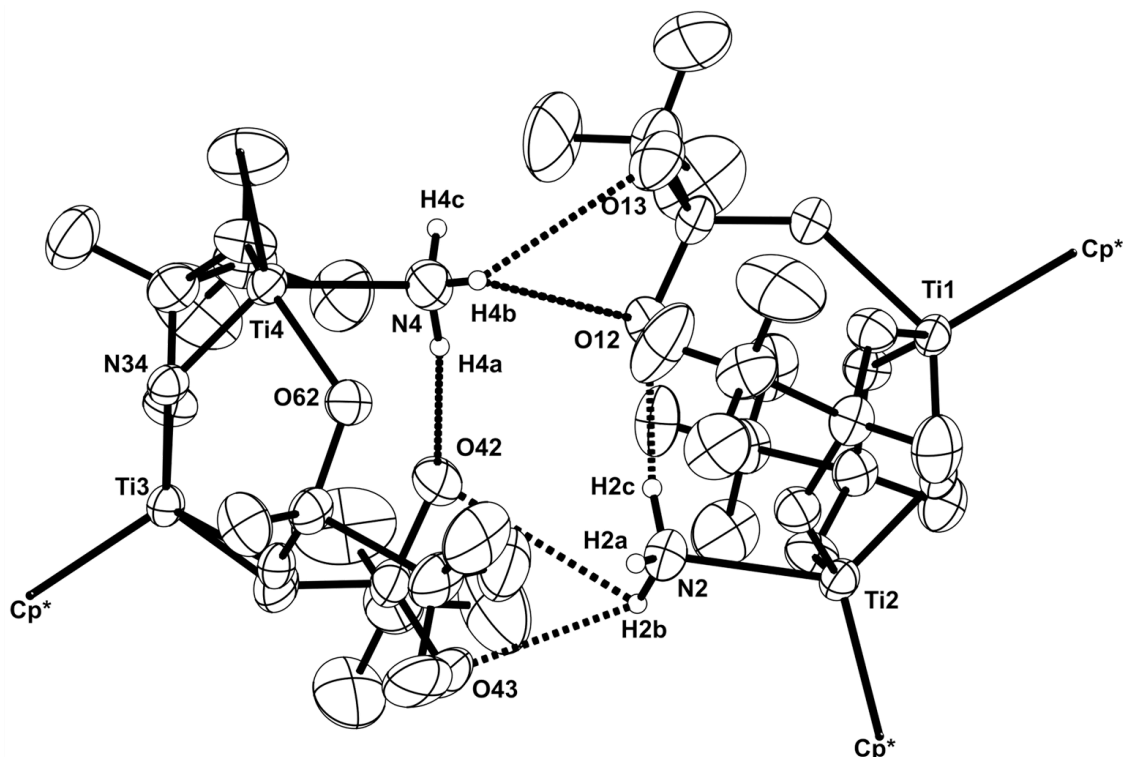


Figura 3.15. Vista simplificada de los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares presentes en el complejo **59**.

Tabla 3.18. Enlaces de hidrógeno en el complejo **59**.^a

D-H...A	D...A (Å)
N(2)-H(2c)...O(12)	2.959(7)
N(4)-H(4a)...O(42)	2.965(6)
N(2)-H(2b)...O(42)	3.125(6)
N(2)-H(2b)...O(43)	3.166(7)
N(4)-H(4b)...O(12)	3.065(5)
N(4)-H(4b)...O(13)	3.262(7)

^a A = aceptor; D = dador.

3.2.2.3.2. Estudio de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**60**)

Los monocristales del compuesto trinuclear $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**60**) se pudieron obtener por enfriamiento a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ de una disolución en tolueno que contenía una mezcla de los derivados **59** y **60**. La estructura cristalina del complejo y una selección de distancias y ángulos más significativos se

muestran en la figura 3.16 y la tabla 3.19, respectivamente. Como se comentó anteriormente, el complejo **60** cristaliza con una molécula de tolueno.

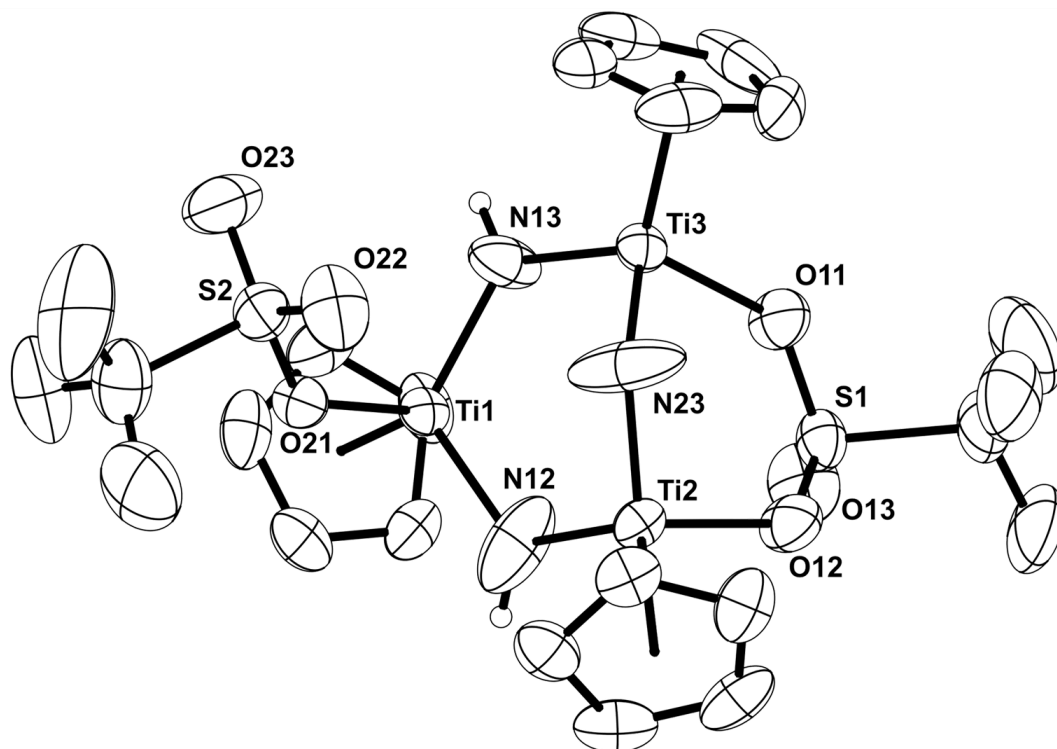


Figura 3.16. Estructura cristalina del complejo **60**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se omiten para simplificar el dibujo.

La estructura consta de un anillo de seis miembros $[Ti_3N_3]$ con una disposición que recuerda a la conformación en *bote* del ciclohexano, como se ve en la figura 3.17. Los tres átomos de titanio presentan un entorno geométrico de taburete de piano de tres patas, que en el caso de Ti(1) están ocupadas por los dos puentes imido y un ligando triflato terminal, mientras que los átomos de Ti(2) y Ti(3) están unidos a uno de los puentes imido, al grupo nitruro puente y a uno de los oxígenos del ligando triflato que actúa como puente entre ambos metales. Este fragmento triflato puente cierra otro ciclo de seis unidades $[Ti_2NO_2S]$, figura 3.17, que adopta una conformación en *silla*.

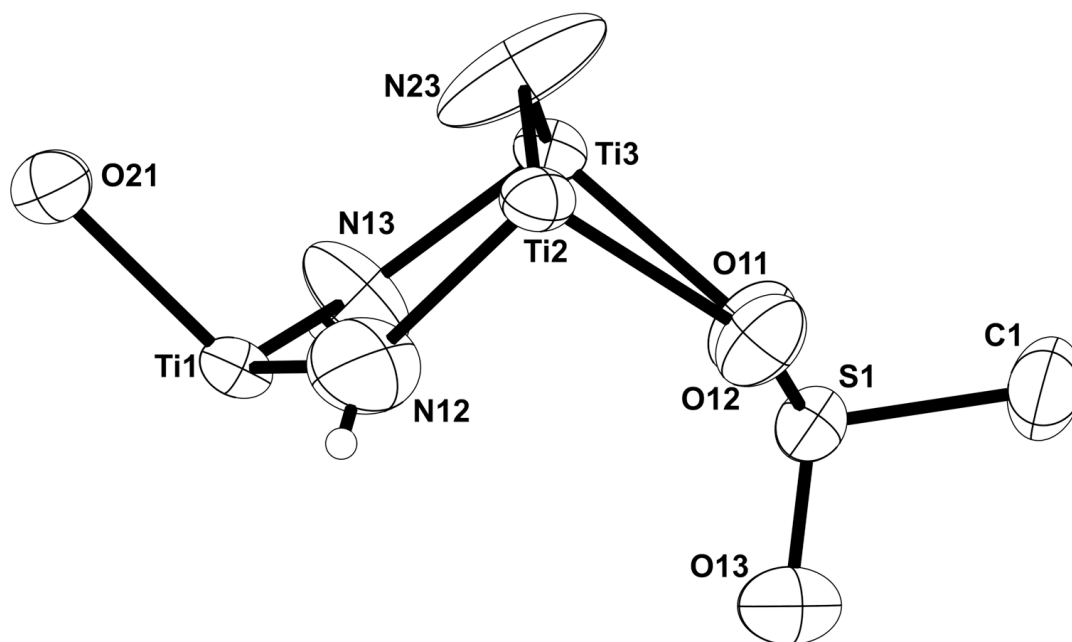


Figura 3.17. Vista simplificada del compuesto **60**, donde se ven los ciclos [Ti₃N₃] y [Ti₂NO₂S].

Tabla 3.19. Parámetros estructurales del complejo **60**·C₇H₈.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Ti(1)-N(12)	1.896(4)	Ti(1)-N(13)	1.896(3)
Ti(1)-O(21)	2.036(8)	Ti(2)-N(12)	1.879(4)
Ti(2)-N(23)	1.798(4)	Ti(2)-O(12)	2.079(3)
Ti(3)-N(13)	1.885(3)	Ti(3)-N(23)	1.788(4)
Ti(3)-O(11)	2.095(3)	Ti(1)···Ti(2)	3.276(1)
Ti(1)···Ti(3)	3.199(1)	Ti(2)···Ti(3)	3.183(1)
N(12)-Ti(1)-N(13)	116.4(2)	N(12)-Ti(1)-O(21)	100.4(3)
N(13)-Ti(1)-O(21)	107.9(2)	N(12)-Ti(2)-N(23)	101.6(3)
N(12)-Ti(2)-O(12)	101.7(2)	N(23)-Ti(2)-O(12)	100.3(2)
N(13)-Ti(3)-N(23)	104.8(3)	N(13)-Ti(3)-O(11)	103.5(2)
N(23)-Ti(3)-O(11)	99.5(2)	Ti(1)-N(12)-Ti(2)	120.4(3)
Ti(1)-N(13)-Ti(3)	115.6(2)	Ti(2)-N(23)-Ti(3)	125.1(2)

Los valores de las distancias Ti-N_{imido} oscilan entre 1.879(4) y 1.896(3) Å, que son similares a los encontrados para el precursor **1** (1.93 Å, valor medio).^[24] Además, también son parecidos a los descritos para los compuestos **53** y **54**, donde varían entre 1.831 y 1.877 Å. Sin embargo, las distancias Ti-N_{nitruro} de 1.788(4) y 1.798(4) Å son más cortas, de acuerdo con la mayor multiplicidad de enlace que se establece

entre el grupo nitruro puente y los dos centros metálicos. Esta distancia es análoga a la del complejo dinuclear **59**, de 1.797(9) Å (media), y a las de otros ejemplos encontrados en la bibliografía que contienen un ligando nitruro puente entre dos átomos de titanio (1.763 - 1.878 Å).^{[37,186],[187]} Además, el ángulo titanio-nitruro-titanio de 125.1(2)° hallado en este complejo es algo más cerrado que el de **59** (133.6(2)°), y ambas situaciones se alejan de la linealidad (180°) debido a la presencia de dos sistemas puente que acercan los centros metálicos, que en el caso del complejo **60** son un ligando triflato y el fragmento $[(\mu\text{-NH})_2\text{TiCp}^*\text{OTf}]$.

Por otra parte, en este compuesto existen dos tipos de grupo triflato. Uno de ellos actúa como ligando terminal, con una distancia de enlace Ti(1)-O(21) de 2.036(8) Å, del mismo orden que las determinadas en fragmentos triflato terminales para complejos en los que coexisten con triflatos puente, como los ya citados $[\text{TiCp}^*(\text{OMe})(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$ (2.039 Å) o $[\text{TiCp}^*(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$ (2.071 Å).^[172b]

Mientras tanto, el otro grupo triflato se sitúa de puente entre los otros dos centros metálicos. Ahora las distancias Ti-O (2.087(11) Å, valor medio) son lógicamente más largas que la que corresponde al ligando terminal y ligeramente menores que las publicadas para los triflatos puente en los ejemplos anteriores,^[172b] donde los valores oscilan entre 2.125 y 2.164 Å.

3.2.2.3.3. Estudio de $[\text{NMe}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**62**)

El complejo iónico **62** cristalizó de forma adecuada, como monocristales de color violeta intenso, al enfriar lentamente la disolución que se obtiene en el tratamiento del compuesto dinuclear $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**) con 5 equivalentes de MeOTf en tolueno a una temperatura de 110 °C y sin agitación.

La estructura del compuesto, representada en la figura 3.18 y cuyos parámetros de enlace aparecen seleccionados en la tabla 3.20, consta de un anión y un catión unidos principalmente por interacciones de tipo electrostático. El anión está

formado por un átomo de titanio al que se coordinan un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y cuatro ligandos triflato monodentados. El entorno geométrico alrededor del átomo de titanio se puede describir como taburete de piano de cuatro patas, cada una de ellas ocupada por el átomo de oxígeno de un grupo triflato. Lógicamente, como cabría esperar, el catión $[\text{NMe}_4]^+$ presenta una geometría tetraédrica con ángulos de enlace C-N-C de $109.5(8)^\circ$ (valor medio).

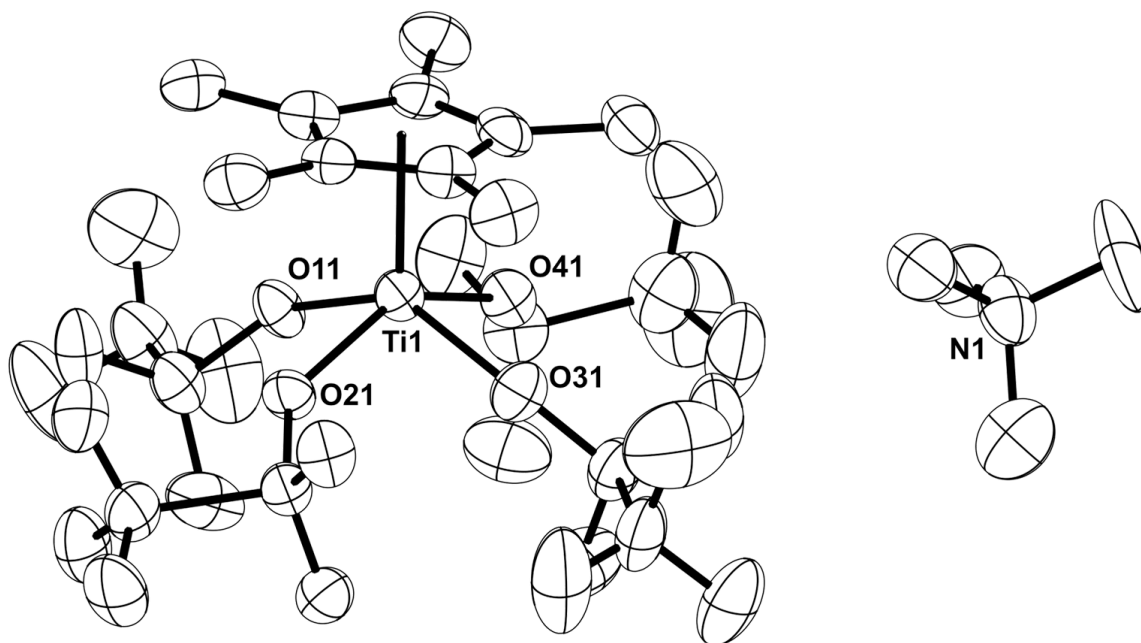


Figura 3.18. Estructura cristalina del derivado 62.

Tabla 3.20. Parámetros estructurales del complejo 62.

Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$)			
Ti(1)-Cp* _{ct}	2.044	Cp* _{ct} -Ti(1)-O	109(1)
Ti(1)-O(11)	2.010(4)	O(11)-Ti(1)-O(21)	82.5(2)
Ti(1)-O(21)	2.026(4)	O(11)-Ti(1)-O(41)	84.2(2)
Ti(1)-O(31)	2.022(4)	O(21)-Ti(1)-O(31)	83.6(2)
Ti(1)-O(41)	2.002(4)	O(31)-Ti(1)-O(41)	84.4(2)
N(1)-C	1.50(2) ^a	C-N(1)-C	109.5(8) ^a

^a Valores medios. Cp*_{ct}: centroide del anillo pentametilciclopentadienilo.

La distancia Ti-O de 2.015(11) (valor medio) está cerca del intervalo ya comentado para derivados de titanio con un grupo triflato terminal, como en los complejos 59, 60 o los publicados en la bibliografía y que se encuentran en el rango 2.036 - 2.071 Å.^[172b]

Por último, la distancia Ti-Cp*_{ct} de 2.044 Å es del mismo orden de magnitud que la determinada para otros compuestos de tipo [TiCp*X₃] con grupos electroattractores, como cloro o pentafluorofenóxido, que toman valores de 2.021 y 2.034 Å respectivamente.^[189]

3.2.2.3.4. Estudio de [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NR)]X (**64** - **66**)

En este apartado se analizarán y comentarán conjuntamente las estructuras de los derivados [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NH)][O₃SCF₃] (**64**), [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NMe)][O₃SCF₃] (**65**) y [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NH)][TiCp*(OSO₂CF₃)₄(NH₃)] (**66**), todos de color rojo intenso. El primero de ellos cristalizó tras hacer la reacción del metalocubano **2** con 2 equivalentes de HOTf, disolver el sólido obtenido en fluorobenceno y añadir hexano sobre esta disolución para hacerlo difundir a -30 °C. El derivado **65** cristaliza con una molécula de tolueno y los monocristales adecuados para su estudio se consiguieron al enfriar la disolución concentrada de su reacción de obtención en tolueno a -30 °C. Finalmente, la difusión lenta de hexano sobre una disolución del compuesto **66** en diclorometano proporcionó monocristales del mismo.

En la figura 3.19 se muestra la estructura cristalina del complejo **64**, cuyo catión es análogo al de **65** con la lógica sustitución del átomo de hidrógeno del grupo amonio por un metilo. El catión del compuesto **66** no presenta diferencias significativas con respecto al de **64**, y su anión aparece más adelante en la figura 3.21. Una selección comparativa de las distancias y ángulos más representativos para los fragmentos catiónicos de cada compuesto se recoge en la tabla 3.21.

La estructura del catión de estas especies está formada por un cubo casi perfecto [Ti₄N₄], en el que todos los ángulos Ti-N-Ti y N-Ti-N están próximos a 90°, de manera similar al complejo de partida **2**.^[31] Cada átomo de titanio aparece unido a un ligando pentametilciclopentadienilo y a tres puentes de nitrógeno, en un entorno de taburete de piano de tres patas.

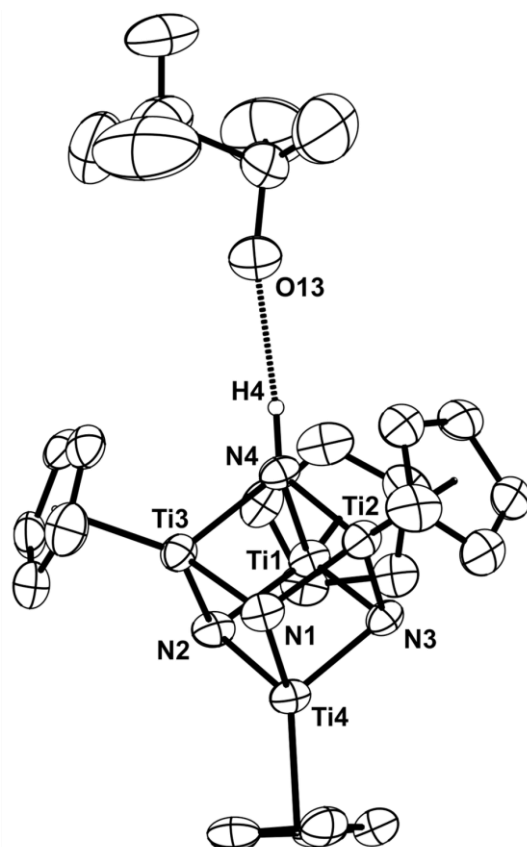


Figura 3.19. Estructura cristalina del derivado **64**. Los grupos metilo de los anillos Cp* se han omitido para mayor claridad.

Tabla 3.21. Parámetros estructurales de los cationes de los complejos **64** - **66**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)*			
	64 ·3C ₆ H ₅ F	65 ·C ₇ H ₈	66
Ti-NR	2.044(6)	2.030(1)	2.007(7)
Ti-N(μ ₃)	1.937(12)	1.934(15)	1.944(11)
Ti...Ti	2.787(5) - 2.875(1)	2.784(2) - 2.864(4)	2.801(4) - 2.858(4)
N(1)-C(1)	-	1.375(15)	-
Ti-N(μ ₄)-Ti	89.4(1)	89.7(2)	90.8(1)
Ti-N(μ ₃)-Ti	91.8(3) - 96.3(4)	91.8(3) - 96.1(2)	92.0(3) - 95.0(1)
N-Ti-N	87.6(7)	87.5(8)	87.5(6)
C(1)-N(1)-Ti	-	121.7(7) - 127.3(8)	-

* Valores medios.

En estos cationes, al igual que para los aductos con ácidos de Lewis $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{MX}\}]$ preparados anteriormente en nuestro grupo de investigación,^[50] se produce una elongación de las distancias Ti...Ti y Ti-N en los

fragmentos $\{\text{Ti}_3(\mu_3\text{-NR})\}$ respecto a las unidades $\{\text{Ti}_3(\mu_3\text{-N})\}$ sin coordinar, siendo estas últimas prácticamente idénticas a la del compuesto libre **2**. Esto es lógico, ya que la formación de un catión amonio en ese átomo de nitrógeno hace que haya menos densidad electrónica disponible para ceder a los átomos de titanio y por ello las distancias a estos son más largas. Los esquemas estructurales que aparecen en la figura 3.20 ayudan a visualizar estas variaciones de distancias de enlace respecto al complejo de partida **2**.

Si nos referimos al compuesto $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (**64**), ya se comentó en la discusión de los espectros de infrarrojo y se destaca en la vista de su estructura, representada en la figura 3.19, la existencia de un enlace de hidrógeno de tipo N-H...O entre el catión amonio generado en el cubo y uno de los oxígenos del grupo triflato, que apunta claramente hacia él. Los átomos dador y aceptor están separados 3.292(5) Å, lo que nos permite clasificar esta interacción como débil, según el criterio de Brammer (tabla 3.3, página 157).^[173]

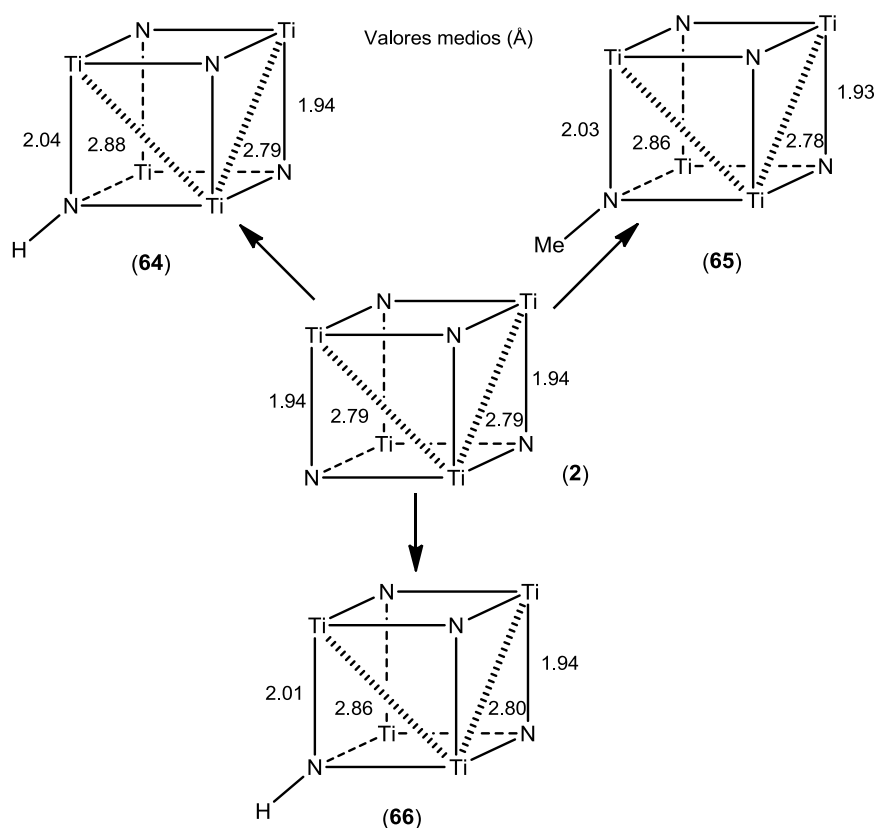


Figura 3.20. Esquemas estructurales del complejo **2** y los cationes de **64** - **66**. Los ligandos pentametilciclopentadienilo se han eliminado para simplificar los dibujos

El anión del complejo **66** se muestra en la figura 3.21 y es muy similar al del compuesto **62**, con la lógica influencia de la coordinación de una molécula de amoniaco en posición *trans* al ligando Cp*. El entorno para el átomo de titanio se puede describir como de octaédrico distorsionado, con los átomos de oxígeno de los grupos triflato ocupando las posiciones del plano ecuatorial y el anillo pentametilciclopentadienilo y el ligando ammino en las posiciones axiales. Los parámetros estructurales más importantes de este anión aparecen en la tabla 3.22.

Tabla 3.22. Parámetros estructurales del anión del complejo **66**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Ti(5)-Cp* _{ct}	2.128	Cp* _{ct} -Ti(5)-O	101.7(5) ^a
Ti(5)-O(11)	2.073(3)	Cp* _{ct} -Ti(5)-N(5)	177.9
Ti(5)-O(21)	2.078(3)	O-Ti(5)-O _{cis}	88(2) ^a
Ti(5)-O(31)	2.070(3)	O-Ti(5)-O _{trans}	156.6(1) ^a
Ti(5)-O(41)	2.069(2)	O-Ti(5)-N(5)	78(2) ^a
Ti(5)-N(5)	2.229(3)		

^a Valores medios. Cp*_{ct}: centroide del anillo pentametilciclopentadienilo.

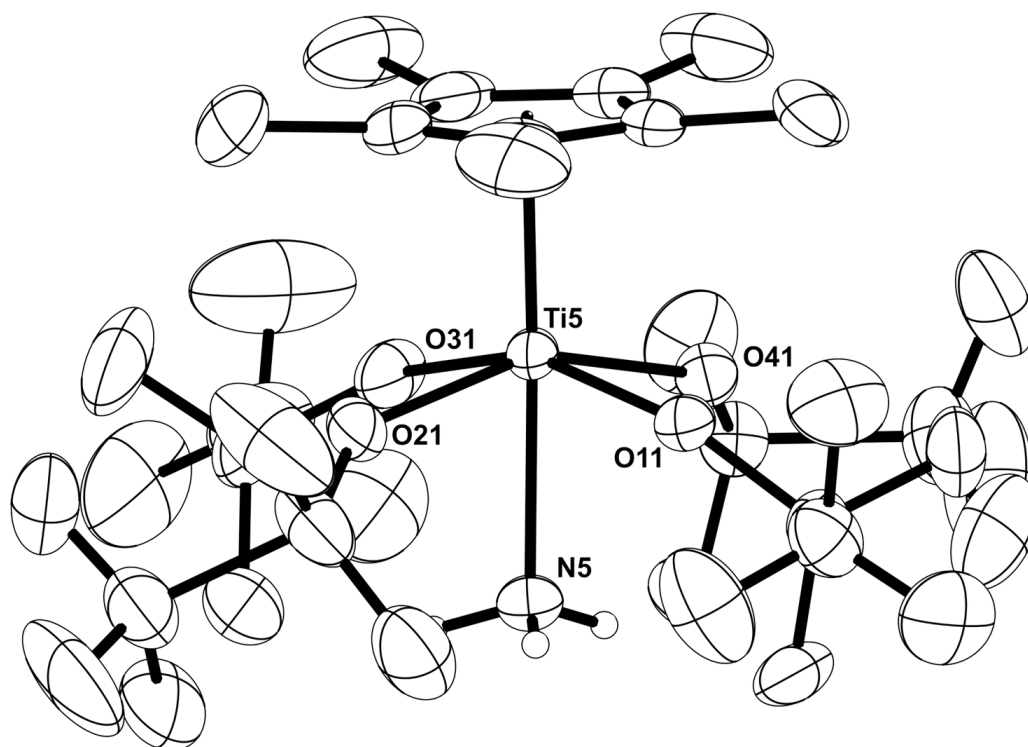


Figura 3.21. Estructura cristalina del anión del complejo **66**.

A la vista de la figura y de los ángulos $\text{Cp}^*_{\text{ct}}\text{-Ti-O}$ de $101.7(5)^\circ$ (valor medio), es evidente que el requerimiento estérico del ligando pentametilciclopentadienilo produce una distorsión del octaedro, y empuja a los grupos triflato, también voluminosos, hacia abajo. La distancia $\text{Ti-Cp}^*_{\text{ct}}$ de 2.128 \AA es claramente más larga que la encontrada en el complejo **62**, donde era 2.044 \AA , lo que puede atribuirse a la presencia e influencia de la molécula de amoníaco. Por un lado existe un efecto electrónico, puesto que el ligando Cp^* no tiene que ceder tanta densidad electrónica hacia el átomo de titanio para compensar la que retiran los grupos triflato. De hecho, esta distancia es similar a la encontrada en $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$ (2.133 \AA),^[190] donde no es necesario que el anillo sea muy dador por la presencia de los tres grupos dimetilamido. Por otro lado, también habría una influencia estérica, puesto que dificulta el alejamiento de los ligandos triflato del anillo Cp^* , lo que se refleja en que los ángulos $\text{Cp}^*_{\text{ct}}\text{-Ti-O}$ se cierran desde los $109(1)^\circ$ en **62** hasta los $101.7(5)^\circ$ en el anión de **66**. Además, la distancia Ti(5)-N(5) de $2.229(3) \text{ \AA}$ es similar a la encontrada en el fragmento Ti-NH_3 ($2.207(4) \text{ \AA}$) del complejo dinuclear **59**.

Por último, las distancias Ti-O toman en esta estructura un valor medio de $2.073(4) \text{ \AA}$, algo más largas que en el derivado mononuclear **62** pero de nuevo en el rango habitual para distancias Ti-O presentes en complejos con grupos triflato terminales.^[172b]

CAPÍTULO 4

Parte experimental



4.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO

Todas las experiencias y preparaciones que se describen en esta Memoria han sido realizadas bajo atmósfera inerte de argón tipo U-N45, con cantidades de O₂ y H₂O ≤ 3 ppm, empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. Cuando la sensibilidad de los productos así lo requería, su manipulación y caracterización se llevó a cabo en Caja Seca (MBraun, modelos MB 150-GII y MB 200G) con un contenido de O₂ y H₂O inferior a 1 ppm.^[191]

Los disolventes orgánicos usados en las preparaciones fueron suministrados por SDS y Aldrich (fluorobenceno, piridina) y se purificaron según los métodos descritos en la bibliografía, tal y como se recoge en la tabla 4.1, siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte antes de su utilización.^{[191],[192]}

Tabla 4.1. Disolventes y agentes desecantes empleados.

Disolvente	Desecante
tolueno	Na/K
hexano	Na/K
tetrahidrofurano (THF)	Na/benzofenona
diclorometano	P ₂ O ₅
pentano	Na/K
fluorobenceno (C ₆ H ₅ F)	CaH ₂
piridina (py)	CaH ₂

Los tratamientos térmicos en disolución que requirieron temperaturas superiores a 120 °C se realizaron en un autoclave Roth (modelo III, 300 mL) con una fuente de calor modelo 30S (20-300 °C).

El material de color topacio utilizado cubre longitudes de onda entre 300 y 800 nanómetros.

4.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS

4.2.1. Análisis elemental de C, H, N y S

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en el microanalizador Leco CHNS-932. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte en el interior de una Caja Seca, introduciendo el producto en cápsulas cilíndricas de estaño de dimensiones 7 × 3 mm o 5 × 3 mm que se sellaron por presión. Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen en la descripción de las correspondientes preparaciones.

4.2.2. Espectrometría de masas

Los experimentos de espectrometría de masas se realizaron usando distintos equipos y técnicas de ionización y detección:

- espectrómetro Hewlett-Packard 5988A, utilizando la técnica de Impacto Electrónico (IE) con una energía de ionización de 70 eV y cubriendo un rango de m/z entre 50 y 1000 u.m.a;
- espectrómetro AGILENT 6210 Time-of-Flight LC/MS TOF, utilizando la técnica de ionización de electrospray (ESI) con detector de tiempo de vuelo (TOF) y cubriendo un rango de m/z entre 100 y 11000 u.m.a.;
- espectrómetro TSQ-Quantum CG-QqQ LC-MS (Thermo electron), utilizando la técnica de ionización de electrospray (ESI) con detector de triple cuadrupolo (QqQ) y cubriendo un rango de m/z entre 3 y 3000 u.m.a.

4.2.3. Espectrofotometría infrarroja

Los espectros de IR se han obtenido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-FT Spectrum 2000, registrando la zona comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr bajo atmósfera inerte en una Caja Seca.

4.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se han registrado en los espectrómetros de Varian modelos Unity-300 y Mercury-300 (300 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C y 282 MHz para ^{19}F) y Unity-500 Plus (500 MHz para ^1H y 126 MHz para ^{13}C). Excepto los casos concretos en los que se especifica la temperatura de registro, los espectros fueron realizados a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm respecto al TMS, tomando como referencia interna el resto no deuterado del disolvente para los espectros de ^1H o el propio disolvente deuterado para los espectros de ^{13}C : *benceno- d_6* > 99.6% D, $\delta_{\text{H}} = 7.15$, $\delta_{\text{C}} = 128.0$; *cloroformo- d_1* > 99.8% D, $\delta_{\text{H}} = 7.24$, $\delta_{\text{C}} = 77.0$; *dimetilsulfóxido- d_6* > 99.8% D, $\delta_{\text{H}} = 2.49$, $\delta_{\text{C}} = 39.0$; y *piridina- d_5* > 99.5% D, $\delta_{\text{H}} = 7.19, 7.55, 8.71$, $\delta_{\text{C}} = 123.5, 135.5, 149.9$. En los espectros de ^{19}F se toma como referencia externa el compuesto CFCl_3 al 85%.

Los disolventes deuterados fueron suministrados por la empresa SDS y se detallan a continuación:

- *benceno- d_6* , destilado sobre aleación Na/K.
- *cloroformo- d_1* , secado con CaH_2 y posteriormente destilado.
- *dimetilsulfóxido- d_6* , secado con CaH_2 y posteriormente destilado.
- *piridina- d_5* , secado con CaH_2 y posteriormente destilado.

Para los estudios de RMN- ^1H a baja temperatura se ha utilizado *diclorometano- d_2* (> 99.6% D, $\delta_{\text{H}} = 5.32$) secado sobre tamiz molecular activado (4 Å); y *tolueno- d_8* (> 99.5% D $\delta_{\text{H}} = 2.03, 6.98, 7.00, 7.09$) destilado sobre aleación Na/K. Todos los disolventes se mantuvieron y utilizaron bajo atmósfera inerte.

La determinación de la susceptibilidad magnética de los derivados **42** - **50** se realizó mediante el método de Evans,^[128] que se basa en medir el desplazamiento químico en la señal de RMN- ^1H que sufre una sustancia de referencia debido a la presencia de un compuesto paramagnético en el medio. A modo de ejemplo, se detalla

el procedimiento y los cálculos necesarios para su estimación en el caso concreto del complejo **42**, página 240.

4.2.5. Difracción de rayos-X

Los datos de difracción de rayos-X para la determinación de todas las estructuras cristalinas se tomaron a 200 K en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD de la Universidad de Alcalá. Las muestras se extrajeron directamente del correspondiente Schlenk o vial, bajo corriente de argón, recubiertas por una capa de un perfluoropoliéter viscoso (Fomblin[®] Y). Con ayuda de un microscopio se seleccionó un monocristal adecuado y, pegado a una fibra de vidrio o montado sobre un *cryoloop*, se dispuso inmediatamente en el difractómetro bajo una corriente de N₂ a baja temperatura.

Los datos cristalográficos correspondientes aparecen recogidos en las tablas 4.2 - 4.7. Las estructuras cristalinas fueron resueltas y estudiadas por el Dr. Adrián Pérez Redondo con la colaboración del Dr. Avelino Martín Alonso en algunas de ellas.

4.2.6. Análisis termogravimétrico

El estudio de estabilidad térmica de los complejos **17**, **18** y **21** mediante análisis termogravimétrico fue realizado por la Dra. Rosa María Rojas, del Instituto de Ciencia de los Materiales del CSIC (Cantoblanco, Madrid). Las muestras (\approx 10 mg de sólido cristalino) se depositaron en una cápsula de platino y se introdujeron en una termobalanza SDT Q600 TA (ATD/TG simultáneo, referencia inerte α -Al₂O₃) acoplada con un sistema de espectrometría de masas de cuadrupolo THERMOSTAR GSD300 T3. Las muestras se calentaron entre 25 y 1000 °C usando corriente de argón (200 sccm, sccm = centímetros cúbicos estándar por minuto) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

4.2.7. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y los análisis por espectroscopía dispersiva de rayos-X (EDX) se consiguieron con la ayuda de José Antonio Pérez Hernández, del CAI de Medicina-Biología de la UAH. Las muestras se depositaron sobre un pin recubierto de un adhesivo de carbón y se observaron en un microscopio Hitachi TM-1000 equipado con SwiftED-TM.

4.3. ESTUDIOS TEÓRICOS

Los estudios teóricos mencionados en la presente Memoria han sido realizados por el Prof. Josep María Poblet y el Dr. Jorge J. Carbó en el Departament de Química Física i Inorgànica e Institut d'Estudis Avançats de la Universidad de Rovira i Virgili. Para ello emplearon cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el programa ADF.^[193]

Tabla 4.2. Datos cristalográficos de los complejos 3, 4, 7, 8, 9 y 14.

Compuesto	3	4	7	8	9	14-0.5C ₆ H ₁₄
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₄₈ Cl ₃ N ₄ ScTi ₃	C ₃₀ H ₄₈ Cl ₃ N ₄ Ti ₃ Y	C ₃₀ H ₄₈ Cl ₃ ErN ₄ Ti ₃	C ₃₀ H ₄₈ Cl ₃ LuN ₄ Ti ₃	C ₃₀ H ₄₇ Cl ₃ N ₄ Ti ₃ Zr	C ₅₇ H ₈₂ N ₄ O ₃ Ti ₃ Y
M	759.73	803.68	882.03	889.74	804.99	1103.88
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Volumen (Å³)	7315(3)	7473(3)	7534(3)	7416(3)	3648(1)	5705(2)
a (Å)	11.175(3)	11.113(2)	11.177(4)	11.118(3)	11.065(3)	12.443(2)
α (°)	90	90	90	90	90	90
b (Å)	17.723(3)	17.964(6)	17.907(2)	17.895(3)	17.559(4)	21.245(2)
β (°)	94.17(4)	94.43(2)	94.39(2)	94.20(2)	93.44(4)	110.97(2)
c (Å)	37.034(11)	37.546(10)	37.753(6)	37.373(5)	18.813(3)	23.112(6)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
Z	8	8	8	8	4	4
Dcalc. (g·cm⁻³)	1.380	1.429	1.555	1.594	1.466	1.285
F (000)	3152	3296	3528	3552	1648	2324
μ (mm⁻¹)	1.053	2.394	3.055	3.503	1.155	1.456
Reflexiones únicas	16798	13103	13606	13041	8322	13088
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	8559	9277	5909	7829	4934	9286
R1	0.074	0.099	0.088	0.069	0.054	0.041
wR2	0.165	0.175	0.194	0.163	0.111	0.106
GOF	1.004	1.176	0.938	1.032	0.990	1.096

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de los complejos 17, 18, 22 y 28.

Compuesto	17·2C ₇ H ₈	18	22·2C ₇ H ₈	28·C ₇ H ₈
Fórmula empírica	C ₇₄ H ₁₀₉ N ₈ Ti ₆ Y	C ₆₀ H ₉₃ LaN ₈ Ti ₆	C ₇₄ H ₁₀₉ LuN ₈ Ti ₆	C ₄₇ H ₆₄ Cl ₂ MgN ₄ Ti ₃ Zr
M	1487.00	1352.73	1573.06	1015.15
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pnmm</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pnmm</i>	<i>P2₁/c</i>
Volumen (Å³)	3793(2)	6509(2)	3781(1)	9366(3)
a (Å)	14.717(1)	27.961(6)	14.654(1)	23.940(5)
α (°)	90	90	90	90
b (Å)	15.433(5)	11.588(1)	15.439(4)	18.507(2)
β (°)	90	106.13(2)	90	97.63(1)
c (Å)	16.701(5)	20.911(5)	16.711(4)	21.328(3)
γ (°)	90	90	90	90
Z	2	4	2	8
Dcalc. (g·cm⁻³)	1.302	1.380	1.382	1.44
F (000)	1560	2792	1624	4208
μ (mm⁻¹)	1.399	1.381	1.938	0.874
Reflexiones únicas	3530	7396	4487	21487
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	2847	4911	2988	11234
R1	0.096	0.056	0.074	0.054
wR2	0.237	0.125	0.193	0.124
GOF	1.115	1.046	1.046	0.993

Tabla 4.4. Datos cristalográficos de los complejos 32, 33, 34, 36 y 39.

Compuesto	32	33-2C ₆ D ₆	34-2C ₇ H ₈	36	39
Fórmula empírica	C ₃₅ H ₅₃ Cl ₂ ErN ₄ Ti ₃	C ₆₂ H ₈₀ Cl ₂ N ₄ Ti ₃ Y ₂	C ₆₄ H ₈₄ Cl ₂ Er ₂ N ₄ Ti ₃	C ₄₆ H ₇₄ Cl ₂ LiN ₄ Si ₂ Ti ₃ Y	C ₈₀ H ₁₁₆ Cl ₆ Mg ₂ N ₈ Ti ₆ Y ₂
M	911.67	1273.72	1458.47	1049.72	1916.17
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁	<i>Pn</i>
Volumen (Å³)	3817(2)	3095.3(14)	6439(2)	5417(1)	4872(1)
a (Å)	11.039(4)	12.205(1)	18.166(4)	11.608(1)	11.434(1)
α (°)	90	89.12(2)	90	90	90
b (Å)	18.155(6)	12.384(4)	14.615(3)	20.420(4)	18.522(4)
β (°)	94.10(2)	75.73(2)	102.40(2)	90	111.67(1)
c (Å)	19.094(6)	21.873(6)	24.832(5)	22.853(2)	24.752(3)
γ (°)	90	75.31(2)	90	90	90
Z	4	2	4	4	1
Dcalc. (g·cm⁻³)	1.587	1.367	1.505	1.287	1.306
F (000)	1836	1316	2928	2192	1976
μ (mm⁻¹)	2.95	2.351	3.057	1.662	1.86
Reflexiones únicas	8766	10651	14776	12370	10992
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	5668	7232	8524	8779	6593
R1	0.062	0.055	0.048	0.053	0.092
wR2	0.148	0.130	0.080	0.093	0.215
GOF	1.058	1.059	0.978	1.019	1.335

Tabla 4.5. Datos cristalográficos de los complejos 41, 45, 46, 48 y 49.

Compuesto	41-C ₅ H ₅ N	45-C ₅ H ₅ N	46-7C ₆ D ₆	48-7C ₆ D ₆	49-C ₆ D ₆
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₆₂ Cl ₂ N ₇ Ti ₃ Y	C ₄₅ H ₆₃ Cl ₂ N ₇ Ti ₃ Y	C ₈₄ H ₁₁₄ Cl ₃ KN ₄ O ₆ Ti ₃ Y	C ₈₄ H ₁₁₃ Cl ₃ KN ₄ O ₆ Ti ₃ Zr	C ₅₄ H ₉₀ Cl ₃ KN ₆ O ₆ Ti ₃ Y
M	1004.53	1005.53	1653.85	1655.10	1297.38
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Trigonal	Trigonal	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -3	<i>P</i> -3	<i>P</i> -1
Volumen (Å³)	4829(2)	4790(5)	4274(2)	4225(1)	3207(1)
a (Å)	17.549(6)	17.574(10)	16.527(4)	16.515(2)	11.046(1)
α (°)	90	90	90	90	82.44(2)
b (Å)	12.173(1)	12.113(5)	16.527(3)	16.515(2)	11.857(2)
β (°)	95.93(2)	94.58(3)	90	90	77.73(2)
c (Å)	22.728(5)	22.576(15)	18.067(4)	17.886(3)	25.280(8)
γ (°)	90	90	120	120	89.48(1)
Z	4	4	2	2	2
Dcalc. (g·cm⁻³)	1.382	1.394	1.285	1.300	1.344
F (000)	2080	2084	1738	1906	1358
μ (mm⁻¹)	1.816	1.831	1.136	0.596	1.494
Reflexiones únicas	11082	10986	6547	6488	14695
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	5587	7610	4243	4244	7653
R1	0.061	0.046	0.082	0.051	0.077
wR2	0.138	0.107	0.223	0.124	0.171
GOF	1.054	1.073	1.069	0.945	1.071

Tabla 4.6. Datos cristalográficos de los complejos **53**, **54**, **58**, **59** y **60**.

Compuesto	53	54	58	59	60-C ₇ H ₈
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₄₉ F ₃ N ₄ O ₃ STi ₃	C ₃₂ H ₅₁ F ₃ N ₄ O ₃ STi ₃	C ₆₄ H ₁₀₀ F ₆ Li ₂ N ₈ O ₆ S ₂ Ti ₆	C ₂₃ H ₃₃ F ₉ N ₂ O ₉ S ₃ Ti ₂	C ₃₉ H ₅₅ F ₆ N ₃ O ₆ S ₂ Ti ₃
M	758.50	772.53	1556.92	844.49	983.68
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/m</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
Volumen (Å³)	3624(1)	3615(1)	3704(1)	3554(1)	4607(1)
a (Å)	11.864(2)	17.020(2)	16.296(1)	10.854(1)	14.502(3)
α (°)	90	90	90	102.12(1)	90
b (Å)	19.143(4)	13.646(1)	19.247(3)	16.371(2)	14.919(3)
β (°)	117.84(1)	115.16(1)	97.98(1)	101.54(1)	108.40(1)
c (Å)	18.043(3)	17.195(2)	11.924(1)	21.636(4)	22.443(1)
γ (°)	90	90	90	102.10(1)	90
Z	4	4	2	4	4
Dcalc. (g·cm⁻³)	1.390	1.420	1.396	1.578	1.418
F (000)	1584	1616	1624	1720	2040
μ (mm⁻¹)	0.754	0.757	0.739	0.720	0.668
Reflexiones únicas	8304	8300	4387	16279	10554
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	5593	4958	3239	9461	6699
R1	0.049	0.061	0.057	0.075	0.062
wR2	0.110	0.155	0.156	0.182	0.154
GOF	1.034	1.066	1.064	1.031	1.034

Tabla 4.7. Datos cristalográficos de los complejos 62 y 64 - 66.

Compuesto	62	64·3C ₆ H ₅ F	65·C ₇ H ₈	66
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₇ F ₁₂ NO ₁₂ S ₄ Ti	C ₅₉ H ₇₆ F ₆ N ₄ O ₃ STi ₄	C ₄₉ H ₇₁ F ₃ N ₄ O ₃ STi ₄	C ₅₄ H ₇₉ F ₁₂ N ₅ O ₁₂ S ₄ Ti ₅
M	853.55	1226.90	1044.76	1585.96
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Volumen (Å³)	3321(1)	6025(1)	5054(1)	6820(2)
a (Å)	10.140(2)	11.101(1)	11.036(1)	20.463(2)
α (°)	90	90	90	90
b (Å)	32.177(2)	19.791(2)	18.351(2)	16.004(3)
β (°)	108.78(1)	107.56(1)	103.13(1)	108.13(1)
c (Å)	10.750(4)	28.765(3)	25.625(3)	21.912(4)
γ (°)	90	90	90	90
Z	4	4	4	4
Dcalc. (g·cm⁻³)	1.707	1.353	1.373	1.545
F (000)	1728	2560	2192	3264
μ (mm⁻¹)	0.631	0.610	0.705	0.774
Reflexiones únicas	7623	13834	11577	15628
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	3208	6944	6148	10144
R1	0.089	0.080	0.084	0.056
wR2	0.213	0.220	0.231	0.122
GOF	0.960	0.986	1.069	1.057

4.4. PRODUCTOS DE PARTIDA

En las tablas 4.8 y 4.9 se recogen los reactivos comerciales utilizados con las compañías que los suministran y los compuestos de partida que se han sintetizado en el laboratorio, junto con las referencias bibliográficas donde se detalla el método de preparación. La purificación de reactivos sólidos mediante secado o sublimación se llevó a cabo por calentamiento en un horno Büchi B-580 (20-300 °C) conectado a una línea de vacío.

Tabla 4.8. Reactivos de partida adquiridos comercialmente.

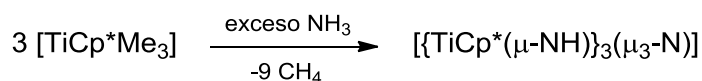
Reactivo	Casa comercial	Observaciones
NH ₃ (g)	Air Liquide (N-47)	99.999% (cilindro con manorreductor)
MCl ₃ (M = Sc, La, Sm, Lu)	Strem	ScCl ₃ 99.99%, LaCl ₃ 99.9%, SmCl ₃ 99.9%, LuCl ₃ 99.9%
MX ₃ (M = Y, La, Er, Sm) (X = Cl, O ₃ SCF ₃)	Aldrich	YCl ₃ 99.99%, Y(OTf) ₃ 98%, La(OTf) ₃ 99.999%, ErCl ₃ 99.9%, Er(OTf) ₃ 98%, Sm(OTf) ₃ 98%
[MN(SiMe ₃) ₂] (M = Li, K)	Aldrich	≥ 95%
[Ti(C ₅ H ₅)]	Aldrich	97%
MCl ₄ (M = Ti, Zr, Hf)	Fluka	TiCl ₄ ≥ 99%, ZrCl ₄ ≥ 98%, HfCl ₄ ≥ 97%
MCl ₅ (M = Nb, Ta)	Aldrich	NbCl ₅ 99%, TaCl ₅ 99.8%
18-corona-6	Aldrich	99%
criptando-222	Acros	98%
AgCl	Aldrich	99.999%
[CoCp ₂]	ABCR	98%
ROSO ₂ CF ₃ (R = H, Me, SiMe ₃)	Aldrich	HOTf ≥ 99%, MeOTf ≥ 98%, Me ₃ SiOTf 99%

Tabla 4.9. Reactivos de partida sintetizados.

Reactivo	Observaciones	Referencia
$[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$ (M = Sc, Y, La, Sm, Er, Lu)	sólidos	[194]
$[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (M = Sc, Y, La, Sm, Eu, Er, Lu)	sólidos sublimados	[195]
$[\text{MCl}_2\text{Cp}(\text{thf})_3]$ (M = Y, Er)	sólidos	[194b,196]
$[\{\text{MClCp}_2\}_2]$ (M = Y, Er)	sólidos sublimados	[194b]
$[\text{MCp}_3]$ (M = Y, La)	sólidos sublimados	[194b]
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	sólido	[197]
$[\text{MCl}_4(\text{thf})_2]$ (M = Zr, Hf)	sólidos cristalinos	[198]
$[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$	sólido	[199]
$[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$	sólido	[190]
$[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$	sólido	[58]
$[\text{MCl}_5(\text{thf})]$ (M = Nb, Ta)	sólidos	[200]
$[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)]$	sólido	[201]
$[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]$	sólido	[202]
$[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}]$	sólido	[203]
$[\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)]$	sólido	[204]
$[\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3]$	sólido cristalino	[205]
$[\text{Li}(\text{OAr})]$ (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	sólido	[206]
$[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)]$	sólido	[201]
$[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]$	sólido	[207]
$[\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$	sólido	[208]
$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	sólido sublimado	[209]

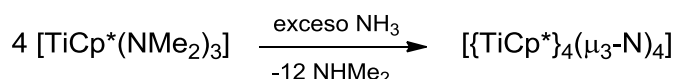
4.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES

4.5.1. Síntesis de $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**).^[24,37]



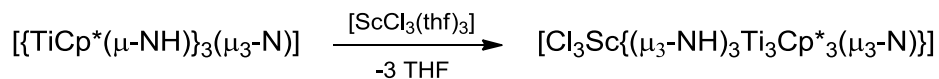
En una ampolla con llave de alto vacío (J. Young) de 150 mL de capacidad que contiene 1.50 g (6.75 mmol) de $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$ disueltos en 50 mL de tolueno, se sustituye la atmósfera de argón por amoníaco a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La disolución, tras alcanzar la temperatura ambiente, se mantiene con agitación 24 horas, y posteriormente se lleva a sequedad. El complejo **1** se obtiene como un sólido de color verde amarillento con un rendimiento del 92% (1.25 g).

4.5.2. Síntesis de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**).^[31]



Una ampolla con llave de alto vacío (J. Young) de 150 mL de capacidad contiene 1.20 g (4.25 mmol) de $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$ disueltos en 40 mL de tolueno. A $-78\text{ }^\circ\text{C}$ se sustituye la atmósfera de argón por amoníaco y la disolución se mantiene sin agitación a $110\text{ }^\circ\text{C}$ en un baño de aceite de silicona durante 24 horas. Pasado ese tiempo se deja enfriar lentamente y después de decantar la disolución sobrenadante se obtienen 0.50 g del complejo **2** como un sólido cristalino verde oscuro (68%).

4.5.3. Síntesis de $[\text{Cl}_3\text{Sc}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**).



En un Schlenk de 100 mL de capacidad se mezclan 0.30 g (0.49 mmol) de **1** y 0.18 g (0.49 mmol) de $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ con 10 mL de tolueno y 5 mL de tetrahidrofurano. La reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas y se obtiene una disolución marrón que tiene sólido naranja en suspensión. El sólido se

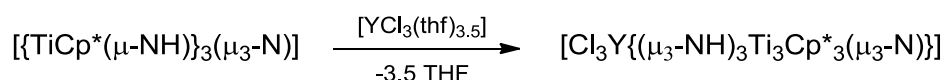
aísala por filtración en placa filtrante y se seca a vacío para dar 0.26 g del aducto **3** (70%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}Cl_3N_4ScTi_3$ (M = 759.65):

Teórico: C 47.43, H 6.37, N 7.38.

Experimental: C 47.21, H 6.00, N 6.97.

4.5.4. Síntesis de $[Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**4**).



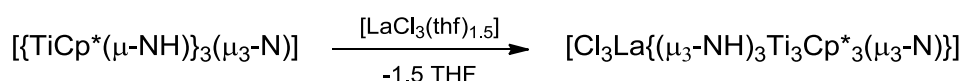
De manera análoga al compuesto anterior, se adicionan a un Schlenk 0.50 g (0.82 mmol) de **1**, 0.34 g (0.76 mmol) de $[YCl_3(thf)_{3.5}]$, 10 mL de tolueno y 5 mL de tetrahidrofurano. Tras un día de reacción con agitación, el sólido resultante se aísla por filtración y se seca a vacío para obtener el derivado **4** como un sólido pulverulento de color amarillo (0.47 g, 77%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}Cl_3N_4Ti_3Y$ (M = 803.63):

Teórico: C 44.84, H 6.02, N 6.97.

Experimental: C 44.99, H 6.04, N 6.29.

4.5.5. Síntesis de $[Cl_3La\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**5**).

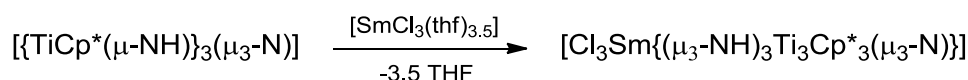


Mediante un tratamiento similar al de las preparaciones anteriores, se hacen reaccionar con agitación magnética durante 24 horas 0.50 g (0.82 mmol) de **1** y 0.28 g (0.78 mmol) de $[LaCl_3(thf)_{1.5}]$ en una mezcla de tolueno (10 mL) y tetrahidrofurano (5 mL). Después de filtrar el sólido para separarlo de la disolución, se aíslan 0.52 g del complejo **5** como un sólido de color amarillo (78%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}Cl_3LaN_4Ti_3$ (M = 853.61):

Teórico: C 42.21, H 5.67, N 6.56.

Experimental: C 41.82, H 5.30, N 6.36.

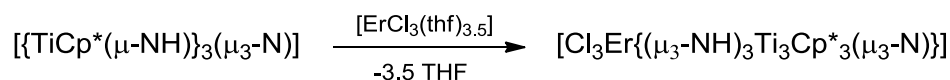
4.5.6. Síntesis de $[\text{Cl}_3\text{Sm}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (6**).**

La reacción de 0.30 g (0.49 mmol) de **1** con 0.25 g (0.49 mmol) de $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_{3.5}]$ mediante un procedimiento similar a los previamente descritos conduce a la obtención del derivado **6** como un sólido pulverulento de color amarillo (0.35 g, 83%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{SmTi}_3$ (M = 865.06):

Teórico: C 41.65, H 5.59, N 6.48.

Experimental: C 41.43, H 5.69, N 6.25.

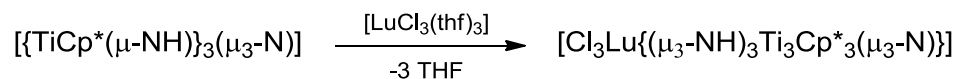
4.5.7. Síntesis de $[\text{Cl}_3\text{Er}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (7**).**

De forma análoga a la síntesis de los aductos previos, se prepara **7** utilizando las siguientes cantidades: 0.50 g (0.82 mmol) de **1**, 0.43 g (0.82 mmol) de $[\text{ErCl}_3(\text{thf})_{3.5}]$ y una mezcla de tolueno (20 mL) y tetrahidrofurano (5 mL). El sólido resultante, de color amarillo anaranjado, se caracteriza como **7** y pesa 0.50 g (69%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{ErN}_4\text{Ti}_3$ (M = 881.99):

Teórico: C 40.85, H 5.48, N 6.35.

Experimental: C 41.08, H 5.36, N 6.04.

4.5.8. Síntesis de $[\text{Cl}_3\text{Lu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (8**).**

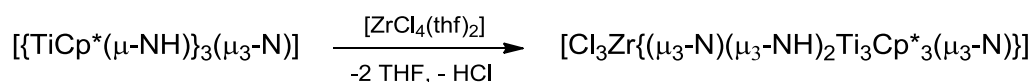
Se hacen reaccionar 0.20 g (0.33 mmol) del producto de partida **1** y 0.17 g (0.33 mmol) de $[\text{LuCl}_3(\text{thf})_3]$ en las mismas condiciones que las preparaciones anteriores, obteniéndose 0.16 g del compuesto **8**, como un sólido pulverulento de color amarillo (55%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}Cl_3LuN_4Ti_3$ (M = 889.66):

Teórico: C 40.50, H 5.44, N 6.30.

Experimental: C 40.52, H 5.25, N 6.31.

4.5.9. Síntesis de $[Cl_3Zr\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3\mu_3-N\}]$ (**9**).



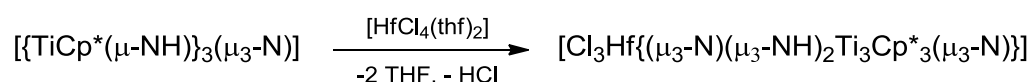
A un Schlenk de 100 mL de capacidad se le adicionan 0.70 g (1.15 mmol) de **1**, 0.43 g (1.15 mmol) de $[ZrCl_4(thf)_2]$, un imán, 10 mL de tolueno y 5 mL de tetrahidrofurano. Después de un día de reacción a temperatura ambiente, precipita un sólido pulverulento de color marrón-verdoso, que se aísla por filtración sobre placa filtrante y tras secarlo a vacío se identifica como el derivado **9** (0.63 g, 68%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{47}Cl_3N_4Ti_3Zr$ (M = 804.91):

Teórico: C 44.77, H 5.88, N 6.96.

Experimental: C 45.39, H 5.50, N 6.91.

4.5.10. Síntesis de $[Cl_3Hf\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3\mu_3-N\}]$ (**10**).

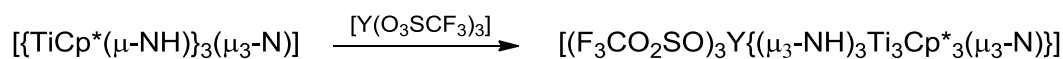


Mediante un procedimiento experimental idéntico al descrito para el compuesto anterior, el tratamiento de 0.30 g (0.82 mmol) de **1** con 0.21 g (0.76 mmol) de $[HfCl_4(thf)_2]$ conduce a la formación de **10** como un sólido pulverulento de color marrón-verdoso (0.19 g, 47%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{47}Cl_3HfN_4Ti_3$ (M = 892.18):

Teórico: C 40.39, H 5.31, N 6.28.

Experimental: C 40.14, H 5.08, N 5.41.

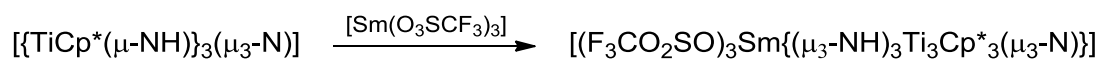
4.5.11. Síntesis de $[(F_3CO_2SO)_3Y\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (11**).**

En un Schlenk de 100 mL de capacidad se introducen 0.30 g (0.49 mmol) de **1**, 0.24 g (0.44 mmol) de $[Y(O_3SCF_3)_3]$ y 30 mL de tolueno, permitiéndoles reaccionar con agitación magnética durante dos días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la suspensión marrón resultante se filtra en placa porosa para aislar el sólido naranja que se caracteriza como el complejo **11** (0.36 g, 72%).

Análisis elemental (%) para $C_{33}H_{48}F_9N_4O_9S_3Ti_3Y$ (M = 1144.45):

Teórico: C 34.63, H 4.23, N 4.90, S 8.41.

Experimental: C 34.85, H 4.72, N 4.85, S 7.95.

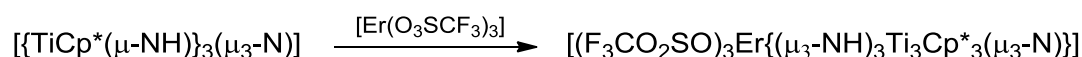
4.5.12. Síntesis de $[(F_3CO_2SO)_3Sm\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (12**).**

Dentro de una ampolla cerrada con llave de teflón (J. Young), se hacen reaccionar 0.30 g (0.49 mmol) de **1** con 0.28 g (0.47 mmol) de $[Sm(O_3SCF_3)_3]$, en 30 mL de tolueno como disolvente. La mezcla se mantiene con agitación durante dos días a una temperatura de 70 °C para dar una suspensión de color marrón. De dicha suspensión se aísla, por filtración en placa filtrante, un sólido naranja que se identifica como el derivado **12** (0.44 g, 77%).

Análisis elemental (%) para $C_{33}H_{48}F_9N_4O_9S_3SmTi_3$ (M = 1205.90):

Teórico: C 32.87, H 4.01, N 4.65, S 7.98.

Experimental: C 31.02, H 3.93, N 4.40, S 7.52.

4.5.13. Síntesis de $[(F_3CO_2SO)_3Er\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (13**).**

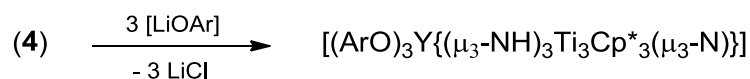
Como en la preparación del aducto **11**, el tratamiento de 0.29 g (0.47 mmol) de $[Er(O_3SCF_3)_3]$ con 0.30 g (0.49 mmol) de **1** en 30 mL de tolueno permite obtener el compuesto **13** como un sólido naranja pulverulento (0.46 g, 81%).

Análisis elemental (%) para $C_{33}H_{48}ErF_9N_4O_9S_3Ti_3$ (M = 1222.80):

Teórico: C 32.41, H 3.96, N 4.58, S 7.87.

Experimental: C 32.21, H 4.14, N 4.34, S 8.29.

4.5.14. Síntesis de $[(ArO)_3Y\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**14**).



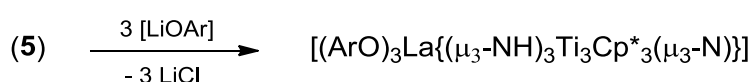
En un matraz Schlenk de 100 mL de capacidad se añaden 0.30 g (0.37 mmol) de $[Cl_3Y\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**4**), 0.14 g (1.12 mmol) de 2,6-dimetilfenóxido de litio y 50 mL de tolueno como disolvente. La mezcla de reacción se mantiene un día a temperatura ambiente con agitación y, transcurrido este tiempo, se elimina por filtración el sólido blanco que queda. La disolución resultante se lleva a sequedad a presión reducida y se obtiene un sólido amarillo que se caracteriza como el aducto **14** (0.37 g, 95%).

Análisis elemental (%) para $C_{54}H_{75}N_4O_3Ti_3Y$ (M = 1060.71):

Teórico: C 61.15, H 7.13, N 5.28.

Experimental: C 61.13, H 6.81, N 5.07.

4.5.15. Síntesis de $[(ArO)_3La\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**15**).

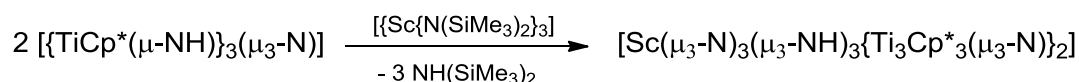


Mediante un tratamiento similar al descrito anteriormente, 0.30 g (0.35 mmol) de $[Cl_3La\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**5**) se hacen reaccionar con 0.14 g (1.05 mmol) de 2,6-dimetilfenóxido de litio en 50 mL de tolueno. Tras el procesamiento de la mezcla de reacción, se obtienen 0.32 g del compuesto **15** como un sólido amarillo (82%).

Análisis elemental (%) para $C_{54}H_{75}LaN_4O_3Ti_3$ (M = 1110.71):

Teórico: C 58.39, H 6.81, N 5.04.

Experimental: C 58.16, H 6.84, N 4.75.

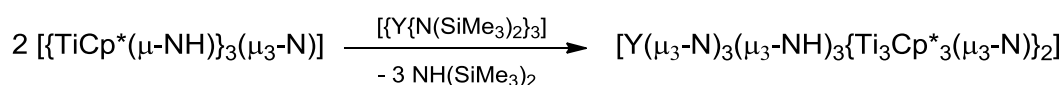
4.5.16. Síntesis de [Sc(μ_3 -N) $_3$ (μ_3 -NH) $_3$ {Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (16).

La reacción de 0.30 g (0.49 mmol) de **1** con 0.13 g (0.25 mmol) de [Sc{N(SiMe₃)₂}]₃ en 15 mL de tolueno como disolvente se lleva a cabo en el interior de una ampolla de 100 mL que se sella a la llama. Este sistema se deja reaccionar a 180 °C sin agitación durante 4 días en un autoclave. Posteriormente, se enfría lentamente hasta temperatura ambiente y cristaliza el complejo **16**·2C₇H₈ como agujas de color granate, que se separan de la disolución por decantación y pesan 0.26 g (72%).

Análisis elemental (%) para C₇₄H₁₀₉N₈ScTi₆ (M = 1442.89):

Teórico: C 61.60, H 7.61, N 7.77.

Experimental: C 61.02, H 7.60, N 7.71.

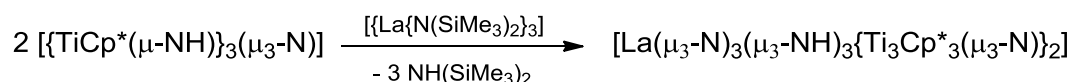
4.5.17. Síntesis de [Y(μ_3 -N) $_3$ (μ_3 -NH) $_3$ {Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (17).

En el interior de una ampolla de 100 mL con llave de alto vacío (J. Young) se colocan 1.00 g (1.64 mmol) de **1**, 0.47 g (0.82 mmol) de [Y{N(SiMe₃)₂}]₃ y 20 mL de tolueno. La mezcla se deja reaccionar a 110 °C en ausencia de agitación durante 7 días. Transcurrido este tiempo, precipitan unos cristales de color rojo oscuro que se aíslan y se caracterizan como el derivado **17**·2C₇H₈ (1.04 g, 85%).

Análisis elemental (%) para C₇₄H₁₀₉N₈Ti₆Y (M = 1486.84):

Teórico: C 59.78, H 7.39, N 7.54.

Experimental: C 59.39, H 7.04, N 7.41.

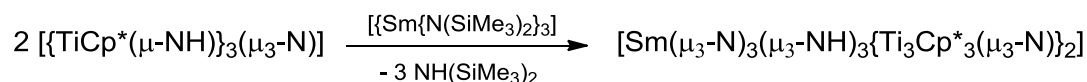
4.5.18. Síntesis de [La(μ_3 -N) $_3$ (μ_3 -NH) $_3$ {Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (18).

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en la preparación anterior, se lleva a cabo la reacción entre 1.00 g (1.64 mmol) del producto de partida **1** y 0.51 g (0.82 mmol) de [La{N(SiMe₃)₂}]₃, en una ampolla cerrada con llave del tipo J. Young, durante una semana a 85 °C sin agitación. Pasado este tiempo, se aíslan microcristales de color naranja correspondientes al compuesto **18** (0.95 g, 86%).

Análisis elemental (%) para C₆₀H₉₃LaN₈Ti₆ (M = 1352.56):

Teórico: C 53.28, H 6.93, N 8.28.

Experimental: C 53.90, H 6.99, N 7.79.

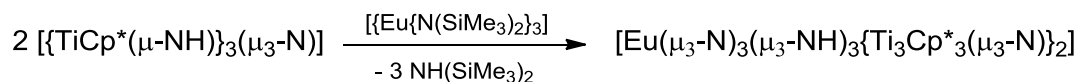
4.5.19. Síntesis de [Sm(μ_3 -N) $_3$ (μ_3 -NH) $_3$ {Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (19).

De manera análoga a las preparaciones anteriores, se hacen reaccionar 0.30 g (0.49 mmol) de **1** con 0.16 g (0.25 mmol) de [Sm{N(SiMe₃)₂}]₃ a una temperatura de 110 °C y durante dos días. Los cristales naranjas resultantes se caracterizan como **19**·C₇H₈ (0.19 g, 53%).

Análisis elemental (%) para C₆₇H₁₀₁N₈SmTi₆ (M = 1456.15):

Teórico: C 55.26, H 6.99, N 7.70.

Experimental: C 55.05, H 6.77, N 7.64.

4.5.20. Síntesis de [Eu(μ_3 -N) $_3$ (μ_3 -NH) $_3$ {Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (20).

Usando unas condiciones como las descritas previamente, 0.15 g (0.25 mmol) de **1** reaccionan, durante 4 días a 100 °C, con 0.078 g (0.12 mmol) de [Eu{N(SiMe₃)₂}]₃

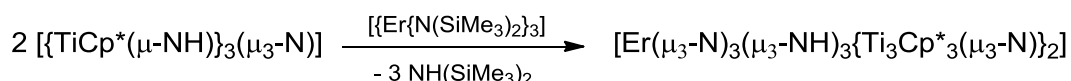
en 20 mL de tolueno. De esta manera, se aíslan 0.082 g del complejo **20** como cristales de color marrón (51%).

Análisis elemental (%) para $C_{60}H_{93}EuN_8Ti_6$ ($M = 1365.62$):

Teórico: C 52.77, H 6.86, N 8.21.

Experimental: C 52.75, H 6.78, N 8.44.

4.5.21. Síntesis de $[Er(\mu_3-N)_3(\mu_3-NH)_3\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**21**).



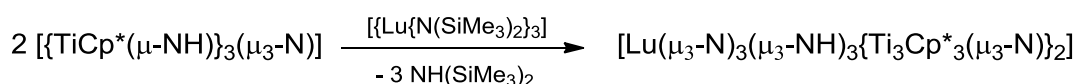
Se introducen en una ampolla 0.30 g (0.49 mmol) de **1**, 0.16 g (0.25 mmol) de $[Er\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ y 20 mL de tolueno. La ampolla se sella a la llama y se calienta a 180 °C en un autoclave durante 24 horas, para posteriormente permitirle que alcance temperatura ambiente durante toda la noche. Así, se obtienen cristales de color marrón que se caracterizan como el derivado $21 \cdot 2C_7H_8$ (0.31 g, 79%).

Análisis elemental (%) para $C_{74}H_{109}ErN_8Ti_6$ ($M = 1565.19$):

Teórico: C 56.79, H 7.02, N 7.16.

Experimental: C 56.41, H 6.49, N 6.88.

4.5.22. Síntesis de $[Lu(\mu_3-N)_3(\mu_3-NH)_3\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**22**).



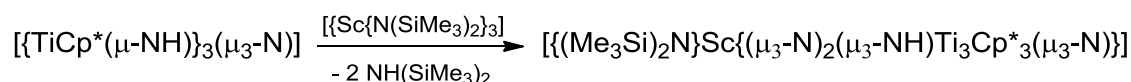
Como en el caso anterior, se hacen reaccionar 0.16 g (0.24 mmol) de $[Lu\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ y 0.30 g (0.49 mmol) de **1** en el interior de una ampolla sellada, a una temperatura de 110 °C durante un día. Tras alcanzar temperatura ambiente, se obtienen 0.27 g de unos cristales de color rojo oscuro que se identifican como $22 \cdot C_7H_8$ (75%).

Análisis elemental (%) para $C_{67}H_{101}LuN_8Ti_6$ ($M = 1480.76$):

Teórico: C 54.35, H 6.87, N 7.57.

Experimental: C 54.91, H 7.15, N 7.10.

4.5.23. Síntesis de $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sc}\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ (**23**).



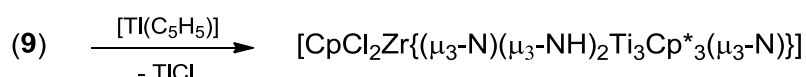
Se adicionan 0.30 g (0.49 mmol) de **1** y 0.26 g (0.49 mmol) de $[\{\text{Sc}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ junto con 30 mL de tolueno a una ampolla de 100 mL y se mantienen durante tres días con agitación a 100 °C en un baño de aceite de silicona. Transcurrido este tiempo, se obtiene una disolución de color rojo oscuro, de la cual se eliminan los componentes volátiles a presión reducida y se aísla **23** como un sólido rojo oscuro (0.35 g, 88%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_5\text{ScSi}_2\text{Ti}_3$ (M = 811.67):

Teórico: C 53.27, H 7.95, N 8.63.

Experimental: C 53.05, H 8.18, N 8.24.

4.5.24. Síntesis de $[\text{CpCl}_2\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**24**).

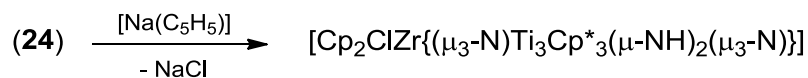


En un matraz Schlenk de 100 mL se introducen 0.30 g (0.37 mmol) de $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**) junto con 0.12 g (0.45 mmol) de $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ y 20 mL de tolueno. La agitación magnética de esta mezcla de reacción produce una disolución de color rojo intenso acompañada de sólido blanco. El sólido se separa gracias a una placa filtrante y los componentes volátiles de la disolución se eliminan a presión reducida. Así, se obtienen 0.28 g de un sólido de color rojo intenso correspondiente al compuesto $\mathbf{24} \cdot 1/2\text{C}_7\text{H}_8$ (85%).

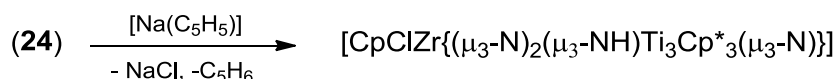
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{38.5}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ti}_3\text{Zr}$ (M = 880.62):

Teórico: C 52.51, H 6.41, N 6.36.

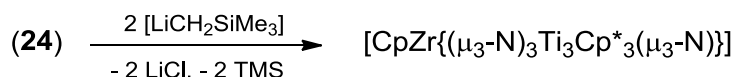
Experimental: C 52.28, H 6.03, N 6.37.

4.5.25. [Cp₂ClZr{(μ₃-N)Ti₃Cp*₃(μ-NH)₂(μ₃-N)}] (25).*Experiencia en tubo de RMN*

En un tubo de RMN de 5 mm se añaden 0.010 g (0.011 mmol) del compuesto [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**), 0.001 g (0.011 mmol) de [Na(C₅H₅)] y 1 mL de benceno deuterado. El curso de la reacción se sigue utilizando espectroscopía de RMN-¹H y después de varios días, la disolución presenta un color naranja oscuro con algo de sólido blanco. El espectro de protón pone de manifiesto la existencia de los complejos **25** (87%) y [CpZr{(μ₃-N)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**27**) (13%).

4.5.26. [CpClZr{(μ₃-N)₂(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (26).*Experiencia en tubo de RMN*

Se hacen reaccionar dentro de un tubo de RMN cerrado con llave Young 0.010 g (0.011 mmol) de [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**) con 0.001 g (0.011 mmol) de [Na(C₅H₅)] en C₆D₆. El progreso de la reacción se monitoriza por RMN-¹H y tras 4 días, la disolución naranja oscuro se separa del sólido blanco por filtración a través de lana de vidrio. Esta disolución se calienta en baño de silicona a 70 °C durante 3 días para dar finalmente una disolución de color rojo oscuro que contiene como componentes principales **26** (80%), [CpZr{(μ₃-N)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**27**) (16%) y C₅H₆.

4.5.27. Síntesis de [CpZr{(μ₃-N)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (27).

En el interior de un Schlenk de 100 mL se hacen reaccionar a temperatura ambiente durante 30 minutos 0.50 g (0.57 mmol) de [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**) con 0.11 g (1.14 mmol) de [LiCH₂SiMe₃] en 20 mL de tolueno. Transcurrido

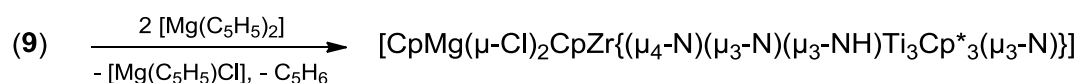
este tiempo, la disolución tiene un color verde y aparece un sólido blanco. El sólido se descarta por filtración y los componentes volátiles de la disolución se eliminan a presión reducida para dar el derivado **27** con un 79% de rendimiento (0.34 g).

Análisis elemental (%) para $C_{35}H_{50}N_4Ti_3Zr$ (M = 761.63):

Teórico: C 55.19, H 6.62, N 7.36.

Experimental: C 52.73, H 6.10, N 7.09.

4.5.28. Síntesis de $[CpMg(\mu-Cl)_2CpZr\{(\mu_4-N)(\mu_3-N)(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**28**).



Se pesan 0.12 g (0.75 mmol) de $[Mg(C_5H_5)_2]$ y 0.30 g (0.37 mmol) del derivado $[Cl_3Zr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**9**) y se colocan en una ampolla de 100 mL junto con 20 mL de tolueno. La mezcla permanece 20 horas en agitación en un baño de aceite de silicona a una temperatura de 60 °C. Pasado ese tiempo, se separa por filtración el sólido blanco que se forma y posteriormente el disolvente se evapora a presión reducida. De esta forma se obtienen 0.31 g de un sólido rojo intenso que se lava con 10 mL de hexano y se identifica como el complejo **28** (89%).

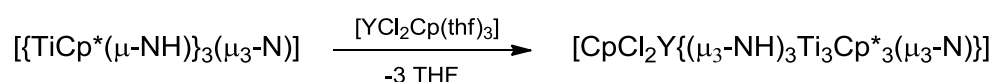
Análisis elemental (%) para $C_{40}H_{56}Cl_2MgN_4Ti_3Zr$ (M = 922.95):

Teórico: C 52.06, H 6.12, N 6.07.

Experimental: C 52.03, H 6.10, N 6.06.

4.5.29. Síntesis de $[CpCl_2Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**29**).

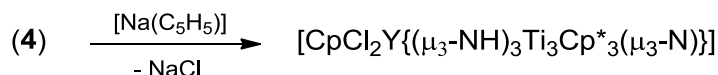
Método A:



Se colocan 0.30 g (0.49 mmol) de **1** junto con 0.22 g (0.49 mmol) de $[YCl_2Cp(thf)_3]$ y una mezcla de tolueno (40 mL) y tetrahidrofurano (10 mL) como disolventes en el interior de un Schlenk de 100 mL. La disolución se mantiene con agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para dar una suspensión marrón,

que se filtra y los componentes volátiles se eliminan a presión reducida. El sólido resultante se lava con 5 mL de tolueno y se seca a vacío. De esta manera se obtiene el complejo **29** como un sólido pulverulento de color naranja (0.12 g, 28%).

Método B:



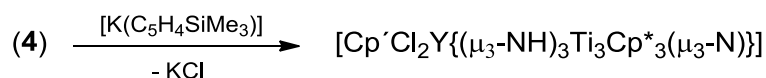
Alternativamente, se pueden hacer reaccionar 0.30 g (0.37 mmol) del aducto $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) con 0.033 g (0.37 mmol) de $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ en 60 mL de tolueno y 15 mL de THF durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de operar de forma similar al método A, se lava el sólido resultante con 20 mL de hexano. Así, tras secar a vacío, se pesan 0.15 g del derivado **29** (48%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ti}_3\text{Y}$ (M = 833.24):

Teórico: C 50.45, H 6.41, N 6.72.

Experimental: C 50.17, H 6.35, N 6.15.

4.5.30. Síntesis de $[\text{Cp}^*\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (30**).**



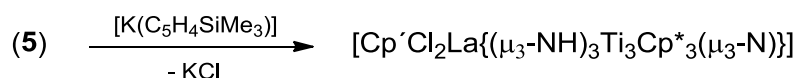
Se mezclan 0.30 g (0.37 mmol) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) con 0.059 g (0.34 mmol) de la sal de potasio $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]$, junto con 20 mL de tolueno y 5 mL de tetrahidrofurano. Se añade un imán y la suspensión se mantiene en agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se filtra para eliminar el sólido blanco formado y el disolvente se evapora a presión reducida. Al final queda un sólido naranja que se lava con 10 mL de hexano y se seca a vacío para dar 0.090 g del complejo **30** (29%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ti}_3\text{SiY}$ (M = 905.43):

Teórico: C 50.41, H 6.79, N 6.19.

Experimental: C 50.36, H 6.90, N 5.94.

4.5.31. Síntesis de [Cp^{*}Cl₂La{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp^{*}₃(μ₃-N)}] (**31**).



Siguiendo la metodología descrita en la síntesis anterior, se mezclan 0.20 g (0.23 mmol) de [Cl₃La{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp^{*}₃(μ₃-N)}] (**5**) y 0.039 g (0.22 mmol) de [K(C₅H₄SiMe₃)] en 20 mL de tolueno y se dejan durante 20 horas con agitación magnética. La reacción conduce a un sólido que se cristaliza en 5 mL de tolueno a -30 °C para obtener cristales amarillos correspondientes al compuesto **31** (0.050 g, 24%).

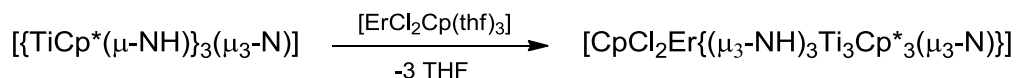
Análisis elemental (%) para C₃₈H₆₁Cl₂LaN₄Ti₃Si (M = 955.43):

Teórico: C 47.77, H 6.43, N 5.86.

Experimental: C 47.58, H 6.36, N 5.79.

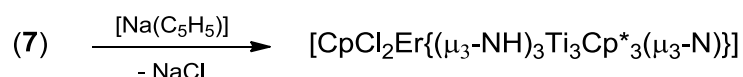
4.5.32. Síntesis de [CpCl₂Er{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp^{*}₃(μ₃-N)}] (**32**).

Método A:



Mediante un procedimiento similar al descrito para **29** por el método A, 0.30 g (0.49 mmol) de **1** reaccionan con 0.18 g (0.35 mmol) de [ErCl₂Cp(thf)₃] en 20 mL de tolueno y 5 mL de tetrahidrofurano durante 3 días. Después de tratar la mezcla de reacción, se obtienen 0.080 g de un sólido naranja correspondiente al aducto **32** (23%).

Método B:



El método es análogo al utilizado en la síntesis del complejo **29**. Así, el tratamiento de 0.30 g (0.34 mmol) de [Cl₃Er{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp^{*}₃(μ₃-N)}] (**7**) con 0.030 g (0.34 mmol) de [Na(C₅H₅)] en una mezcla de 60 mL de tolueno y 15 mL de tetrahidrofurano, produce el derivado **32** como un sólido naranja (0.15 g, 47%).

Análisis elemental (%) para $C_{35}H_{53}Cl_2ErN_4Ti_3$ (M = 911.60):

Teórico: C 46.11, H 5.86, N 6.15.

Experimental: C 46.07, H 5.96, N 6.03.

4.5.33. Síntesis de $[Cp_3Y(\mu-Cl)CpClY\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (33).



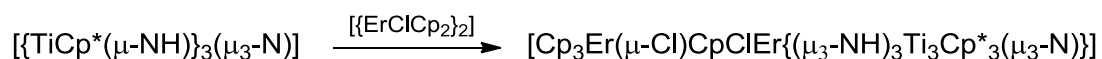
La reacción en un matraz Schlenk de 100 mL entre 0.20 g (0.33 mmol) del producto de partida **1** y 0.17 g (0.33 mmol) de $[YClCp_2]_2$ se lleva a cabo en 15 mL de tolueno con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se forma una disolución naranja con sólido del mismo color que se separa usando una placa filtrante y se seca a vacío para obtener 0.070 g del complejo **33**- C_7H_8 (18%).

Análisis elemental (%) para $C_{57}H_{76}Cl_2N_4Ti_3Y_2$ (M = 1209.56):

Teórico: C 56.60, H 6.33, N 4.63.

Experimental: C 56.67, H 6.34, N 4.36.

4.5.34. Síntesis de $[Cp_3Er(\mu-Cl)CpClEr\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (34).



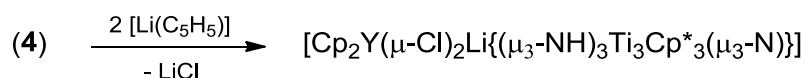
El tratamiento de 0.30 g (0.45 mmol) de $[Er(C_5H_5)_2Cl]_2$ y 0.27 g (0.44 mmol) de **1** durante 24 horas y en las mismas condiciones que la preparación anterior, conduce a un sólido naranja caracterizado como el compuesto **34**- C_7H_8 (0.26 g, 43%).

Análisis elemental (%) para $C_{57}H_{76}Cl_2Er_2N_4Ti_3$ (M = 1366.28):

Teórico: C 50.11, H 5.61, N 4.10.

Experimental: C 49.73, H 5.71, N 4.30.

4.5.35. Síntesis de $[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**35**).



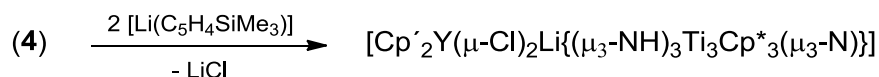
Se pesan 0.20 g (0.25 mmol) del aducto $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) y 0.036 g (0.50 mmol) de $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ y se echan a un matraz Schlenk de 100 mL de capacidad con 25 mL de tolueno. La reacción se deja agitando durante 20 horas a temperatura ambiente y se forma una disolución amarilla con sólido blanco. La mezcla se filtra para eliminar el sólido y el disolvente se elimina a presión reducida. El producto resultante se lava con 20 mL de hexano y se seca a vacío para dar un sólido amarillo que se caracteriza como el complejo **35** (0.18 g, 78%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{Ti}_3\text{Y}$ (M = 905.28):

Teórico: C 53.07, H 6.46, N 6.19.

Experimental: C 52.46, H 6.33, N 5.63.

4.5.36. Síntesis de $[\text{Cp}'_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**36**).

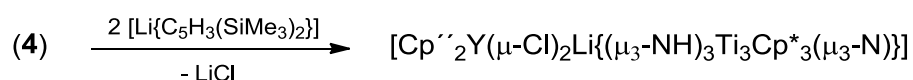


Como en la preparación anterior, se añaden a un Schlenk 0.30 g (0.37 mmol) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**), 0.11 g (0.75 mmol) de $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]$ y tolueno (25 mL). Después de 20 horas de reacción, se elimina el sólido por filtración y posteriormente los componentes volátiles de la disolución a vacío para obtener 0.33 g de un sólido amarillo que se identifica como el derivado **36** (85%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{Y}$ (M = 1049.64):

Teórico: C 52.64, H 7.10, N 5.34.

Experimental: C 52.68, H 7.11, N 5.29.

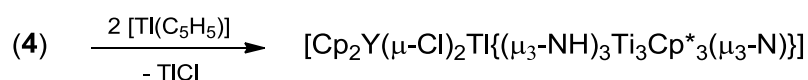
4.5.37. Síntesis de $[\text{Cp}''_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (37).

La síntesis de este complejo es similar a la del derivado **35** y se utilizan 0.20 g (0.25 mmol) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) y 0.10 g (0.50 mmol) de $[\text{Li}\{\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}]$. El compuesto **37** se aísla como un sólido amarillo con un rendimiento del 47% (0.14 g).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{52}\text{H}_{90}\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{Si}_4\text{Ti}_3\text{Y}$ (M = 1194.01):

Teórico: C 52.31, H 7.60, N 4.69.

Experimental: C 52.20, H 7.37, N 3.99.

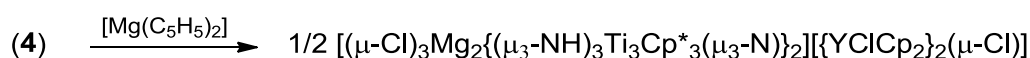
4.5.38. Síntesis de $[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ti}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (38).

En un Schlenk de 100 mL se mezclan 0.20 g (0.75 mmol) de $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, 0.30 g (0.37 mmol) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**), un agitador magnético y 30 mL de tolueno como disolvente. El sistema se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 20 horas para obtener una disolución amarilla con sólido blanco. Se separa el sólido por filtración en placa porosa, el disolvente se elimina a presión reducida y queda un producto amarillo que se lava con 20 mL de hexano. Así se aíslan 0.30 g del derivado **38**, con un 73% de rendimiento.

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ti}_3\text{TiY}$ (M = 1102.72):

Teórico: C 43.57, H 5.30, N 5.08.

Experimental: C 43.70, H 5.36, N 4.44.

4.5.39. Síntesis de $[(\mu\text{-Cl})_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2][\{\text{YCICp}_2\}_2(\mu\text{-Cl})]$ (39).

Para preparar este compuesto, se agita a temperatura ambiente durante 3 minutos una suspensión de 0.20 g (0.25 mmol) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) y

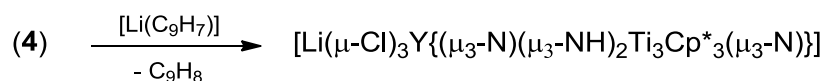
0.038 g (0.25 mmol) de $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ en 15 mL de tolueno. Se forma una disolución naranja con sólido que se elimina por filtración y de la disolución, después de 24 horas a temperatura ambiente, se obtienen cristales amarillos que corresponden al complejo **39**- C_7H_8 (0.12 g, 48%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{87}\text{H}_{124}\text{Cl}_6\text{Mg}_2\text{N}_8\text{Ti}_6\text{Y}_2$ (M = 2008.33):

Teórico: C 52.03, H 6.22, N 5.58.

Experimental: C 51.63, H 6.04, N 5.05.

4.5.40. Síntesis de $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**40**).



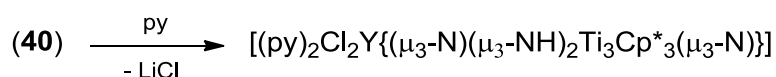
La agitación durante dos días a temperatura ambiente de una suspensión formada por 0.30 g (0.37 mmol) del aducto $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**) y 0.046 g (0.37 mmol) de indenillitio en 30 mL de tolueno conduce a la formación de una disolución de color rojo pálido con sólido rojo en suspensión. Esta mezcla se filtra para separar el sólido, que posteriormente se lava con 10 mL de tolueno. Así, se obtiene un sólido pulverulento de color rojo intenso, que después de secar a vacío pesa 0.19 g y se identifica como el complejo **40** (63%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{LiN}_4\text{Ti}_3\text{Y}$ (M = 809.54):

Teórico: C 44.51, H 5.85, N 6.92.

Experimental: C 43.67, H 6.02, N 6.98.

4.5.41. Síntesis de $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**41**).



Se prepara una disolución de 0.20 g (0.25 mmol) del derivado $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**40**) en 5 mL de piridina. La disolución de color rojo intenso resultante se concentra a la mitad del volumen inicial, se filtra usando lana de vidrio y se mete en la nevera a $-35\text{ }^\circ\text{C}$. De dicha disolución precipita un sólido cristalino de

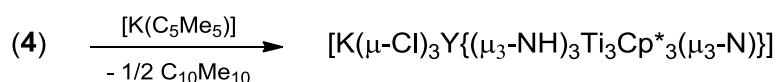
color rojo intenso, que después de secar a vacío pesa 0.11 g y se caracteriza como el complejo **41** (48%).

Análisis elemental (%) para $C_{40}H_{57}Cl_2N_6Ti_3Y$ (M = 925.33):

Teórico: C 51.92, H 6.21, N 9.08.

Experimental: C 51.84, H 5.86, N 8.38.

4.5.42. Síntesis de $[K(\mu\text{-Cl})_3Y\{(\mu_3\text{-NH})_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**42**).



Se carga un matraz Schlenk de 100 mL de color topacio con 0.50 g (0.62 mmol) de $[Cl_3Y\{(\mu_3\text{-NH})_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**), 0.11 g (0.62 mmol) de $[K(C_5Me_5)]$, 20 mL de tolueno y un imán. La mezcla de reacción se mantiene con agitación magnética y ausencia de luz durante 24 horas para obtener una disolución verde oscuro con sólido del mismo color. Dicho sólido se aísla mediante filtración en placa porosa y se seca a vacío para dar el complejo **42** como un sólido pulverulento de color verde botella (0.37 g, 71%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}Cl_3KN_4Ti_3Y$ (M = 842.69):

Teórico: C 42.76, H 5.74, N 6.65.

Experimental: C 43.45, H 5.82, N 6.53.

➤ Determinación del momento magnético efectivo mediante el método de Evans:

En primer lugar, se preparó una disolución con 0.004 g de **42** en 0.9 mL de C_6D_6 y 0.1 mL de ciclohexano, que serviría como señal de referencia. Con esta disolución se llenó un capilar de vidrio de 1.5 mm de diámetro, similar a los que se utilizan para determinar puntos de fusión. A continuación, se introdujeron en un tubo de RMN de 5 mm 0.45 mL de C_6D_6 , 0.05 mL de ciclohexano y el capilar con la disolución preparada y se registró el espectro de protón.

Se determinó que la resonancia correspondiente al ciclohexano se había desplazado 3.6 Hz y con ese dato se procedió al cálculo de la susceptibilidad y el momento magnético haciendo uso de las siguientes fórmulas:

$$\chi_M = \frac{3000 \cdot \Delta\nu}{4\pi \cdot \nu_0 \cdot c}$$

$\Delta\nu$: diferencia de desplazamiento químico en la señal de referencia, en Hz.

ν_0 : frecuencia del espectrómetro en el que se registra el espectro de RMN- 1H , en Hz.

c : concentración de la disolución del compuesto de interés, en mol·L $^{-1}$.

Sustituyendo, obtenemos el valor de la susceptibilidad magnética por mol, χ_M , que en este caso es de $6.03 \cdot 10^{-4}$ emu·mol $^{-1}$. Por otro lado, calculamos las correcciones correspondientes a la contribución diamagnética de los átomos que constituyen el compuesto paramagnético, χ_D , haciendo uso de los valores tabulados.^[128g] Para el complejo **42**, esta corrección vale $-4.69 \cdot 10^{-4}$ emu·mol $^{-1}$. Una vez estimada χ_D , podemos calcular la susceptibilidad paramagnética de la sustancia, χ_P , siguiendo la fórmula:

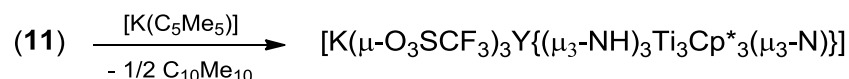
$$\chi_P = \chi_M - \chi_D$$

Finalmente, con el valor de la susceptibilidad paramagnética podemos inferir el momento magnético efectivo, μ_{eff} , en Magnetones de Bohr, de la sustancia de interés, sabiendo que el espectro de protón se registró a temperatura ambiente. Así, llegamos al valor de 1.60 MB para el compuesto **42**.

$$\mu_{eff} = 2.828 \cdot (\chi_P \cdot T)^{\frac{1}{2}}$$

T : Temperatura a la que se ha realizado el experimento, en K.

4.5.43. Síntesis de $[K(\mu-O_3SCF_3)_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**43**).



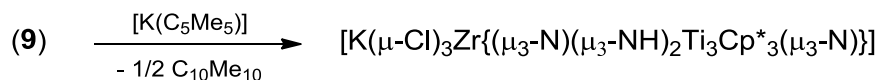
Mediante un procedimiento experimental muy similar al descrito anteriormente, 0.20 g (0.18 mmol) de $[(F_3CO_2SO)_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**11**) reaccionan en ausencia de luz con 0.030 g (0.18 mmol) de $[K(C_5Me_5)]$ en 10 mL de tolueno durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el sólido verde botella resultante se filtra en placa porosa, se seca a vacío y se identifica como el complejo **43** (0.18 g, 86%).

Análisis elemental (%) para $C_{33}H_{48}F_9KN_4O_9S_3Ti_3Y$ ($M = 1183.54$):

Teórico: C 33.49, H 4.09, N 4.73, S 8.13.

Experimental: C 32.61, H 4.00, N 4.33, S 9.42.

4.5.44. Síntesis de $[K(\mu-Cl)_3Zr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**44**).



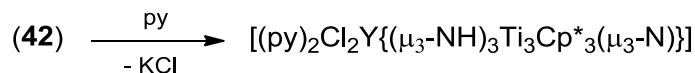
Un Schlenk de color topacio de 100 mL que contiene 0.40 g (0.50 mmol) de $[Cl_3Zr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**9**), 0.087 g (0.50 mmol) de $[K(C_5Me_5)]$, un imán y 20 mL de tolueno se deja 24 horas agitando a temperatura ambiente. Se procede igual que para los compuestos anteriores y se aísla el derivado **44** como un sólido de color verde azulado (0.30 g, 72 %).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{47}Cl_3KN_4Ti_3Zr$ ($M = 844.01$):

Teórico: C 42.69, H 5.61, N 6.64.

Experimental: C 42.06, H 5.75, N 5.99.

4.5.45. Síntesis de $[(py)_2Cl_2Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**45**).



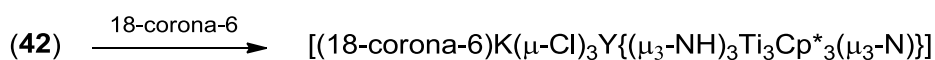
Se prepara una disolución de 0.40 g (0.48 mmol) del derivado $[K(\mu-Cl)_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**42**) en 10 mL de piridina. La disolución de color verde intenso resultante se concentra hasta 5 mL, se filtra a otro Schlenk y se deja a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ en la nevera durante 2 días. De esta manera cristaliza un sólido de color verde intenso, que después de secar a vacío pesa 0.13 g y se caracteriza como el complejo **45** (30%).

Análisis elemental (%) para $C_{40}H_{58}Cl_2N_6Ti_3Y$ ($M = 926.35$):

Teórico: C 51.86, H 6.31, N 9.07.

Experimental: C 52.61, H 6.40, N 9.66.

4.5.46. Síntesis de [(18-corona-6)K(μ -Cl)₃Y{(μ_3 -NH)₃Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (**46**).



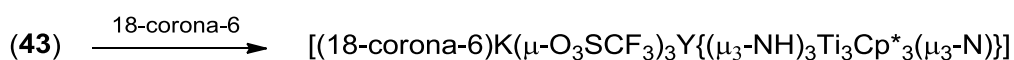
0.30 g (0.36 mmol) de [K(μ -Cl)₃Y{(μ_3 -NH)₃Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (**42**) y 0.094 g (0.36 mmol) de 18-corona-6 permanecen dos días en agitación con 40 mL de tolueno, a una temperatura de 80 °C y en el interior de una ampolla con llave de teflón del tipo J. Young. Transcurrido ese tiempo, el sólido verde en suspensión se elimina por filtración y la disolución se evapora a vacío para dar 0.25 g de un sólido de color verde intenso que corresponde al complejo **46** (63%).

Análisis elemental (%) para C₄₂H₇₂Cl₃KN₄O₆Ti₃Y (M = 1107.02):

Teórico: C 45.57, H 6.56, N 5.06.

Experimental: C 45.36, H 6.78, N 5.44.

4.5.47. Síntesis de [(18-corona-6)K(μ -O₃SCF₃)₃Y{(μ_3 -NH)₃Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (**47**).



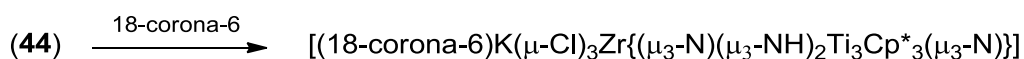
De manera análoga a la síntesis del compuesto anterior, se hacen reaccionar 0.20 g (0.17 mmol) de [K(μ -O₃SCF₃)₃Y{(μ_3 -NH)₃Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (**43**) con 0.045 g (0.17 mmol) de 18-corona-6 en 40 mL de tolueno. Tras filtrar, el sólido de color verde que se obtiene al llevar a sequedad se identifica como **47** (0.17 g, 68%).

Análisis elemental (%) para C₄₅H₇₂F₉KN₄O₁₅S₃Ti₃Y (M = 1447.86):

Teórico: C 37.33, H 5.01, N 3.87, S 6.64.

Experimental: C 37.60, H 4.74, N 3.75, S 6.33.

4.5.48. Síntesis de [(18-corona-6)K(μ -Cl)₃Zr{(μ_3 -N)(μ_3 -NH)₂Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (**48**).



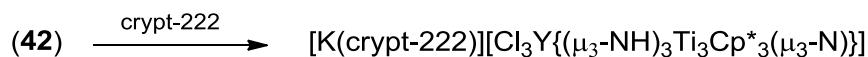
Como en las dos descripciones precedentes, el tratamiento de 0.30 g (0.36 mmol) del compuesto [K(μ -Cl)₃Zr{(μ_3 -N)(μ_3 -NH)₂Ti₃Cp*₃(μ_3 -N)}] (**44**) con 0.094 g (0.36 mmol) de 18-corona-6 en 40 mL de tolueno a 80 °C conduce a la formación del derivado **48** como un sólido de color verde azulado (0.25 g, 63%).

Análisis elemental (%) para $C_{42}H_{71}Cl_3KN_4O_6Ti_3Zr$ ($M = 1108.33$):

Teórico: C 45.52, H 6.46, N 5.06.

Experimental: C 46.04, H 6.81, N 5.28.

4.5.49. Síntesis de $[K(\text{crypt-222})][Cl_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**49**).



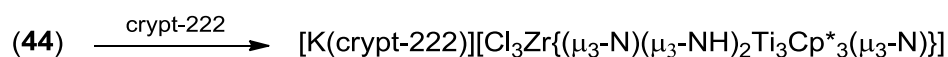
Un Schlenk de 100 mL se carga con 0.20 g (0.24 mmol) de $[K(\mu-Cl)_3Y\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**42**), 0.089 g (0.24 mmol) de criptando-222, 20 mL de tolueno y un agitador magnético. El sistema se mantiene agitando a temperatura ambiente durante un día y se forma una disolución verde con sólido del mismo color en suspensión. El sólido se aísla por filtración en placa porosa y se seca a vacío para dar 0.17 g del complejo **49** como un sólido de color verde botella (59%).

Análisis elemental (%) para $C_{48}H_{84}Cl_3KN_6O_6Ti_3Y$ ($M = 1219.19$):

Teórico: C 47.29, H 6.94, N 6.89.

Experimental: C 47.44, H 7.01, N 6.47.

4.5.50. Síntesis de $[K(\text{crypt-222})][Cl_3Zr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**50**).



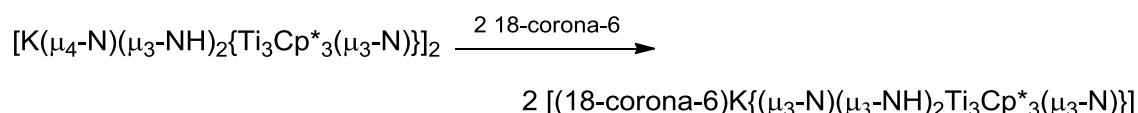
Para la síntesis de este compuesto, se sigue un procedimiento análogo al anterior, utilizando las siguientes cantidades: 0.20 g (0.24 mmol) de $[K(\mu-Cl)_3Zr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**44**), 0.099 g (0.26 mmol) de criptando-222 y 20 mL de tolueno. Así, se obtienen 0.21 g del derivado **50** como un sólido pulverulento de color azul-verdoso (72%).

Análisis elemental (%) para $C_{48}H_{83}Cl_3KN_6O_6Ti_3Zr$ ($M = 1220.50$):

Teórico: C 47.23, H 6.85, N 6.89.

Experimental: C 47.09, H 6.55, N 6.17.

4.5.51. Síntesis de [(18-corona-6)K{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (51).



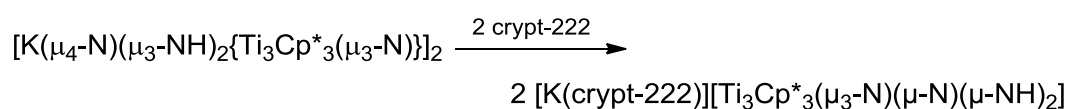
En una ampolla equipada con llave de alto vacío (J. Young) se introducen 0.30 g (0.23 mmol) de $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$, 0.12 g (0.46 mmol) de 18-corona-6 y 40 mL de tolueno como disolvente. La reacción se mantiene con agitación durante dos días a una temperatura de 120 °C y se origina una disolución de color naranja con algo de sólido. Este se elimina mediante filtración y los componentes volátiles de la disolución se evaporan a presión reducida para suministrar un sólido amarillo que pesa 0.35 g y corresponde al complejo **51** (83%).

Análisis elemental (%) para C₄₂H₇₁KN₄O₆Ti₃ (M = 910.74):

Teórico: C 55.39, H 7.86, N 6.15.

Experimental: C 55.18, H 7.80, N 5.70.

4.5.52. Síntesis de [K(crypt-222)][Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-N)(μ-NH)₂] (52).

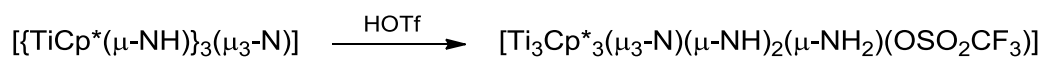


Para sintetizar este compuesto, se adicionan a una ampolla con llave de teflón 0.20 g (0.16 mmol) de $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$, 0.12 g (0.31 mmol) de criptando-222, un núcleo magnético y 40 mL de tolueno. La suspensión así formada se mantiene con agitación durante 2 días a una temperatura de 120 °C. El sólido generado se aísla por filtración en placa porosa y se seca a vacío para dar **52** como un sólido pulverulento amarillo (0.20 g, 63%).

Análisis elemental (%) para C₄₈H₈₃KN₆O₆Ti₃ (M = 1022.92):

Teórico: C 56.36, H 8.18, N 8.22.

Experimental: C 57.19, H 8.18, N 7.86.

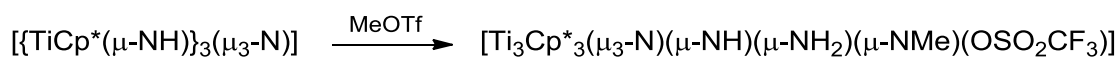
4.5.53. Síntesis de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NH}_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (53**).**

La reacción entre 0.30 g (0.49 mmol) del producto de partida **1** con 0.089 g (0.59 mmol) de HOSO_2CF_3 en 10 mL de tolueno se lleva a cabo en el interior de un Schlenk de 100 mL. Se deja con agitación a temperatura ambiente durante un día y el sólido formado se separa gracias a una placa filtrante y tras secarlo a vacío se obtienen 0.31 g del derivado **53** como un sólido amarillo (84%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{STi}_3$ (M = 758.41):

Teórico: C 49.09, H 6.51, N 7.39, S 4.23.

Experimental: C 49.88, H 6.24, N 7.33, S 4.26.

4.5.54. Síntesis de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (54**).**

Se juntan cuidadosamente en un Schlenk de 100 mL una disolución de 0.50 g (0.82 mmol) de **1** en 5 mL de tolueno con otra disolución de 0.14 g (0.82 mmol) de $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ en 2 mL de tolueno. La disolución generada se deja 24 horas sin agitación a temperatura ambiente y aparece bastante sólido cristalino. Después de decantar la disolución y secar los cristales de color naranja a vacío, se obtienen 0.49 g de **54** (78%).

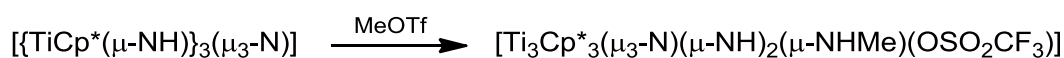
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{STi}_3$ (M = 772.44):

Teórico: C 49.76, H 6.65, N 7.25, S 4.15.

Experimental: C 50.01, H 6.55, N 7.25, S 4.21.

4.5.55. $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NHMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (55**).**

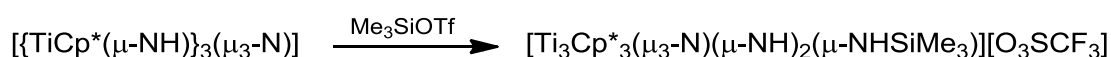
Experiencia en tubo de RMN



Dentro de un tubo de RMN de 5 mm con llave J. Young se colocan 0.015 g (0.025 mmol) de **1**, 0.004 g (0.025 mmol) de $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ y 1 mL de C_6D_6 . Se sigue la

reacción mediante RMN-¹H y se observa que a los 5 minutos, el complejo **55** es el producto principal en la disolución. Paulatinamente va apareciendo su derivado homólogo $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**), que tras 2 horas representa un 25% y después de un día de reacción, es el producto mayoritario en la disolución.

4.5.56. Síntesis de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NHSiMe}_3)][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (**56**).



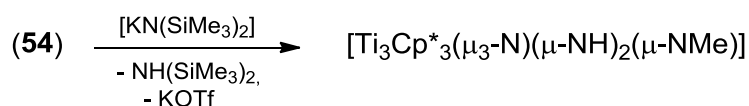
En un matraz Schlenk de 100 mL se añaden 0.50 g (0.82 mmol) de **1**, 0.18 g (0.82 mmol) de $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ y 10 mL de tolueno. La reacción se mantiene con agitación durante 24 horas y el sólido que aparece se separa mediante filtración. Finalmente se obtiene un compuesto pulverulento de color naranja que se identifica como el derivado **56** (0.54 g, 79%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{34}\text{H}_{57}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{SSiTi}_3$ (M = 830.59):

Teórico: C 49.17, H 6.92, N 6.75, S 3.86.

Experimental: C 48.83, H 6.44, N 6.72, S 3.48.

4.5.57. Síntesis de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ (**57**).



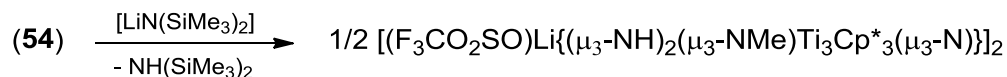
Dentro de una ampolla con llave de alto vacío (J. Young) se introducen 0.70 g (0.91 mmol) de $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**), 0.18 g (0.91 mmol) de $[\text{KN(SiMe}_3)_2]$ y 20 mL de tolueno. La agitación magnética de la suspensión resultante a una temperatura de 50 °C en un baño de aceite de silicona lleva a la formación de una disolución naranja con sólido blanco en suspensión. El sólido se elimina por filtración y los componentes volátiles de la disolución se evaporan a presión reducida para aislar 0.51 g de un sólido naranja que se caracteriza como el compuesto **57** (91%).

Análisis elemental (%) para C₃₁H₅₀N₄Ti₃ (M = 622.36):

Teórico: C 59.83, H 8.10, N 9.00.

Experimental: C 59.77, H 7.94, N 8.65.

4.5.58. Síntesis de [(F₃CO₂SO)Li{(μ₃-NH)₂(μ₃-NMe)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}]₂ (58).



Un Schlenk de 100 mL se carga con 0.20 g (0.26 mmol) de [Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-NH)(μ-NH₂)(μ-NMe)(OSO₂CF₃)] (54), 0.043 g (0.26 mmol) de [LiN(SiMe₃)₂], 25 mL de tolueno y un imán. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas para generar una disolución naranja con sólido amarillo en suspensión. Este sólido se aísla por filtración en placa porosa, se seca a vacío y corresponde al compuesto 58 (0.17 g, 85%).

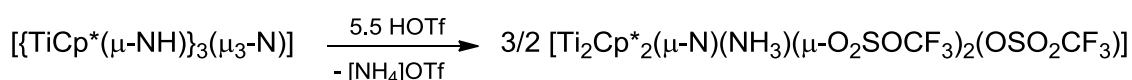
Análisis elemental (%) para C₆₄H₁₀₀F₆Li₂N₈O₆S₂Ti₆ (M = 1556.75):

Teórico: C 49.38, H 6.47, N 7.20, S 4.12.

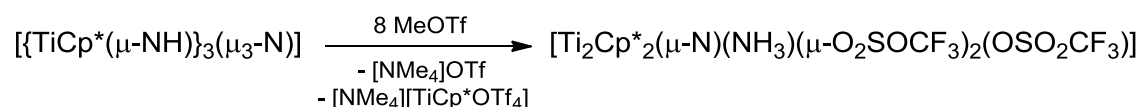
Experimental: C 49.29, H 6.90, N 7.03, S 3.98.

4.5.59. Síntesis de [Ti₂Cp*₂(μ-N)(NH₃)(μ-O₂SO₂CF₃)₂(OSO₂CF₃)] (59).

Método A:



En un matraz Schlenk de 100 mL se adicionan 0.20 g (0.33 mmol) de 1, 0.25 g (1.7 mmol) de HOSO₂CF₃, un agitador magnético y 25 mL de tolueno como disolvente. Después de 2 días a temperatura ambiente con agitación, se obtiene una disolución naranja oscuro y un sólido grisáceo que, una vez separado mediante filtración, se identifica como [NH₄][O₃SCF₃] (0.043 g). La disolución se lleva a sequedad para eliminar el disolvente y quedan 0.34 g de un sólido naranja que posteriormente se caracteriza como el complejo 59 (81%).

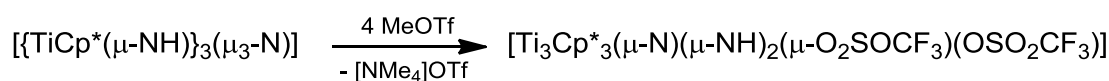
Método B:

Alternativamente, se pueden hacer reaccionar en el interior de una ampolla 0.20 g (0.33 mmol) de **1** con 0.43 g (2.6 mmol) de MeOSO₂CF₃ en 20 mL de tolueno durante 2 días a 100 °C con agitación. Transcurrido este tiempo, queda un sólido violeta que pesa 0.307 g y es una mezcla equimolar de las sales [NMe₄][O₃SCF₃] y [NMe₄][TiCp*(OSO₂CF₃)₄] (**62**). Por otra parte, la disolución después de llevarla a sequedad permite aislar el dímero **59** como un sólido naranja (0.26 g, 93%).

Análisis elemental (%) para C₂₃H₃₃F₉N₂O₉S₃Ti₂ (M = 844.43):

Teórico: C 32.71, H 3.94, N 3.32, S 11.39.

Experimental: C 33.03, H 3.79, N 3.52, S 11.24.

4.5.60. [Ti₃Cp*₃(μ-N)(μ-NH)₂(μ-O₂SOCF₃)(OSO₂CF₃)] (60**).**

Una ampolla de 100 mL, que contiene 0.20 g (0.33 mmol) de **1**, 0.22 g (1.3 mmol) de MeOSO₂CF₃, un imán y 20 mL de tolueno, se introduce en un baño de aceite de silicona a 60 °C durante 16 horas y se origina una disolución de color naranja oscuro con algo de sólido grisáceo. El sólido se separa gracias a una placa filtrante y es caracterizado como [NMe₄][O₃SCF₃] (0.063 g). La disolución se evapora a vacío hasta sequedad y obtenemos 0.28 g de un sólido naranja, correspondiente a una mezcla al 50% de los compuestos **60** y [Ti₂Cp*₂(μ-N)(NH₃)(μ-O₂SOCF₃)₂(OSO₂CF₃)] (**59**), que no pudo resolverse satisfactoriamente.

[NMe₄][O₃SCF₃].^[210]

IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 3047 (d), 2973 (m), 1493 (f), 1420 (d), 1252 (mf), 1229 (mf), 1154 (mf), 1033 (mf), 953 (f), 793 (d), 757 (d), 639 (mf), 573 (m), 519 (m), 459 (d); RMN-¹H (DMSO-d₆, 20 °C): δ 3.08 (s, 12H; NMe₄). RMN-¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 20 °C): δ 120.2 (c,

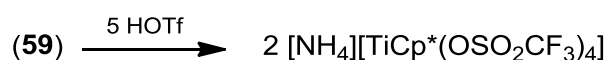
$J^{13\text{C}-^{19}\text{F}} = 320.3 \text{ Hz}$, CF_3), 53.9 (t, $J^{13\text{C}-^{14}\text{N}} = 4.0 \text{ Hz}$, NMe_4). $\text{RMN-}^{19}\text{F}$ (DMSO-d_6 , $20 \text{ }^\circ\text{C}$): δ -81.9. EM-ESI: positivo m/z 74.3 [NMe_4]⁺; negativo m/z 149.0 [O_3SCF_3]⁻.

Análisis elemental (%) para $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$ ($M = 223.21$):

Teórico: C 26.91, H 5.42, N 6.28, S 14.37.

Experimental: C 26.36, H 5.02, N 6.31, S 14.60.

4.5.61. Síntesis de $[\text{NH}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**61**).



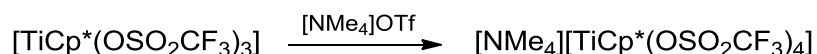
Para preparar este compuesto se utilizan 0.20 g (0.24 mmol) de $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}(\text{CF}_3)_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**), 0.19 g (1.2 mmol) de HOSO_2CF_3 y 30 mL de tolueno. La agitación magnética de esta mezcla durante un día a temperatura ambiente produce una disolución violeta con mucho sólido del mismo color. Este sólido se aísla por filtración en placa porosa y corresponde a la sal de amonio **61** (0.34 g, 89%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{NO}_{12}\text{S}_4\text{Ti}$ ($M = 797.40$):

Teórico: C 21.09, H 2.40, N 1.76, S 16.08.

Experimental: C 20.84, H 2.50, N 1.83, S 16.15.

4.5.62. Síntesis de $[\text{NMe}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**62**).

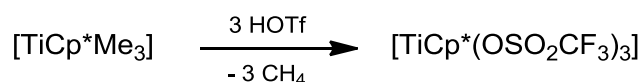


Una suspensión que contiene 0.10 g (0.16 mmol) del derivado mononuclear de titanio $[\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (**63**), 0.035 g (0.16 mmol) de la sal $[\text{NMe}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ y 25 mL de tolueno se mantiene en agitación durante 24 horas y evoluciona a una disolución violeta con un sólido violeta oscuro en suspensión. El sólido se filtra y se seca a vacío para proporcionar un producto que se identifica como el complejo **62** (0.080 g, 57%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{F}_{12}\text{NO}_{12}\text{S}_4\text{Ti}$ ($M = 853.51$):

Teórico: C 25.33, H 3.19, N 1.64, S 15.03.

Experimental: C 24.89, H 3.01, N 2.05, S 15.46.

4.5.63. Síntesis de [TiCp*(OSO₂CF₃)₃] (63).

Se añaden a un Schlenk de 100 mL de capacidad 0.20 g (0.88 mmol) de [TiCp*Me₃], 0.40 g (2.6 mmol) de HOSO₂CF₃ y 40 mL de tolueno. La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y se ve que precipita un sólido violeta, a la vez que la disolución toma el mismo color. Después de aislar el sólido en una placa filtrante, se seca a vacío para dar el compuesto **63** como un sólido violeta pulverulento (0.37 g, 67%).

Análisis elemental (%) para C₁₃H₁₅F₉O₉S₃Ti (M = 630.30):

Teórico: C 24.77, H 2.40, S 15.26.

Experimental: C 24.72, H 2.50, S 15.16.

4.5.64. Síntesis de [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NH)][O₃SCF₃] (64).

Cuando 0.20 g (0.25 mmol) del producto de partida **2**, 0.049 g (0.33 mmol) de HOSO₂CF₃ y 20 mL de tolueno permanecen 24 horas en agitación a temperatura ambiente en un Schlenk de 100 mL, se forma una disolución de color rojo oscuro y un sólido del mismo color. Este se separa de la disolución gracias a una placa filtrante y se seca a vacío para dar **64** como un sólido pulverulento de color rojo oscuro (0.18 g, 78%).

Análisis elemental (%) para C₄₁H₆₁F₃N₄O₃STi₄ (M = 938.48):

Teórico: C 52.47, H 6.55, N 5.97, S 3.42.

Experimental: C 52.38, H 6.72, N 6.07, S 3.62.

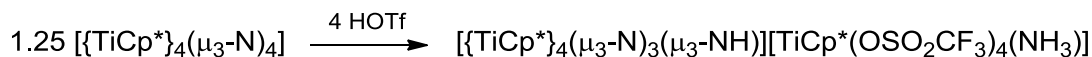
4.5.65. Síntesis de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NMe})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (65**).**

La preparación de este compuesto se lleva a cabo utilizando las siguientes cantidades: 0.20 g (0.25 mmol) de **2**, 0.042 g (0.25 mmol) de $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ y 20 mL de tolueno. La mezcla resultante se calienta a 100 °C en una ampolla cerrada con llave de teflón y sin agitación durante 3 días. Transcurrido este tiempo, se aprecia la formación de unas agujas de color rojo oscuro, que se secan a vacío y corresponden al derivado **65**- C_7H_8 (0.18 g, 69%).

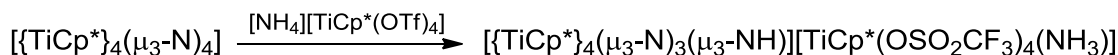
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{STi}_4$ (M = 952.51):

Teórico: C 52.96, H 6.67, N 5.88, S 3.37.

Experimental: C 53.04, H 6.38, N 6.06, S 3.19.

4.5.66. Síntesis de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (66**).****Método A:**

En un Schlenk de 100 mL se adicionan 0.20 g (0.25 mmol) de **2**, 0.16 g (1.07 mmol) de HOSO_2CF_3 , 20 mL de tolueno y un núcleo magnético. Después de un día a temperatura ambiente, se observa la formación de un sólido rojo que se aísla por filtración y se seca a vacío. Así, se aísla el complejo **66** como un sólido pulverulento de color rojo oscuro (0.29 g, 73%).

Método B:

De forma alternativa, se pueden tratar 0.10 g (0.13 mmol) del derivado mononuclear $[\text{NH}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**61**) con 0.10 g (0.13 mmol) de **2** en 25 mL de tolueno. Si se mantiene la mezcla en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente aparece un sólido de color rojo oscuro en suspensión, que tras filtrarlo y secarlo a vacío nos da el complejo **66** con un rendimiento del 80% (0.16 g).

Análisis elemental (%) para $C_{54}H_{79}F_{12}N_5O_{12}S_4Ti_5$ (M = 1585.81):

Teórico: C 40.90, H 5.02, N 4.42, S 8.09.

Experimental: C 40.22, H 4.72, N 4.51, S 7.90.

Conclusiones

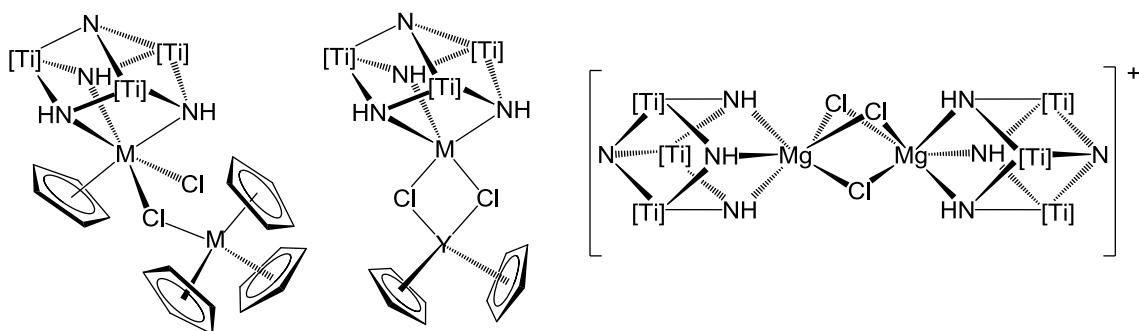
Un análisis global del trabajo de investigación presentado en esta Memoria permite establecer las siguientes conclusiones:

1. El complejo organometálico $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})_3\}(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) es un ligando tridentado capaz de coordinarse, a través de sus grupos imido, a diversos haluros, triflatos y arilóxidos de elementos del grupo 3 y lantánidos para dar compuestos azaheterometalocubanos de fórmula general $[\text{X}_3\text{Ln}(\mathbf{1})]$.

2. La reacción del metaloligando **1** con derivados disililamido de metales del grupo 3 y lantánidos transcurre con la activación sucesiva de enlaces nitrógeno-hidrógeno y eliminación de la amina correspondiente para generar complejos azaheterometalodicubanos de vértice compartido. La pirólisis a 1100 °C del compuesto dicubano de itrio bajo una fuerte corriente de amoníaco permite la eliminación de todos los ligandos pentametilciclopentadienilo y origina un nitruro de itrio y titanio.

3. El tratamiento del complejo **1** con los aductos $[\text{MCl}_4(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) proporciona los tricloroderivados $[\text{Cl}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ mediante la eliminación de cloruro de hidrógeno. El compuesto de circonio reacciona con ciclopentadienuros de elementos representativos y conduce a la sustitución progresiva de los átomos de cloro por ligandos ciclopentadienilo, que pueden eliminarse a través de la activación de enlaces N-H hasta llegar al nitruro molecular de titanio y circonio $[\text{CpZr}\{(\mu_3\text{-N})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$.

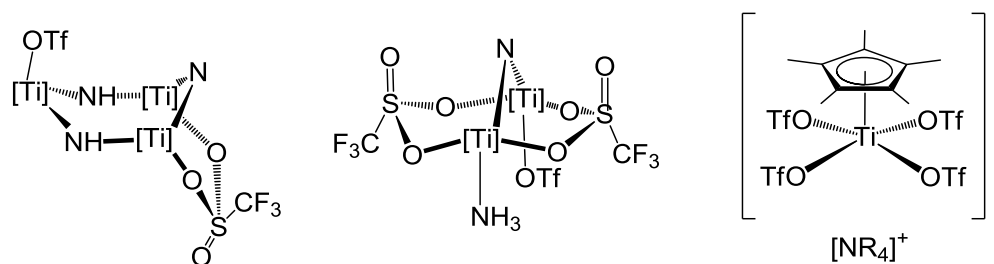
4. El cambio de un átomo de cloro por un ligando ciclopentadienilo en los aductos $[\text{Cl}_3\text{Ln}(\mathbf{1})]$ es viable, pero la excesiva congestión estérica de un segundo grupo ciclopentadienilo provoca la descoordinación del azametalo-ligando y genera complejos con unidades $[\text{MTi}_3\text{N}_4]$ enlazadas mediante uno, dos o tres puentes de cloro a otros fragmentos inorgánicos.



5. El tratamiento de los complejos $[\text{X}_3\text{Ln}(\mathbf{1})]$ y $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ con un equivalente de pentametilciclopentadienuro de potasio conduce a la incorporación de un electrón a dichos sistemas polinucleares que, de acuerdo con estudios teóricos (DFT), se sitúa sobre los átomos de titanio del metaloligando, demostrando así su capacidad para actuar como un ligando redox-activo.

6. La reacción del complejo imido-nitruro $\mathbf{1}$ con un equivalente de agentes electrófilos del tipo ROTf transcurre con la adición selectiva del fragmento R^+ a uno de los ligandos imido puente. El derivado amido resultante de la reacción con metiltriflato puede ser deprotonado mediante el tratamiento con disililamidos alcalinos para dar el compuesto $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})(\mu_3\text{-N})]$, análogo a $\mathbf{1}$ y que también es capaz de actuar como metaloligando.

7. El tratamiento del compuesto **1** con mayores proporciones de estos reactivos electrófilos produce la ruptura progresiva del sistema trinuclear, acompañada de la transformación de los ligandos nitruro e imido iniciales en nuevos grupos nitruro, imido, amido, amino e incluso sales de amonio.



8. El complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) es capaz de reaccionar con ácido triflico y metiltriflato a través de uno de sus grupos nitruro, transformándolo en un ligando imido puente entre tres átomos de titanio. Un aumento en la proporción de ácido triflico provoca la destrucción del sistema cubano, como se pone de manifiesto en la formación de la especie iónica $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$.

MOLECULAR NITRIDES CONTAINING GROUP 3, 4 AND LANTHANIDE METALS

Summary

- Chapter 1: *Introduction*
- Chapter 2 - 4: *Results and methodology*
- *Conclusions*
- *References*

Chapter 1. Introduction

Polynuclear transition-metal nitrido complexes have attracted much attention in the past few decades due to their fascinating structures and interesting bonding properties.^[1-2] While nitrido complexes of the mid-transition metals (groups 6, 7 and 8) in a high oxidation state are usually mononuclear and feature terminal nitrido ligands,^[1,3-4] complexes of the early transition metals (groups 4 and 5) form singular polynuclear structures with μ_n -N nitrido ligands bridging two or more metal centers.^[2,10,19,24-28,36] Species with μ_n -nitrido groups are proposed as intermediates in dinitrogen fixation and activation,^[15-17] and new structural and electronic data on molecular systems may provide insights into those processes.

Interest in the development of polynuclear nitrido complexes is also due to their potential role as building blocks and precursors of metal nitride (MN) materials.^[18] Although the literature precedents are still scarce, Wolczanski and co-workers have demonstrated that the geometry of the nitrido tantalum precursor $[(^t\text{BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ allows access to cubic TaN at 820 °C, instead of the hexagonal phase, which is more thermodynamically stable at that temperature.^[19-20] In this context, molecular heterometallic nitrido compounds with preformed M-N-M' linkages are attractive candidates to serve as precursors of ternary metal nitrides.^[18,21] Although a review of the literature shows several examples of the use of molecular or polymeric precursors in the synthesis of ternary metal nitrides or homogeneous nitride composites,^[18,23] the search reveals also the lack of systematic strategies for the rational construction of aggregates with desired metal compositions.

In the last years, our research group has been intensively investigating the rational synthesis of a family of heterometallic nitrido complexes with cube-type structures, that we generically call azaheterometallocubanes. The synthetic strategy is based on the incorporation of a wide variety of metal derivatives to the incomplete cube-type core of the titanium imido-nitrido complex $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**)^[24,37] (Cp^*

= $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Thus, we have reported the coordination of **1** by the basal NH imido groups to transition or main-group metals to give adducts $[\text{L}_n\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$.^[32,43-51] These adducts can undergo activation of the N-H bonds of the organometallic ligand **1**, with elimination of organic molecules LH, and formation of polynuclear nitrido complexes with single-cube^[37,47,52-55] or double-cube structures.^[32,47,53-55,57-59]

While complex **1** is capable of acting as a Lewis base through the imido groups toward many metal derivatives, the Lewis base behavior of the apical $\mu_3\text{-N}$ nitrido ligand has been only documented with copper and silver MX Lewis acids.^[50] This nitrido ligand is quite chemically unreactive, and only recently we have reported the “apparent” nucleophilic attack of an acetylide $[\text{C}\equiv\text{CR}]^-$ at this site to yield alkynylimido $\mu_3\text{-NCCR}$ ligands.^[139]

In view of these precedents and as a continuation of the work developed in our group in the synthesis and reactivity of new polynuclear nitrido complexes, in this Thesis, we describe the extension of our studies through the incorporation of group 3, 4 and lanthanide elements into the preorganized structure of complex **1** as well as the preliminary results of the reaction of the imido and nitrido ligands of complexes **1** and $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) with electrophiles.

Chapter 2. *Titanium azaheterometallocubanes containing group 3, 4 and lanthanide metals*

2.1. *Synthesis of titanium azaheterometallocubanes with group 3, 4 and lanthanide metals*

Treatment of $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) with one equivalent of group 3 or lanthanide trichloride adducts $[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$ in a 4:1 toluene-tetrahydrofuran mixture at room temperature afforded the precipitation of complexes $[\text{Cl}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (M = Sc (**3**), Y (**4**), La (**5**), Sm (**6**), Er (**7**), Lu (**8**)) as orange or yellow solids. Analogous

reaction of **1** with $[MCl_4(thf)_2]$ ($M = Zr, Hf$) adducts gave complexes $[Cl_3M\{\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($M = Zr$ (**9**), Hf (**10**)) as brown solids *via* HCl generation.

In a similar way, the reaction of **1** with anhydrous yttrium, samarium or erbium trifluoromethanesulfonate derivatives $[M(O_3SCF_3)]$ in toluene afforded the precipitation of the corresponding triflate complexes $[(TfO)_3M\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($M = Y$ (**11**), Sm (**12**), Er (**13**)). Despite many attempts, crystals of the triflate compounds **11** - **13** for an accurate determination of their molecular structure could not be isolated. However, the treatment of yttrium (**4**) or lanthanum (**5**) chloride complexes with three equivalents of lithium 2,6-dimethylphenoxido in toluene gave the analogous aryloxo derivatives $[(ArO)_3M\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($M = Y$ (**14**), La (**15**)), and the solid-state structure of **14** was unambiguously determined.

On the other hand, the reaction of **1** with group 3 or lanthanide bis(trimethylsilyl)amido derivatives $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ in toluene at 85 - 180 °C afforded the corner-shared double-cube nitrido complexes $[M(\mu_3-N)_3(\mu_3-NH)_3\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ ($M = Sc$ (**16**), Y (**17**), La (**18**), Sm (**19**), Eu (**20**), Er (**21**), Lu (**22**)). Compounds **17** - **22** were invariably obtained by treatment of **1** with 0.5 or 1 equivalent of the triamido reagents at different temperatures, but the reaction of **1** with 1 equivalent of $[Sc\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ in toluene at 100 °C afforded the monoamido scandium derivative $[\{(Me_3Si)_2N\}Sc\{\{\mu_3-N\}_2(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**23**), which reacts with an additional equivalent of **1** at 180 °C to give the double-cube complex **16**.

The thermal stabilities in the solid-state of complexes **17**·C₇H₈, **18** and **21**·C₇H₈ were examined under an argon flow by simultaneous TGA and DTA experiments. Compounds **17** and **21** release toluene solvent molecules of crystallization between 120 and 190 °C. The main mass loss takes place in the range 200 - 600 °C, corresponding to fragments derived from the C₅Me₅ ligands, but the amorphous black residue still contained high levels of carbon (e.g. 41.9% in the decomposition of **17**).

In order to improve this result, the pyrolysis of the yttrium compound **17**-C₇H₈ under different atmospheres was investigated in more detail. The experiments in a low flow of argon, H₂/N₂ and NH₃ afforded residues with decreasing carbon levels, but the best result was achieved with a flow of 1350 sccm of ammonia. The ceramic yield (32% of the initial mass) and the carbon and nitrogen contents (0.2% and 18.0% respectively) agree with an efficient removal of the C₅Me₅ groups in the precursor, probably via acid-base reactions with ammonia.

2.2. Reactivity of azaheterometallocubanes with main-group cyclopentadienide derivatives

Treatment of [Cl₃Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**9**) with one equivalent of [Na(C₅H₅)] or [Ti(C₅H₅)] in toluene afforded the complex [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**) as a red solid soluble in organic solvents. Whereas compound **24** does not react with further [Ti(C₅H₅)], alkali metal cyclopentadienides allow access to new combinations. When a second equivalent of [Na(C₅H₅)] is used, derivatives [Cp₂ClZr{(μ₃-N)Ti₃Cp*₃(μ₃-NH)₂(μ₃-N)}] (**25**) and [CpClZr{(μ₃-N)₂(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**26**) could be characterized by ¹H and ¹³C{¹H}-NMR spectroscopy. Unfortunately, these complexes were always unpurified with compound [CpZr{(μ₃-N)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**27**), which was prepared by the reaction of complex **24** with two equivalents of [Li(CH₂SiMe₃)] at room temperature in toluene.

Finally, the reaction of [Cl₃Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**9**) with one equivalent of [Mg(C₅H₅)₂] in toluene at room temperature afforded [CpMg(μ-Cl)₂CpZr{(μ₄-N)(μ₃-N)(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**28**). Compound **28** may be seen as the stabilization of complex **26** by coordination of a [Mg(C₅H₅)Cl] fragment.

On the other hand, treatment of [Cl₃M{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (M = Y (**4**), La (**5**), Er (**7**)) with one equivalent of [Na(C₅H₅)] or [K(C₅H₄SiMe₃)] in a toluene-tetrahydrofuran mixture afforded monocyclopentadienyl complexes [Cp^RCl₂M{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (M = Y, R = H (**29**), SiMe₃ (**30**); M = La, R = SiMe₃ (**31**); M = Er, R = H (**32**)).

Alternatively, compounds **29** and **32** could be obtained by the direct reaction of **1** and the corresponding $[\text{MCl}_2\text{Cp}(\text{thf})_3]$ derivative, with no substantial improvement of the overall yield.

An analogous treatment of **1** with yttrium and erbium dicyclopentadienyl chlorides $[\{\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}\}_2]$ in toluene at room temperature afforded the precipitation of complexes $[\text{Cp}_3\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{CpClM}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Y}$ (**33**), Er (**34**)), which decompose in solution. Reaction of complex **29** with one equivalent of $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ also led to the formation of compound **33**. In contrast to the results obtained with sodium or potassium reagents, treatment of **4** with lithium or thallium cyclopentadienides affords complexes $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^1\text{R}^2)_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{M}'\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M}' = \text{Li}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**35**), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ (**36**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ (**37**); $\text{M}' = \text{Tl}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**38**)), *via* displacement of the $[\text{YClCp}^{\text{R}}_2]$ fragment by the metal chloride generated *in situ*. When $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ is used instead of the monovalent derivatives, the ionic compound $[(\mu\text{-Cl})_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2][\{\text{YClCp}_2\}_2(\mu\text{-Cl})]$ (**39**) is formed.

Finally, the more sterically demanding and basic indenyl lithium, $[\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)]$, reacts with **4** with elimination of indene and affords the precipitation of $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**40**), which upon crystallization in pyridine gives the derivative $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**41**).

2.3. Electron transfer reactions to titanium metallocubanes containing yttrium and zirconium

Treatment of complexes **4**, **9** and **11** with one equivalent of potassium pentamethylcyclopentadienide, $[\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$, in toluene at room temperature in the absence of light, led to compounds $[\text{K}(\mu\text{-X})_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})_n(\mu_3\text{-NH})_{3-n}\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Y}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**42**), OTf (**43**); $\text{M} = \text{Zr}$, $n = 1$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**44**)). These derivatives exhibit far-downfield and very broad resonances in the $^1\text{H-NMR}$ spectra and are paramagnetic, with one unpaired electron, according to magnetic moment measurements by the Evans method. Compound **42** readily dissolves in pyridine to give a green solution

which upon cooling at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ afforded dark green crystals of $[(py)_2Cl_2Y\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]\text{ (45)}$.

Despite many attempts, we could not grow suitable crystals of complexes **42** - **44** for an X-ray crystal determination. To gain insight into their structures, we studied their reactions with macrocyclic polyethers, which are prone to coordinate potassium ions. Treatment of compounds **42** - **44** with one equivalent of 18-crown-6 in toluene at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gave a green solution from which the molecular complexes $[(18\text{-crown-6})K(\mu-X)_3M\{\{\mu_3-N\}_n(\mu_3-NH)_{3-n}Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]\text{ (M = Y, n = 0, X = Cl (46), OTf (47); M = Zr, n = 1, X = Cl (48))}$ could be isolated. In contrast, the reaction of derivatives **42** and **44** with cryptand-222 afforded the precipitation of the ionic compounds $[K(\text{crypt-222})][Cl_3M\{\{\mu_3-N\}_n(\mu_3-NH)_{3-n}Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]\text{ (M = Y, n = 0 (49); M = Zr, n = 1 (50))}$.

DFT calculations performed by the research group of J.-M. Poblet (Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona) have been carried out to establish the electronic structure of complexes **42** - **50**. The computational results show that the additional electron is entirely localized on the titanium atoms of the metalloligand (electron spin density on Ti_3 core is $\approx 1.15\text{ e}$, whereas on the yttrium atom is only $\approx 0.01\text{ e}$).

Finally, reaction of $[K(C_5Me_5)]$ with $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]\text{ (1)}$ in toluene afforded the complex $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$, previously prepared in our group by treatment of **1** with $[KN(SiMe_3)_2]$.^[58-59] Upon addition of macrocyclic polyethers to a suspension of complex $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ in toluene, the new diamagnetic derivatives $[(18\text{-crown-6})K\{\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]\text{ (51)}$ and $[K(\text{crypt-222})][Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)(\mu-N)(\mu-NH)_2]\text{ (52)}$ were obtained.

Chapter 3. Reactivity of titanium polynuclear complexes with electrophiles

3.1. Reactivity of the imido-nitrido complex $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ with electrophiles in a 1:1 ratio

Treatment of the trinuclear complex **1** with one equivalent of triflic acid or methyl triflate in toluene affords compounds $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NH}_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**53**) and $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**) as orange solids. However, if the course of the reaction of **1** with MeOTf is monitored by NMR spectroscopy, the methylamido intermediate $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NHMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**55**) can be characterized. In order to isolate a stable complex with a disposition analogous to that of **55**, the reaction of **1** with one equivalent of trimethylsilyl triflate was performed in toluene at room temperature, affording the ionic compound $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NHSiMe}_3)][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (**56**). Complexes **53** and **54** exhibit a fluxional behavior in solution consisting of proton exchange between amido $\mu\text{-NH}_2$ and imido $\mu\text{-NH}$ groups, assisted by the triflate ligand, as could be inferred from the ^1H -DNMR analysis.

To trap the triflic acid involved in the dynamic rearrangement, addition of one equivalent of $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ to a toluene solution of complex **54** yielded the precipitation of derivative $[(\text{TfO})\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_2(\mu_3\text{-NMe})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ (**58**). This compound undergoes partial dissociation in a chloroform- d_1 solution to give $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})]$ (**57**) and $[\text{LiOTf}]$. The titanium metalloligand **57** was conveniently prepared by the reaction of **54** with $[\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]$ in toluene at 50 °C.

3.2. Reactivity of titanium polynuclear complexes with methyl triflate and triflic acid

The treatment of $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) with 5.5 equivalents of triflic acid in toluene at room temperature gave the dinuclear complex $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}(\text{CF}_3)_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**). Unfortunately, with lower 1:HOTf ratios, we could not identify any intermediate compound in the transformation of **1** into **59**. By contrast, the reaction of **1** with 4 equivalents of methyl triflate in toluene at 60 °C generates an

equimolar mixture of **59** and a complex identified as $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**60**). Due to their similar solubility they could not be separated, but upon addition of 4 additional equivalents of MeOTf the reaction mixture evolves completely to give compound **59**.

Treatment of **59** with 5 equivalents of HOTf in toluene at room temperature afforded the precipitation of complex $[\text{NH}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**61**) as a violet solid. However, the analogous reaction of **59** with MeOTf gave an irresoluble mixture of compounds $[\text{NH}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**61**) and $[\text{NMe}_4][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (**62**) in a 1:3 relation. A pure sample of **62** was prepared by addition of $[\text{NMe}_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ to the previously unknown complex $[\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (**63**).

Finally, the reactivity of the azametallocubane system $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) with electrophiles was also examined. The reaction of **2** with one equivalent of triflic acid or methyl triflate gave the ionic compounds $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NR})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (R = H (**64**), Me (**65**)) as red solids. No reaction was detected with excess of MeOTf, but the treatment of **2** with HOTf in a 5:16 ratio afforded the precipitation of $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (**66**), presumably through total decomposition of **2**.

The experimental procedures for the synthesis of the complexes are described in **Chapter 4**. All manipulations were carried out under argon atmosphere using Schlenk line or glovebox techniques. Solvents were refluxed over an appropriate drying agent and distilled. The starting reagents were purchased commercially or prepared according to published methods.

The structural characterization of the new compounds was performed by IR spectrophotometry, NMR spectroscopy (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and ^{19}F) and microanalysis (C, H, N, S). In addition, complexes **3**, **4**, **7 - 9**, **14**, **17**, **18**, **22**, **28**, **32 - 34**, **36**, **39**, **41**, **45**, **46**, **48**, **49**, **53**, **54**, **58 - 60**, **62** and **64 - 66** were also characterized by X-ray single crystal structure determinations, carried out by Dr. Adrián Pérez Redondo and Dr. Avelino Martín at the Universidad de Alcalá.

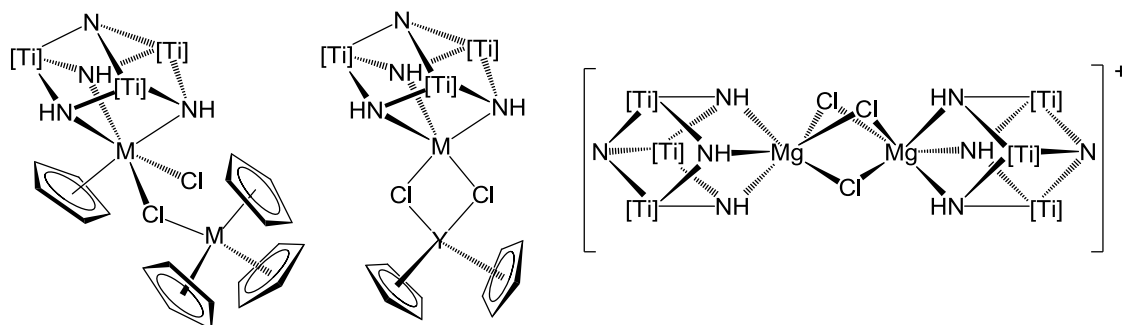
Conclusions

1. The preorganized complex $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})_3\}(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) is capable of acting as a tridentate ligand through the basal NH groups to halide, triflate and aryloxy group 3 and lanthanide derivatives to give azaheterometallocubane compounds with the general formula $[\text{X}_3\text{Ln}(\mathbf{1})]$.

2. Treatment of metalloligand **1** with the disilylamides of group 3 or lanthanide metals proceeds with successive activation of nitrogen-hydrogen bonds and the elimination of the corresponding amine to give corner-shared azaheterometallocubane complexes. Pyrolysis at 1100 °C of the yttrium dicubane derivative under a high ammonia flow leads to the effective elimination of the pentamethylcyclopentadienyl ligands, yielding an yttrium and titanium nitride.

3. The reaction of **1** with the $[\text{MCl}_4(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) adducts gives the trichloroderivatives $[\text{Cl}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ *via* HCl elimination. The zirconium complex reacts with cyclopentadienides of main-group elements, leading to the progressive substitution of the chlorine atoms by cyclopentadienyl ligands, which may be eliminated through N-H bond activation to finally obtain the titanium and zirconium molecular nitride $[\text{CpZr}\{(\mu_3\text{-N})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$.

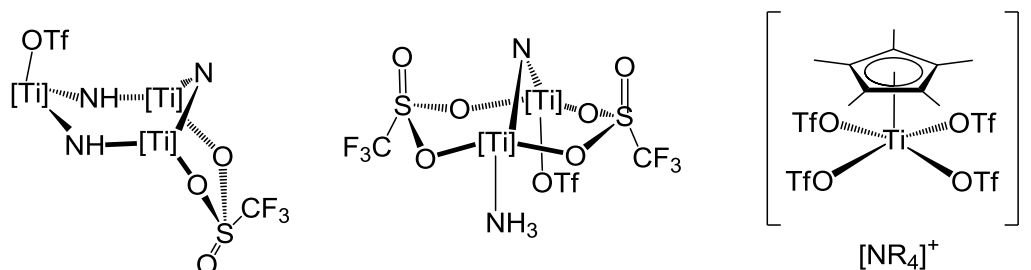
4. The change of a chlorine atom for a cyclopentadienyl ligand in adducts $[\text{Cl}_3\text{Ln}(\mathbf{1})]$ is feasible, but the excessive steric congestion of a second cyclopentadienyl group causes the release of the azametalloligand and yields complexes with a $[\text{MTi}_3\text{N}_4]$ core linked to other inorganic fragments by one, two or even three chlorine bridges.



5. Treatment of the $[X_3Ln(\mathbf{1})]$ or $[Cl_3Zr\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ complexes with one equivalent of potassium pentamethylcyclopentadienide leads to the incorporation of an additional electron to those polynuclear systems that, according to DFT calculations, is localized on the titanium atoms of the metalloligand, demonstrating its ability to act as a redox-active ligand.

6. The reaction of the imido-nitrido complex **1** with one equivalent of the electrophilic reagents ROTf proceeds with the selective addition of a R^+ fragment to one of the imido-bridge ligands. The amido derivative resultant from the reaction with methyl triflate may be deprotonated by treatment with alkaline disilylamides to give the compound $[Ti_3Cp^*_3(\mu-NH)_2(\mu-NMe)(\mu_3-N)]$, analogous to **1**, which is also capable of acting as a metalloligand.

7. Treatment of complex **1** with higher electrophilic reagent proportions leads to the progressive splitting of the trinuclear system with the concomitant transformation of the former nitrido and imido ligands into new nitrido, imido, amido or amino groups and even ammonium salts.



8. Complex $[TiCp^*_4(\mu_3-N)_4]$ (**2**) reacts with these electrophilic agents through one of its nitrido groups, generating a new imido ligand bridging three titanium atoms. A higher ratio of triflic acid causes the decomposition of the cubane system as can be seen by the formation of the ionic species $[TiCp^*_4(\mu_3-N)_3(\mu_3-NH)]^+ [TiCp^*(OSO_2CF_3)_4(NH_3)]^-$.

Bibliografía

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [2] (a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413-426. (b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955-978. (c) K. Dehnicke, F. Weller, J. Strähle, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 125-135.
- [3] R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83-124.
- [4] J. F. Berry, *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 28-66.
- [5] S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8071-8075.
- [6] C. E. Johnson, E. A. Kysor, M. Findlater, J. P. Jasinski, A. S. Metell, J. W. Queen, C. D. Abernethy, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3482-3488.
- [7] B. L. Tran, M. Pink, X. Gao, H. Park, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1458-1459.
- [8] S. Groysman, D. Villagrán, D. E. Freedman, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10242-10244.
- [9] D. J. Mindiola, K. Meyer, J.-P. F. Cherry, T. A. Baker, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 1622-1624.
- [10] M. M. Banaszak Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518-1526.
- [11] (a) A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2007**, *63*, m401-m404. (b) A.-M. Fuller, W. Clegg, R. W. Harrington, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, *Chem. Commun.* **2008**, 5776-5778.
- [12] A.-M. Fuller, D. L. Hughes, G. A. Jones, S. J. Lancaster, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5599-5609.
- [13] B. L. Tran, M. P. Washington, D. A. Henckel, X. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1529-1531.
- [14] (a) R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381-5387. (b) K. A. Lawler, R. Hoffmann, M. M. Banaszak Holl, P. T.

- Wolczanski, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 392-400. (c) J. P. Sarasa, J.-M. Poblet, M. Bénard, *Organometallics* **2000**, 19, 2264-2272.
- [15] (a) S. C. Lee, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, 100, 3595-3600. (b) S. C. Lee, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1135-1157.
- [16] (a) N. Kuganathan, J. C. Green, H.-J. Himmel, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1253-1262. (b) H.-J. Himmel, M. Reiher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6264-6288.
- [17] (a) S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5298-5308. (b) L. P. Spencer, B. A. MacKay, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 17094-17098. (c) M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 127-133.
- [18] S. T. Oyama (Ed.), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blakie Academic & Professional, Londres, **1996**.
- [19] M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7989-7994.
- [20] M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, D. Proserpio, A. Bielecki, D. B. Zax, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2468-2480.
- [21] (a) R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 185-191. (b) R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2733-2752. (c) D. H. Gregory, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 259-270. (d) D. H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 301-345.
- [22] (a) S. Polarz, A. Orlov, A. Hoffmann, M. R. Wagner, C. Rauch, R. Kirste, W. Gehlhoff, Y. Aksu, M. Driess, M. W. E. van der Berg, M. Lehmann, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3889-3897. (b) S. Heitz, J.-D. Epping, Y. Aksu, M. Driess, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4563-4571. (c) S. Heitz, Y. Aksu, C. Merschjann, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3904-3910.
- [23] (a) S. H. Elder, L. H. Doerrer, F. J. DiSalvo, J. B. Parise, D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 928-937. (b) R. T. Paine, J. F. Janik, M. Fan, *Polyhedron* **1994**, 13, 1225-1232. (c) F. Cheng, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Appl.*

- Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 710-716. (d) M. Fan, E. N. Duesler, J. F. Janik, R. T. Paine, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 423-437.
- [24] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 754-755.
- [25] G. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. Hao, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2000**, *19*, 2823-2825.
- [26] M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3854-3858.
- [27] (a) G. Bai, P. Müller, H. W. Roesky, I. Usón, *Organometallics* **2000**, *19*, 4675-4677. (b) G. Bai, H. W. Roesky, P. Müller, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **2002**, *50*, 1-10.
- [28] G. Bai, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1125-1129.
- [29] S. Aguado-Ullate, J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6269-6279.
- [30] C. Yélamos, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1996**.
- [31] P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2185-2186.
- [32] A. Abarca, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3460-3463.
- [33] (a) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1-8. (b) R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 1-71. (c) T. Saito, *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, *44*, 45-91. (d) H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2093-2121.
- [34] (a) A. S. Foust, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7337-7341. (b) G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183. (c) G. Ciani, M. Moret, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 291-296.
- [35] (a) T. Rübenstahl, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1741-1749. (b) A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *35*, 2863-2866.

- [36] C. D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, T. S. Cameron, *Organometallics* **1996**, *15*, 1758-1759.
- [37] A. Abarca, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 642-651.
- [38] (a) N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1363-1368. (b) N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1145-1150. (c) M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4515-4521. (d) M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 763-768. (e) R. D. Köhn, Z. Pan, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2344-2347. (f) R. D. Köhn, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2003**, 2269-2275.
- [39] (a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329-436. (b) S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45-53. (c) M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4607-4616. (d) S. Y. Bylikin, D. A. Robson, N. A. H. Male, L. H. Rees, P. Mountford, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 170-180. (e) C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 3136-3148.
- [40] (a) D. L. Reger, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1-28. (b) C. Pettinari, C. Santini, *Comprehensive Coordination Chemistry II Vol.1*, A. B. P. Lever, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier, **2004**, pp. 159-210. (c) C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525-543. (d) H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.* **2005**, 635-651.
- [41] E. E. Pullen, D. Rabinovich, C. D. Incarvito, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1561-1567.

- [42] (a) L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. J. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 5-32. (b) P. J. Arnold, S. C. Davies, J. R. Dilworth, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. C. Sharpe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 736-746. (c) H. R. Simmonds, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8617-8624.
- [43] A. Abarca, M. Galakhov, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poble, C. Santamaría, J. P. Sarasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 534-537.
- [44] K. Freitag, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poble, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3645-3651.
- [45] M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Organometallics* **2004**, *23*, 1496-1500.
- [46] M. García-Castro, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poble, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1030-1041.
- [47] A. Martín, N. Martínez-Espada, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6901-6911.
- [48] A. Martín, N. Martínez-Espada, M. Mena, C. Yélamos, *Chem. Commun.* **2007**, 2983-2985.
- [49] A. Martín, N. Martínez-Espada, M. Mena, M. E. G. Mosquera, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Chem. Commun.* **2008**, 6561-6563.
- [50] J. J. Carbó, N. Martínez-Espada, M. Mena, M. E. G. Mosquera, J.-M. Poble, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11619-11631.
- [51] N. Martínez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2010**.
- [52] M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Organometallics* **2007**, *26*, 408-416.
- [53] A. Abarca, M. V. Galakhov, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poble, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2337-2346.
- [54] M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7180-7191.

- [55] A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Organometallics* **2002**, *21*, 3308-3310.
- [56] N. Martínez-Espada, M. Mena, M. E. G. Mosquera, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Organometallics* **2010**, *29*, 6732-6738.
- [57] A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5313-5321.
- [58] A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2491-2498.
- [59] M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 647-651.
- [60] A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Dalton Trans.* **2005**, 2116-2119.
- [61] P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 71-83.
- [62] P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1998**, 1007-1008.
- [63] (a) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College, London, **1999**. (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- [64] H. R. Bigmore, S. R. Dubberley, M. Kranenburg, S. C. Lawrence, A. J. Sealey, J. D. Selby, M. A. Zuideveld, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2006**, 436-438.
- [65] (a) S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, *14*, 2627-2629. (b) T. Oshiki, K. Mashima, S.-i. Kawamura, K. Tani, K. Kitaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1735-1748.
- [66] (a) J. M. Boncella, M. L. Cajigal, A. S. Gamble, K. A. Abboud, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2071-2078. (b) A. Schorm, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947-2955.

- [67] W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 131-155.
- [68] B. J. Hellmann, I. Kamps, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6536-6538.
- [69] (a) S. C. Lawrence, B. D. Ward, S. R. Dubberley, C. M. Kozak, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2003**, 2880-2881. (b) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2006**, 62, m314-m316. (c) S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2001**, 637-638. (d) C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2004**, 23, 936-939. (e) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, A. P. Bruins, *Organometallics* **2006**, 25, 3486-3495. (f) S. Bambirra, D. van Leusen, C. G. J. Tazelaar, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2007**, 26, 1014-1023.
- [70] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842-1844.
- [71] (a) I. Santos, N. Marques, *New J. Chem.* **1995**, 19, 551-571. (b) N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2137-2159. (c) P. Mountford, B. D. Ward, *Chem. Commun.* **2003**, 1797-1803.
- [72] K. W. Bagnall, A. C. Tempest, J. Takats, A. P. Masino, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12, 555-557.
- [73] M. V. R. Stainer, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4050-4053.
- [74] C. Apostolidis, J. Rebizant, B. Kanellakopoulos, R. von Ammon, E. Dornberger, J. Müller, B. Powietzka, B. Nuber, *Polyhedron* **1997**, 16, 1057-1068.
- [75] S.-Y. Liu, G. H. Maunder, A. Sella, M. Stevenson, D. A. Tocher, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 76-81.
- [76] (a) W. D. Moffat, M. V. R. Stainer, J. Takats, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 139, 75-78. (b) D. L. Reger, J. A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3923-3929. (c) M. A. J. Moss, C. J. Jones, *Polyhedron* **1989**, 8, 2367-2370. (d) M. A. J. Moss, C. J. Jones, *Polyhedron* **1990**, 9, 697-702. (e) D. L. Reger, S. J. Knox, J. A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 416-419.

- [77] A. C. Hillier, X. Zhang, G. H. Maunder, S. Y. Liu, T. A. Eberspacher, M. V. Metz, R. McDonald, A. Domingos, N. Marques, V. W. Day, A. Sella, J. Takats, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5106-5116.
- [78] G. H. Maunder, A. Sella, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 885-886.
- [79] I. Lopes, B. Monteiro, G. Lin, A. Domingos, N. Marques, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 119-125.
- [80] I. Lopes, G. Y. Lin, A. Domingos, R. McDonald, N. Marques, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8110-8111.
- [81] J. Blackwell, C. Lehr, Y. Sun, W. E. Piers, S. D. Pearce-Batchilder, M. J. Zaworotko, V. G. Young, Jr., *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 702-711.
- [82] (a) D. P. Long, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12453-12454. (b) D. P. Long, A. Chandrasekaran, R. O. Day, P. A. Bianconi, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4476-4487.
- [83] C. Apostolidis, A. Carvalho, A. Domingos, B. Kanellakopoulos, R. Maier, N. Marques, A. Pires de Matos, J. Rebizant, *Polyhedron* **1999**, *18*, 263-272.
- [84] M. Zimmermann, R. Litlabo, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Organometallics* **2009**, *28*, 6646-6649.
- [85] J. Cheng, K. Saliu, G. Y. Kiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4910-4913.
- [86] F. Han, J. Zhang, Y. Han, Z. Zhang, Z. Chen, L. Weng, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1774-1781.
- [87] A. Sella, S. E. Brown, J. W. Steed, D. A. Tocher, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1856-1864.
- [88] S. Vepachedu, R. T. Stibrany, S. Knapp, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 423-426.

- [89] (a) K. Mashima, T. Oshiki, K. Tani, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7114-7116. (b) P. B. Hitchcock, A. G. Hulkes, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2998-3006.
- [90] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5^a Ed., John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [91] M. Mena, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1988**.
- [92] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- [93] A. Abarca, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2002**.
- [94] (a) G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17-33. (b) D. H. Johnston, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1045-1047. (c) W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 100-110.
- [95] C. Hipolito, J. P. Leal, *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 125-131.
- [96] (a) M. García, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2006**. (b) H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 1-12.
- [97] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [98] (a) K. Michiue, R. F. Jordan, *Organometallics* **2004**, *23*, 460-470. (b) R. G. Howe, C. S. Tredget, S. C. Lawrence, S. Subongkoj, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2006**, 223-225. (c) G. R. Giesbrecht, A. Shafir, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2000**, 2135-2136.
- [99] (a) W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4308-4309. (b) W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, S. I. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 141-148.
- [100] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann, C. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, John Wiley & Sons, New York, **1999**, pp. 6-7. (b) E. B. Fleischer, A. E. Gebala, D. R. Swift, P. A. Tasker, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2775-2784. (c) S. El-Kurdi, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3956-3962.

- [101] J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Organometallics* **1993**, *12*, 4286-4288.
- [102] F. Han, J. Zhang, W. Yi, Z. Zhang, J. Yu, L. Weng, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2793-2798.
- [103] A. Pérez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2007**.
- [104] (a) R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1311-1313. (b) J. C. Fitzmaurice, A. Hector, A. T. Rowley, I. P. Parkin, *Polyhedron* **1994**, *13*, 235-240. (c) T. B. Thiede, M. Krasnopolski, A. P. Milanov, T. de los Arcos, A. Ney, H.-W. Becker, D. Rogalla, J. Winter, A. Devi, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1430-1440.
- [105] (a) H. Van der Heijden, P. Pasman, E. J. M. De Boer, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 1459-1467. (b) E. Ihara, M. Tanaka, H. Yasuda, N. Kanehisa, T. Maruo, Y. Kai, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 26-32. (c) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Nöth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, *21*, 4335-4341. (d) H. Schumann, A. Heim, J. Demtschuk, S. H. Muehle, *Organometallics* **2003**, *22*, 118-128.
- [106] (a) C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 991-995. (b) F. R. Mair, R. Snaith, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1. R. B. King (Ed.), John Wiley & Sons, **1994**, pp. 47-49.
- [107] F. G. Bordwell, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6188-6189.
- [108] E. Gallinella, B. Fortunato, P. Mirone, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 345-362.
- [109] (a) I. de Castro, J. de la Mata, M. Gómez, P. Gómez-Sal, P. Royo, J. M. Selas, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1023-1027. (b) A. Castro, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 37-46.
- [110] (a) J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**. (b) H. Friebolin, *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*. Third Revised Edition, Wiley-VCH, **1998**, p. 301.

- [111] gNMR; versión 4; Cherwell Scientific Publishing: Oxford, U.K., 1997.
- [112] H. M. El-Kaderi, A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, *23*, 3488-3495.
- [113] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 989-992.
- [114] C. Dohmeier, D. Loos, C. Robl, H. Schnoeckel, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 5-8.
- [115] C. S. Day, V. W. Day, R. D. Ernst, S. H. Vollmer, *Organometallics* **1982**, *1*, 998-1003.
- [116] W. Lamberts, H. Lueken, B. Hessner, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 155-157.
- [117] D. Pfeiffer, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, M. J. Heeg, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 167-175.
- [118] (a) R. D. Rogers, J. L. Atwood, A. Emad, D. J. Sikora, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 383-392. (b) W. Chen, G. Lin, J. Xia, G. Wei, Y. Zhang, Z. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 75-78.
- [119] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [120] (a) H. Nöth, S. Rojas-Lima, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1895-1906. (b) P. C. Blake, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1436-1438. (c) C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 987-990.
- [121] (a) D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4690-4701. (b) W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1120-1122.
- [122] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986.
- [123] (a) J.-C. Berthet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5586-5589. (b) E. Hevia, J. Z. Chua, P. García-Alvarez, A. R. Kennedy, M. D.

- McCall, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 5294-5299. (c) D. R. Armstrong, W. Clegg, P. García-Alvarez, M. D. McCall, L. Nuttall, A. R. Kennedy, L. Russo, E. Hevia, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4470-4479. (d) N. Pour, Y. Gofer, D. T. Major, D. Aurbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6270-6278.
- [124] S. Sakamoto, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1793-1795.
- [125] H. R. Bigmore, J. Meyer, I. Krummenacher, H. Rügger, E. Clot, P. Mountford, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5918-5934.
- [126] W. J. Evans, D. K. Drummond, J. W. Grate, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3928-3936.
- [127] (a) W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 554-559. (b) A. I. Sizov, T. M. Zvukova, Z. A. Starikova, B. M. Bulychev, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* **2007**, *48*, 130-133.
- [128] (a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005. (b) S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169-173. (c) Z. Szafran, R. M. Pike, M. M. Singh, *Microscale Inorganic Chemistry. A Comprehensive Laboratory Experience*, John Wiley & Sons, **1991**, pp. 56-57. (d) D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39-40. (e) G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. A Laboratory Manual*, 3rd Edition, University Science Books, **1999**, pp. 125-128. (f) S. Berger, S. Braun, *200 and more NMR Experiments*, 3rd Edition, Wiley-VCH, **2004**, pp. 305-307. (g) G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536.
- [129] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1991**, *10*, 3781-3785.
- [130] N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife, D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *18*, 79-87.
- [131] (a) S. Al-Rusaese, A. A. Al-Kahtani, A. A. El-Azhary, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8676-8687. (b) B. Martínez-Haya, P. Hurtado, A. R. Hortal, S. Hamad, J. D. Steill, J. Oomens, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7048-7054.

- [132] V. Varga, R. Gyepes, J. Pinkas, M. Horáček, J. Kubišta, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *19*, 61-65.
- [133] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [134] D. Roitershtein, A. Domingos, L. C. J. Pereira, J. R. Ascenso, N. Marques, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7666-7673.
- [135] J.-S. Li, B. Neumuller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 45-50.
- [136] (a) F. W. Heinemann, M. Gerisch, D. Steinborn, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 462-464. (b) W. Czado, M. Maurer, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1871-1876.
- [137] (a) K. B. Mertes, J.-M. Lehn, *Multidentate Macrocyclic and Macropolycyclic Ligands*, en *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 2, pp. 915-957. (b) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [138] X. López, J. A. Fernández, S. Romo, J. F. Paul, L. Kazansky, J.-M. Pobllet, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1542-1549.
- [139] J. J. Carbó, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, J.-M. Pobllet, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3095-3098.
- [140] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187-235.
- [141] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164-178.
- [142] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275-288.
- [143] Forum Articles dedicado a "Ligandos Redox-Activos": *Inorg. Chem.*, **2011**, *50* (20), 9737-9914.
- [144] Número especial sobre el tema "Dirigiendo la reactividad de complejos organometálicos con ligandos Cooperativos y Redox No Inocentes": *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *3*, 340-580.

- [145] (a) K. P. Butin, E. K. Beloglazkina, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 531-553. (b) W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580-1588. (c) W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356-3358. (d) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270-279. (e) V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228-10234.
- [146] C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9766-9772.
- [147] A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 895-908.
- [148] (a) R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4715-4718. (b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363-375.
- [149] F. Lu, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 467-470.
- [150] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Amido and Imido Metal Complexes*, en *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 2, pp. 161-188.
- [151] (a) W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasowski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91-L93. (b) D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239-482. (c) S. Romo, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J.-M. Poblet, *Dalton Trans.* **2008**, 5166-5172.
- [152] E. D. Hedegård, J. Bendix, S. P. A. Sauer, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *913*, 1-7.
- [153] R. W. Marshman, J. M. Shusta, S. R. Wilson, P. A. Shapley, *Organometallics* **1991**, *10*, 1671-1676.
- [154] C. M. Lutz, S. R. Wilson, P. A. Shapley, *Organometallics* **2005**, *24*, 3350-3353.
- [155] (a) P. A. Shapley, Z. Y. Own, J. C. Huffman, *Organometallics* **1986**, *5*, 1269-1271. (b) N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037-11048. (c) W.-H. Leung, E. Y. Y. Chan, T. C. Y. Lai, W.-T. Wong, *Dalton Trans.* **2000**, 51-

56. (d) A. Walstrom, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 633-636.
- [156] E. L. Sceats, J. S. Figueroa, C. C. Cummins, N. M. Löning, P. Van der Wel, R. G. Griffin, *Polyhedron* **2004**, 23, 2751-2768.
- [157] S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16128-16129.
- [158] F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8778-8781.
- [159] D. Sellmann, M. W. Wemple, W. Donaubauer, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1397-1402.
- [160] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, I. D. Williams, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3000-3005.
- [161] J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2073-2074.
- [162] (a) S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9752-9753. (b) T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1059-1071. (c) A. G. Maestri, K. S. Cherry, J. J. Toboni, S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7459-7460. (d) S. B. Seymore, S. N. Brown, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 462-469. (e) B. K. Bennett, E. Saganic, S. Lovell, W. Kaminsky, A. Samuel, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4127-4134.
- [163] (a) J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 705-707. (b) R. Dantona, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch., B* **1984**, 39, 733-735. (c) S. Ritter, R. Hübener, U. Abram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2047-2048. (d) U. Abram, E. S. Lang, S. Abram, J. Wegmann, J. R. Dilworth, R. Kirmse, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 623-630. (e) L. H. Doerrer, A. J. Graham, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3941-3946. (f) U. Abram, B. Schmidt-Brücken, A. Hagenbach, M. Hecht, R. Kirmse, A. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 838-852.

- [164] (a) J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 828-837. (b) S. Schwarz, E. Niquet, A. Santos Sáez, M. Cots Pascual, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2479-2484. (c) D. Morrogh, M. Galceran Mestres, E. Niquet, C. F. Barboza da Silva, A. Santos Sáez, S. Schwarz, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1113-1118. (d) D. Morrogh, S. Schwarz, C. Maichle-Mösser, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 801-806.
- [165] (a) K. W. Chiu, W.-K. Wong, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1982**, 1, 31-36. (b) K. R. Powell, P. J. Pérez, L. Luan, S. G. Feng, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1994**, 13, 1851-1864.
- [166] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12831-12841.
- [167] Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2006**, 25, 4301-4306.
- [168] (a) L. H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 65-97. (b) E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11248-11249.
- [169] G. Lalic, J. L. Krinsky, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4459-4465.
- [170] P. A. Shapley, J. M. Shusta, J. L. Hunt, *Organometallics* **1996**, 15, 1622-1629.
- [171] E. Lu, Q. Zhou, Y. Li, J. Chu, Y. Chen, X. Leng, J. Sun, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3403-3405.
- [172] (a) M. Schubart, L. O'Dwyer, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3893-3898. (b) S. C. Ngo, P. J. Toscano, J. T. Welch, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3366-3382. (c) M. Kessler, S. Hansen, D. Hollmann, M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg, A. Brückner, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 627-631. (d) M. G. Davidson, A. L. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5151-5159.
- [173] L. Brammer, *Hydrogen Bonds in Inorganic Chemistry. Application to Crystal Design*, en *Perspect. Supramol. Chem.*, John Wiley & Sons, **2003**, Vol. 7.

- [174] (a) F. Männle, H.-H. Limbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 441-442.
(b) H.-H. Limbach, F. Männle, C. Detering, G. S. Denisov, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 69-92.
- [175] (a) K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2209-2211. (b) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbita, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673-2681. (c) D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7801-7802. (d) R. M. Burns, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9514-9520. (e) T. Hayashida, H. Kondo, J.-I. Terasawa, K. Kirchner, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 382-394.
- [176] (a) B. E. Mann, *Non-rigidity in Organometallic Compounds*, en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, W. Geoffrey, F. Gordon, A. Stone, E. W. Abel (Eds.), Pergamon, Oxford, **1982**, Vol. 20, pp. 89-171. (b) J. W. Faller, *Stereochemical Nonrigidity of Organometallic Complexes*, en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King (Ed.), 2nd Edition, John Wiley & Sons, **2005**, Vol. 8, pp. 5270-5303.
- [177] E. F. Caldin, S. Mateo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975**, *71*, 1876-1904.
- [178] G. Scherer, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1230-1239.
- [179] (a) R. A. Sanders, R. Frech, M. A. Khan, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8310-8315. (b) S. W. Lee, W. C. Trogler, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1989**, *45*, 1152-1154. (c) W. Clegg, P. A. O'Neil, CCDB-SAWX AQ, *Private Communication* **2005**. (d) C. P. Rhodes, R. Frech, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2660-2666.
- [180] (a) F. Couty, F. Durrat, G. Evano, J. Marrot, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4214-4223. (b) O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7997-7999.
- [181] R. W. Marshman, P. A. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8369-8378.
- [182] G. A. van Albada, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 151-161.

- [183] H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 102-119.
- [184] A. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, V. A. Dubovitskii, O. V. Nogina, N. S. Kochetkova, *Zh. Strukt. Khim.* **1975**, *16*, 759-764.
- [185] (a) H. Friebolin, *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*. Third Revised Edition, Wiley-VCH, **1998**, pp. 40 y 105. (b) E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*, Springer, Barcelona, **2001**, pp. 207 y 208.
- [186] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 929-930.
- [187] G. B. Nikiforov, I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7415-7419.
- [188] M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1155-1160.
- [189] (a) A. Pevec, *Acta Chim. Slov.* **2003**, *50*, 199-206. (b) J. Lee, Y. Do, Y. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3593-3598.
- [190] A. Martín, M. Mena, P. R. Raithby, R. Serrano, C. Yélamos, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 79-84.
- [191] R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Blackie A&P an Imprint of Chapman & Hall, Londres, **1997**.
- [192] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*. 4^a Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, **2002**.
- [193] (a) ADF 2005.01, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam. (b) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41-51. (c) L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322-328. (d) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84-98. (e) C. Fonseca-Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391-403. (f) T. K. Woo, L. Cavallo, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307-313.

- [194] (a) Los aductos se prepararon mediante disolución de los haluros metálicos correspondientes (MCl_3) en tetrahidrofurano a reflujo durante 1 hora (Er) o 24 horas (Sc, Y, La, Sm, Lu). (b) F. T. Edelman, *Lanthanides and Actinides*, en *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann (Ed.), Georg Thieme Verlag, New York, **1996**, Vol. 6. (c) G. R. Willey, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3385-3393.
- [195] (a) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350. (b) E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580-1584. (c) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- [196] (a) S. Manastyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubeck, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 904-905. (b) X. Zhou, Z. Wu, H. Ma, Z. Xu, X. You, *Polyhedron* **1994**, *13*, 375-378.
- [197] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-126.
- [198] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135-140.
- [199] M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118-1119.
- [200] F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 365-372.
- [201] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.
- [202] (a) P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C29-C30. (b) M. F. Lappert, C. J. Pickett, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 805-813.
- [203] M. F. Lappert, A. Singh, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 168-172.
- [204] (a) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 2*, Springer-Verlag, Berlín, **1990**, pp. 45-47. (b) J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4038-4044.
- [205] C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley, Jr., *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 95-97.
- [206] [LiOAr] fue preparado por reacción de 2,6-dimetilfenol con n-butillitio (Aldrich, 1.6 M en hexano).

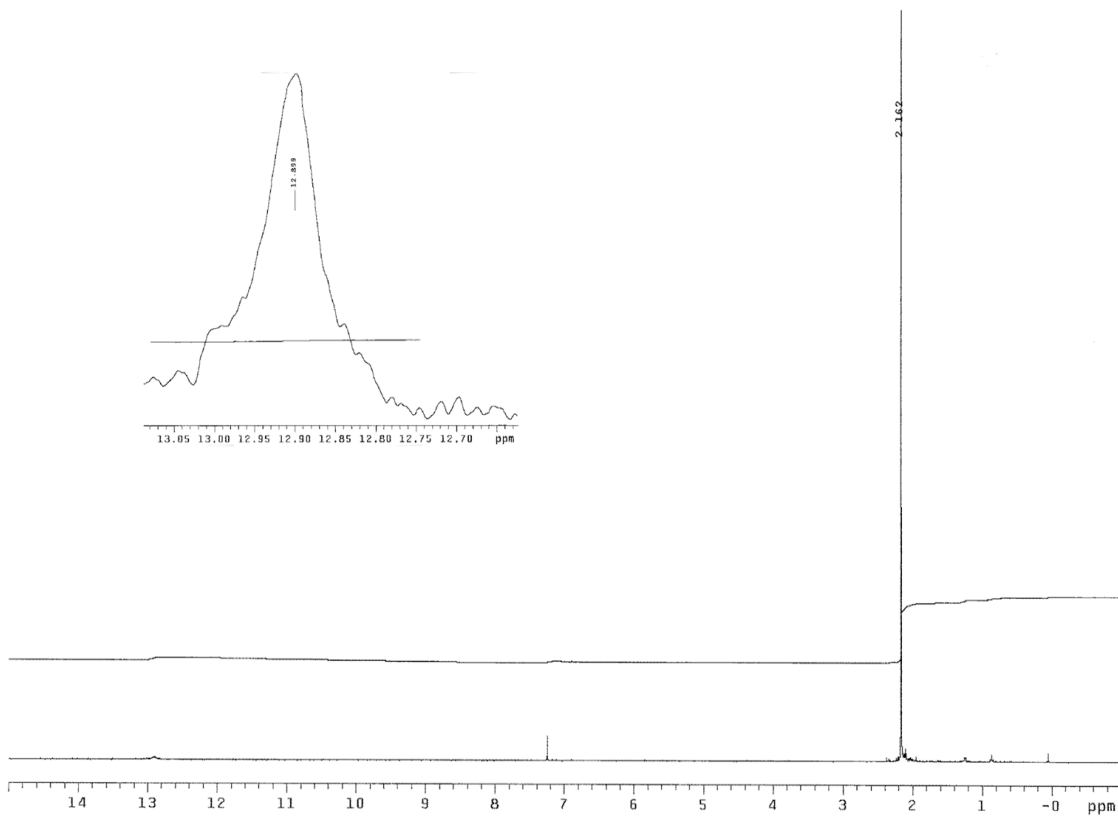
- [207] M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, S. Tian, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 397-408.
- [208] W. A. Herrmann, A. Salzer, *Literature, Laboratory Techniques and Common Starting Materials*, en *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann (Ed.), Georg Thieme Verlag, New York, **1996**, Vol. 1.
- [209] A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 271-283.
- [210] (a) C. S. Chin, D. Chong, B. Lee, H. Jeong, G. Won, Y. Do, Y. J. Park, *Organometallics* **2000**, 19, 638-648. (b) S. Bartoli, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8307-8315.

Apéndice

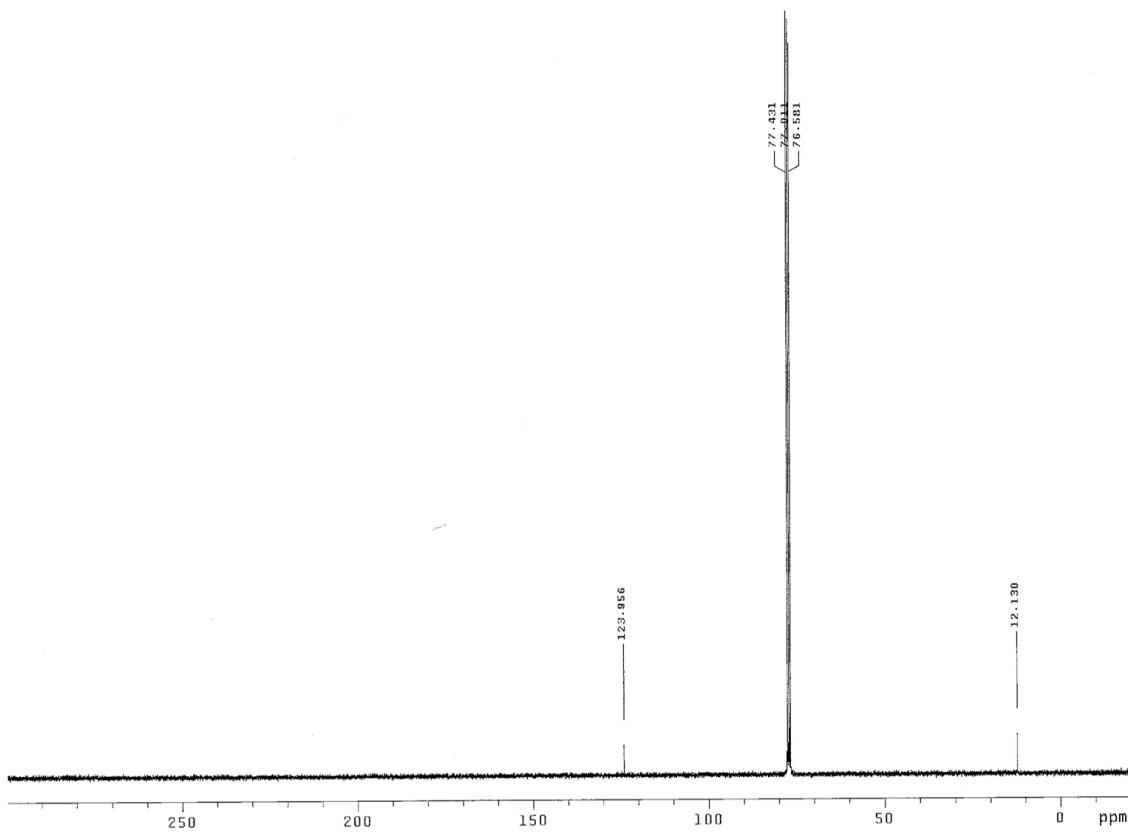
Selección de espectros

Espectros incluidos en el Apéndice:

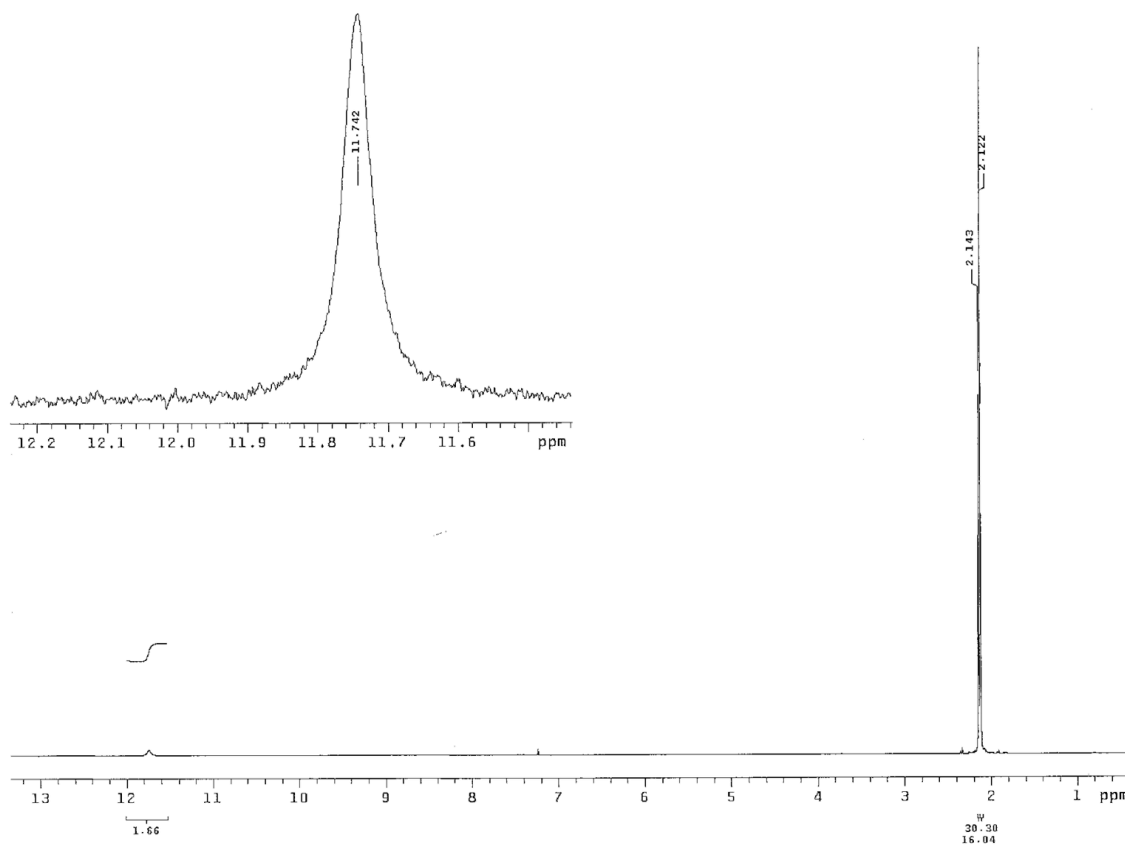
- $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{Cl}_3\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[(\text{TfO})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**11**): IR.
- $[(\text{ArO})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**14**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{Y}(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})_3\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**17**): IR.
- $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sc}\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}]$ (**23**): IR, RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{CpCl}_2\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**24**): IR, RMN- ^1H (25 y -40 °C) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{Cp}_2\text{ClZr}\{(\mu_3\text{-N})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})_2(\mu_3\text{-N})\}]$ (**25**): RMN- ^1H .
- $[\text{CpZr}\{(\mu_3\text{-N})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**27**): IR y RMN- ^1H .
- $[\text{CpMg}(\mu\text{-Cl})_2\text{CpZr}\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**28**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{Cp}'\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**30**): IR, RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{Cp}''_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**37**): RMN- ^1H .
- $[\text{Li}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**40**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**41**): IR, RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{K}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**42**): RMN- ^1H .
- $[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**49**): RMN- ^1H .
- $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**54**): IR, RMN- ^1H (25 y -30 °C).
- $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NHMe})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**55**): RMN- ^1H .
- $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NHSiMe}_3)][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (**56**): IR y RMN- ^1H .
- $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})_2(\mu\text{-NMe})(\mu_3\text{-N})]$ (**57**): RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SO}(\text{CF}_3)_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**): IR y RMN- ^1H .
- $[\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (**63**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $\{[\text{TiCp}^*]_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NMe})\}[\text{O}_3\text{SCF}_3]$ (**65**): IR, RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- $\{[\text{TiCp}^*]_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})\}[\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (**66**): RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.



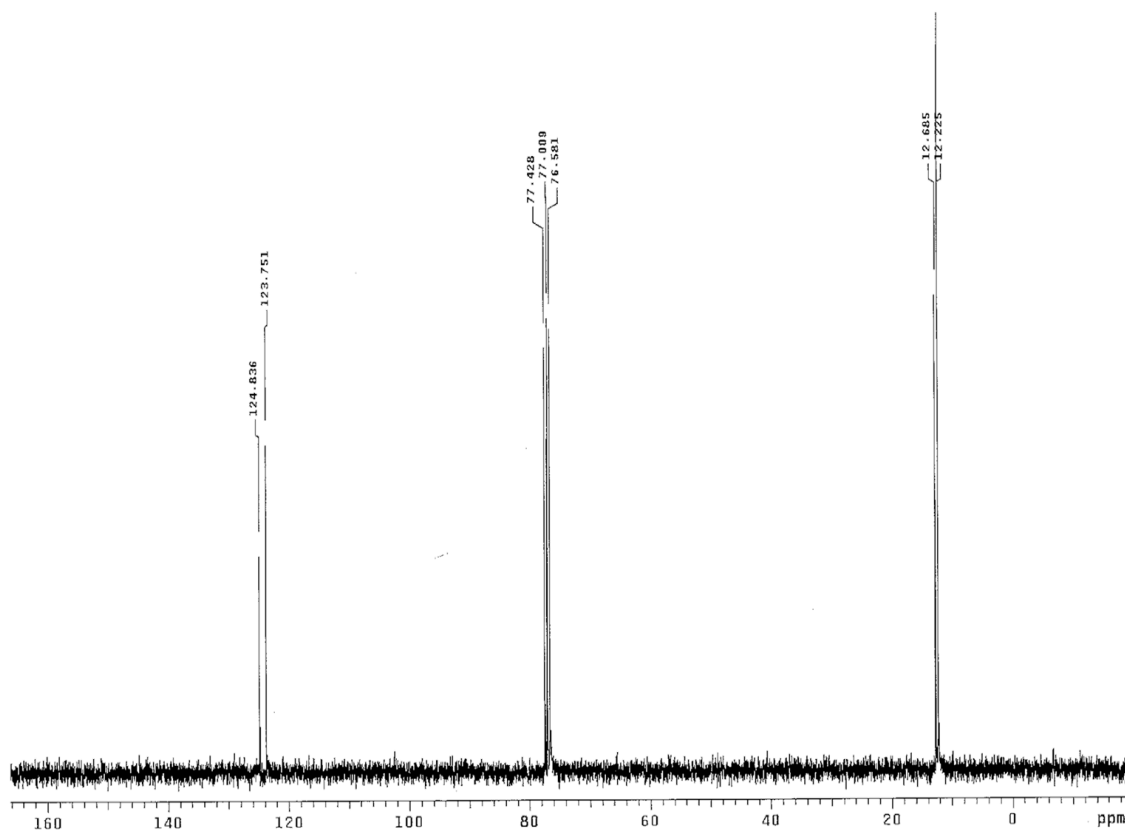
RMN- ^1H (CDCl_3) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (4)



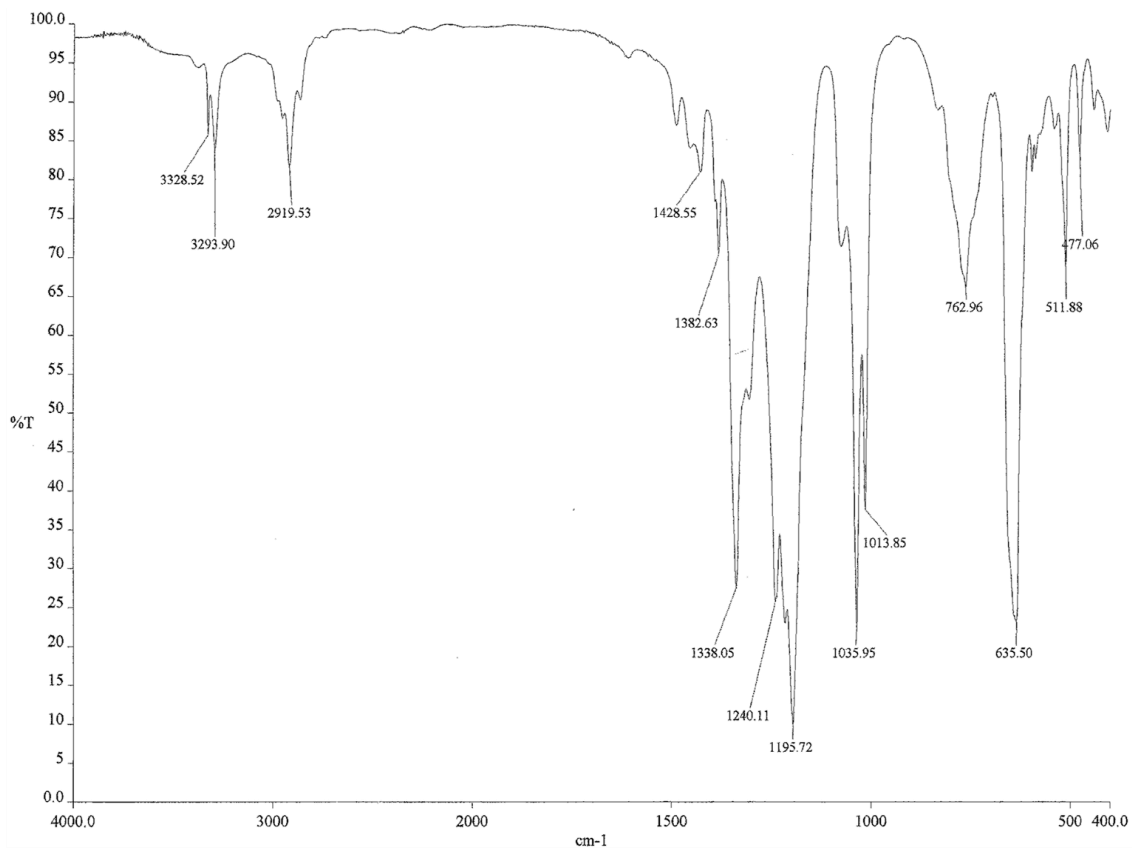
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de $[\text{Cl}_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (4)



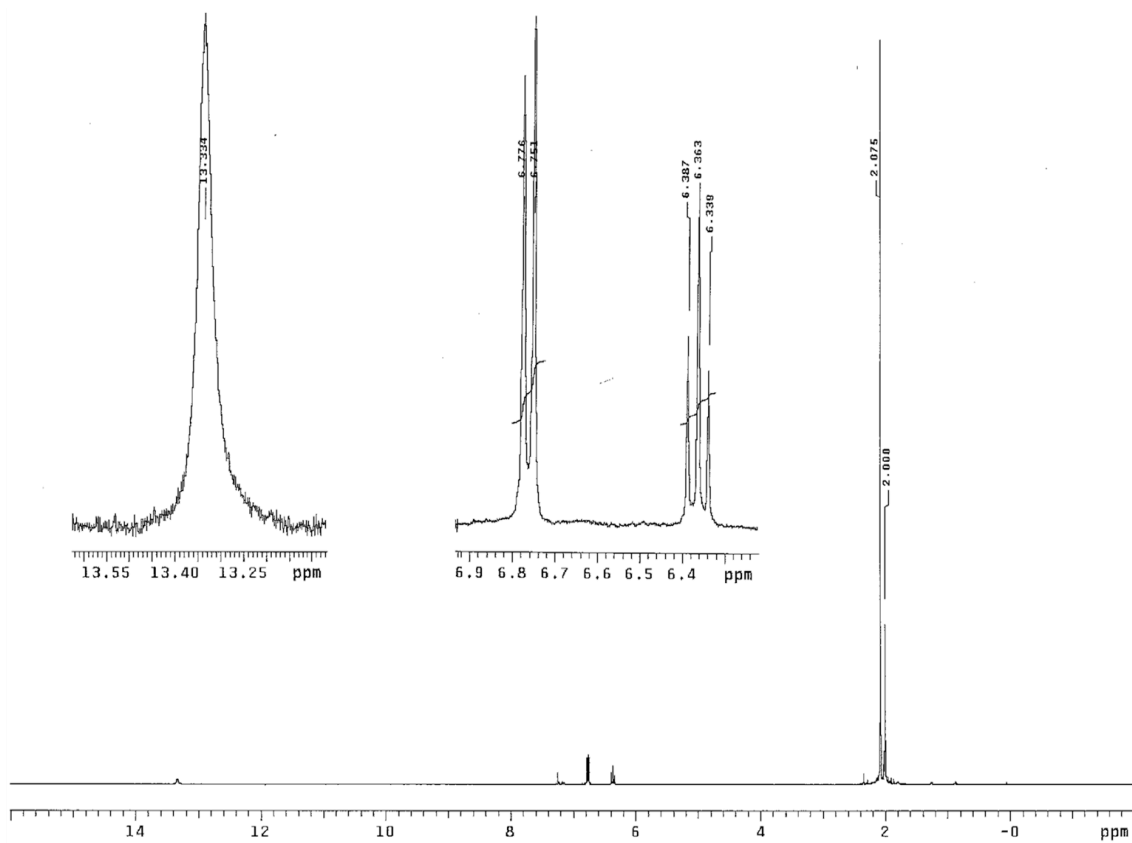
RMN-¹H (CDCl₃) de [Cl₃Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (9)



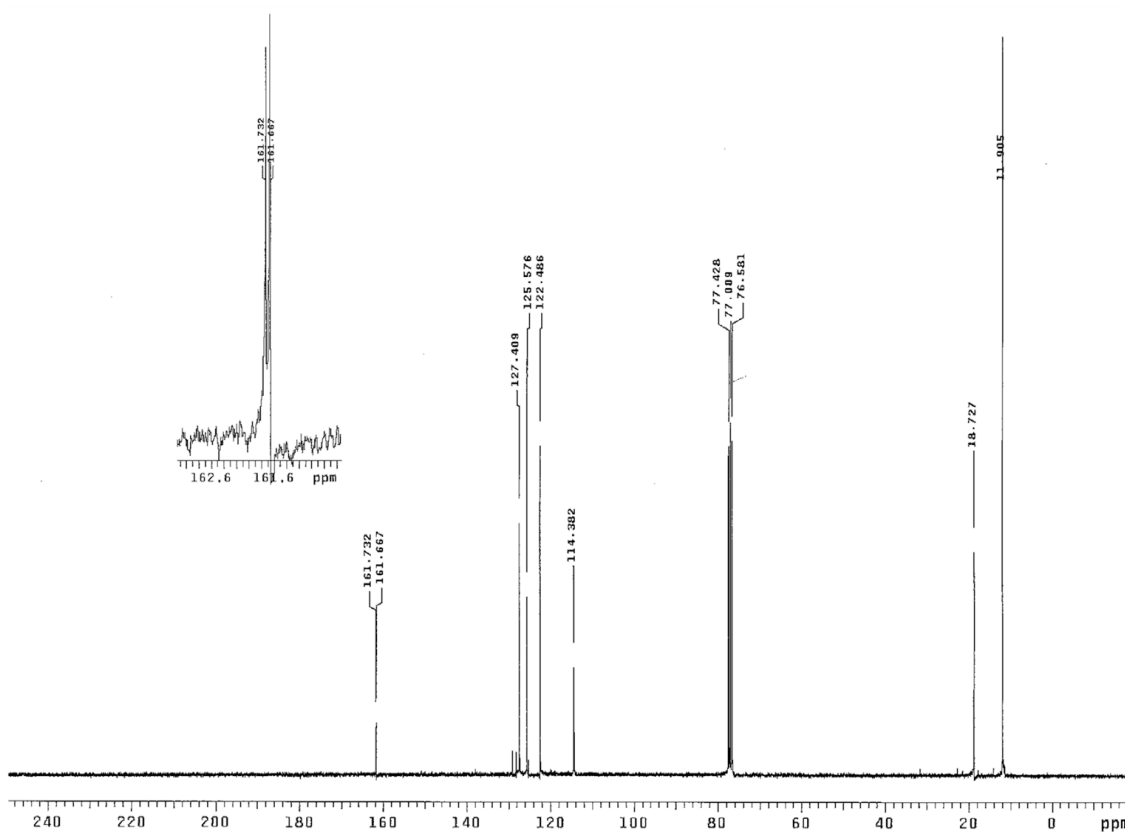
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) de [Cl₃Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (9)



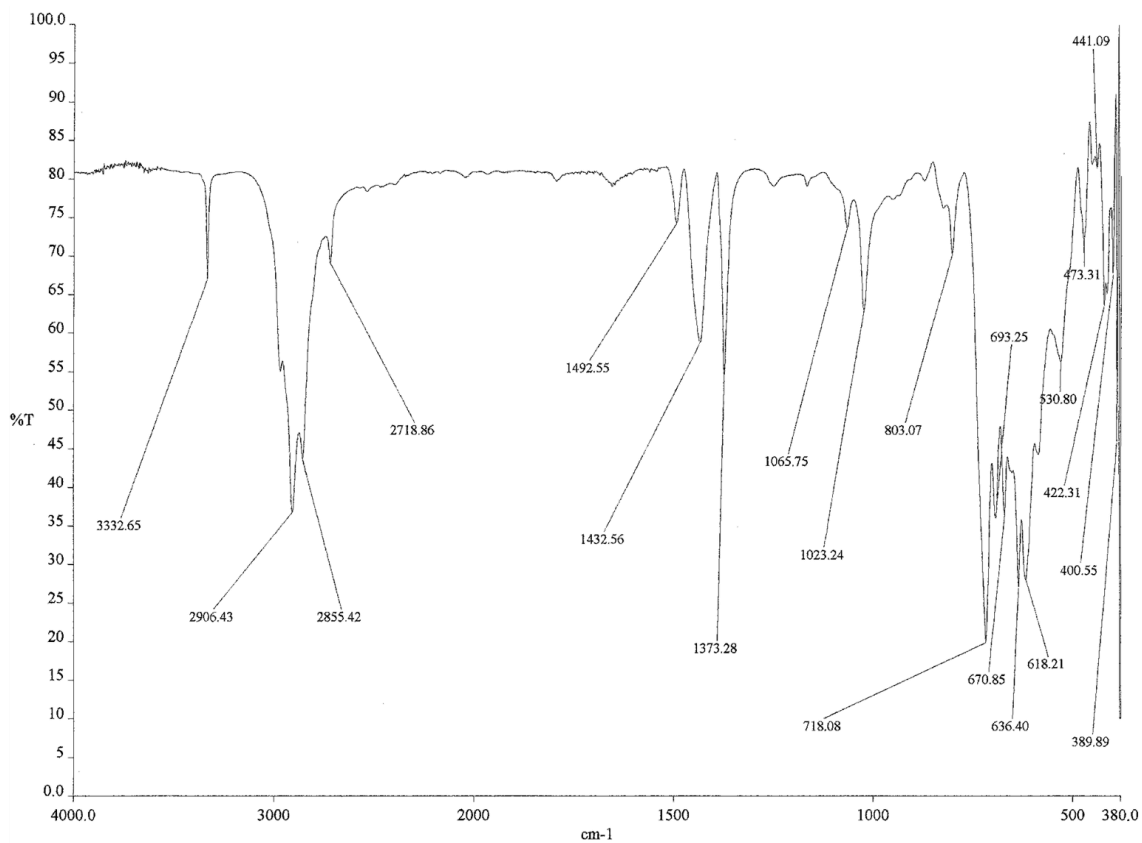
IR (KBr) de $[(\text{TfO})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**11**)



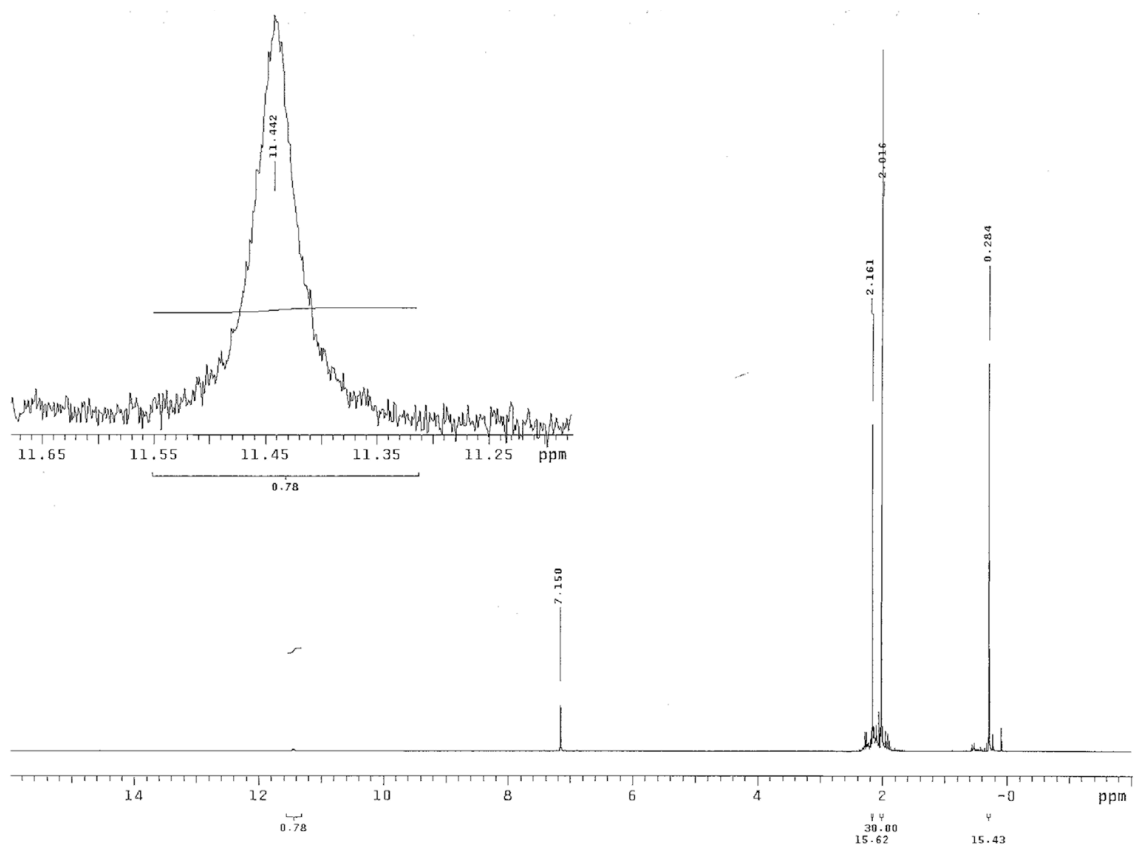
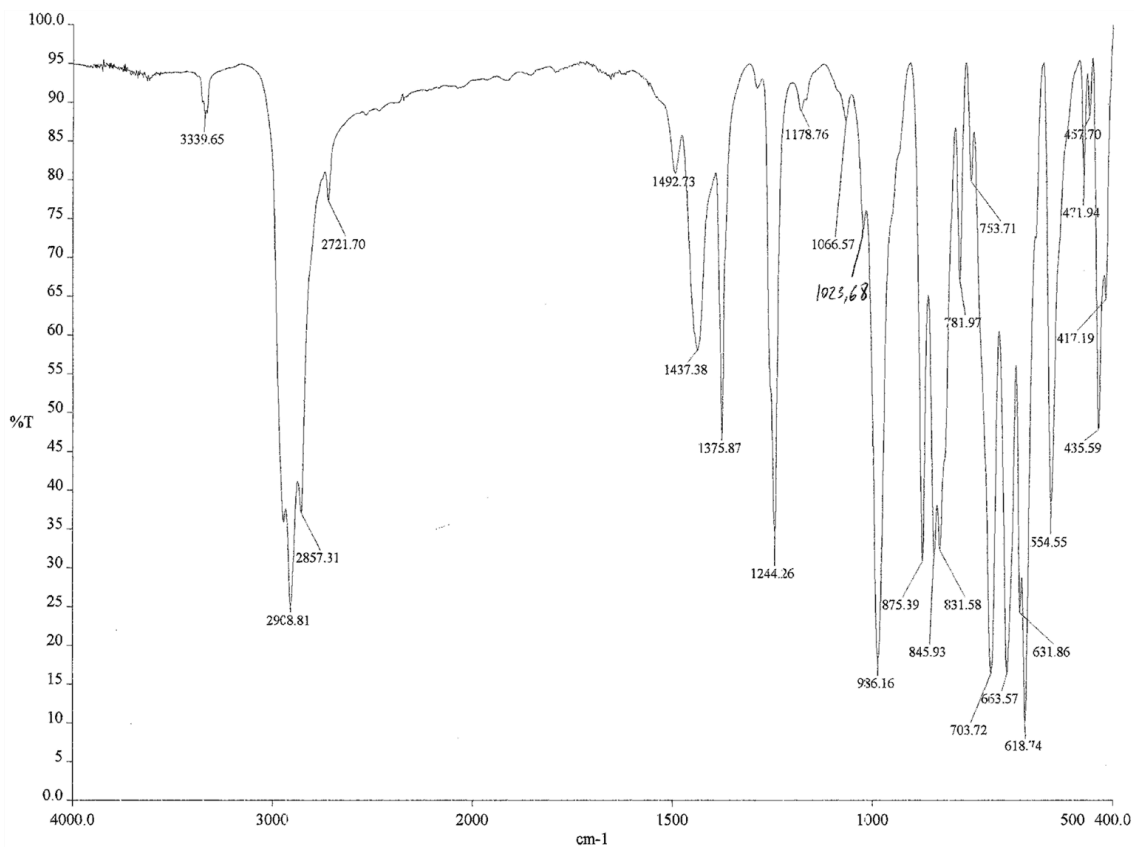
$\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3) de $[(\text{ArO})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**14**)

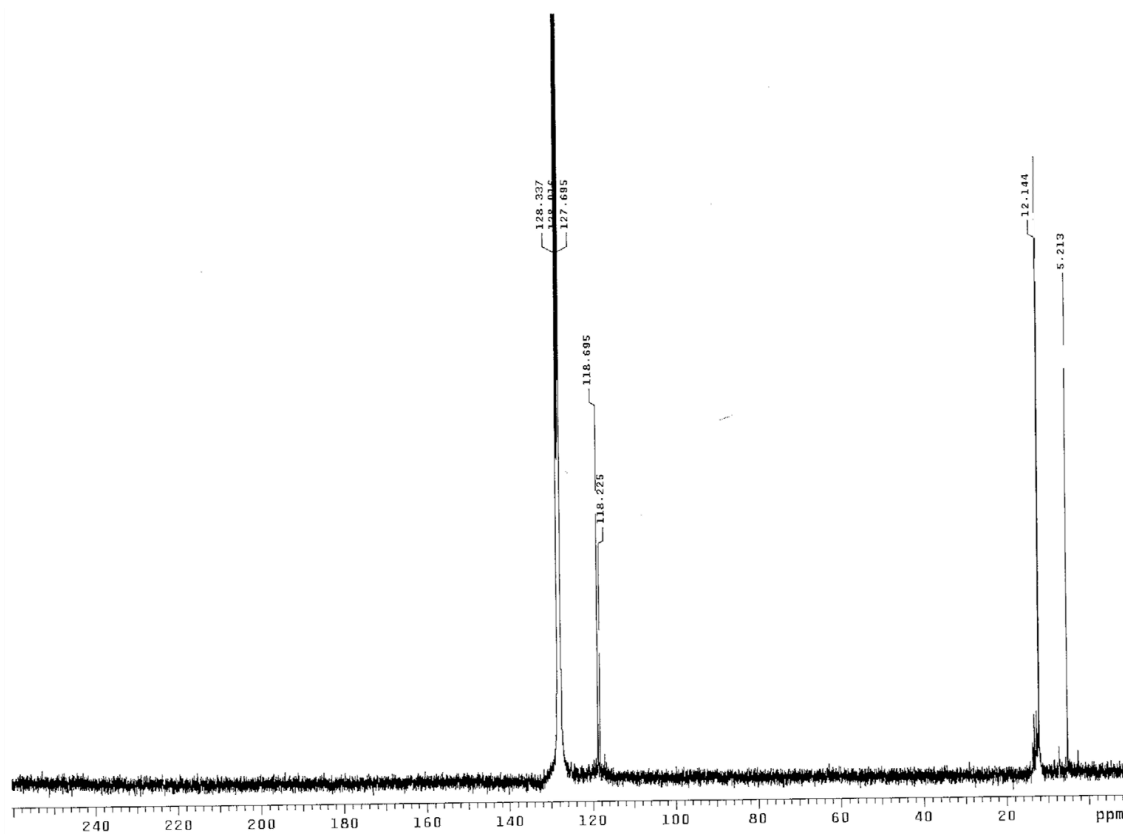


RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) de [(ArO)₃Y{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**14**)

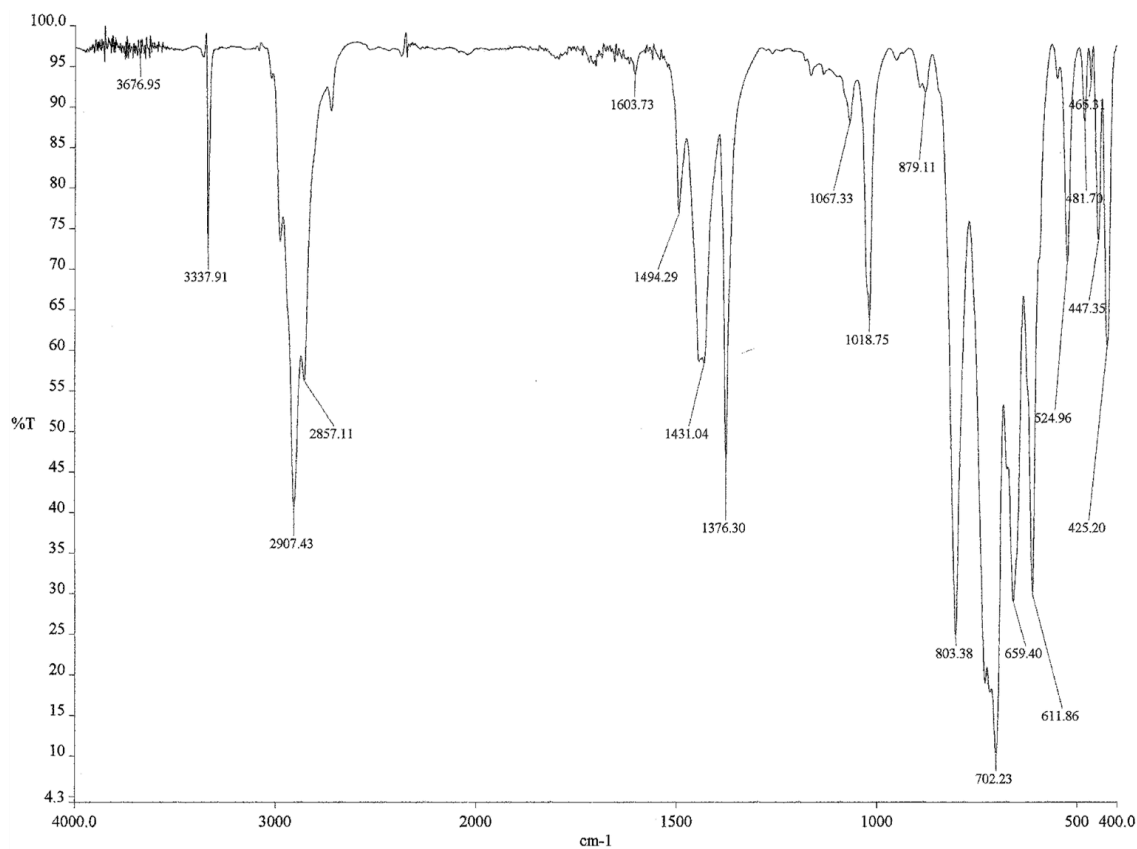


IR (KBr) de [Y(μ₃-N)₃(μ₃-NH)₃{Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}₂] (**17**)

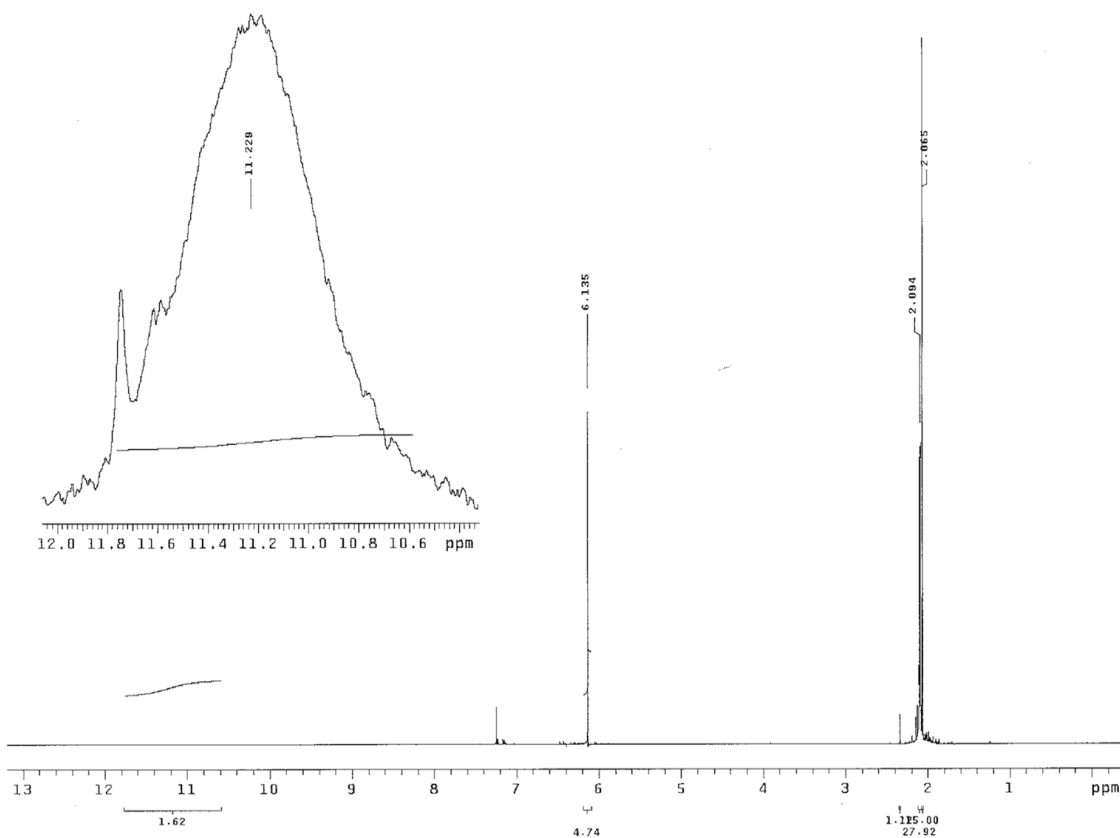




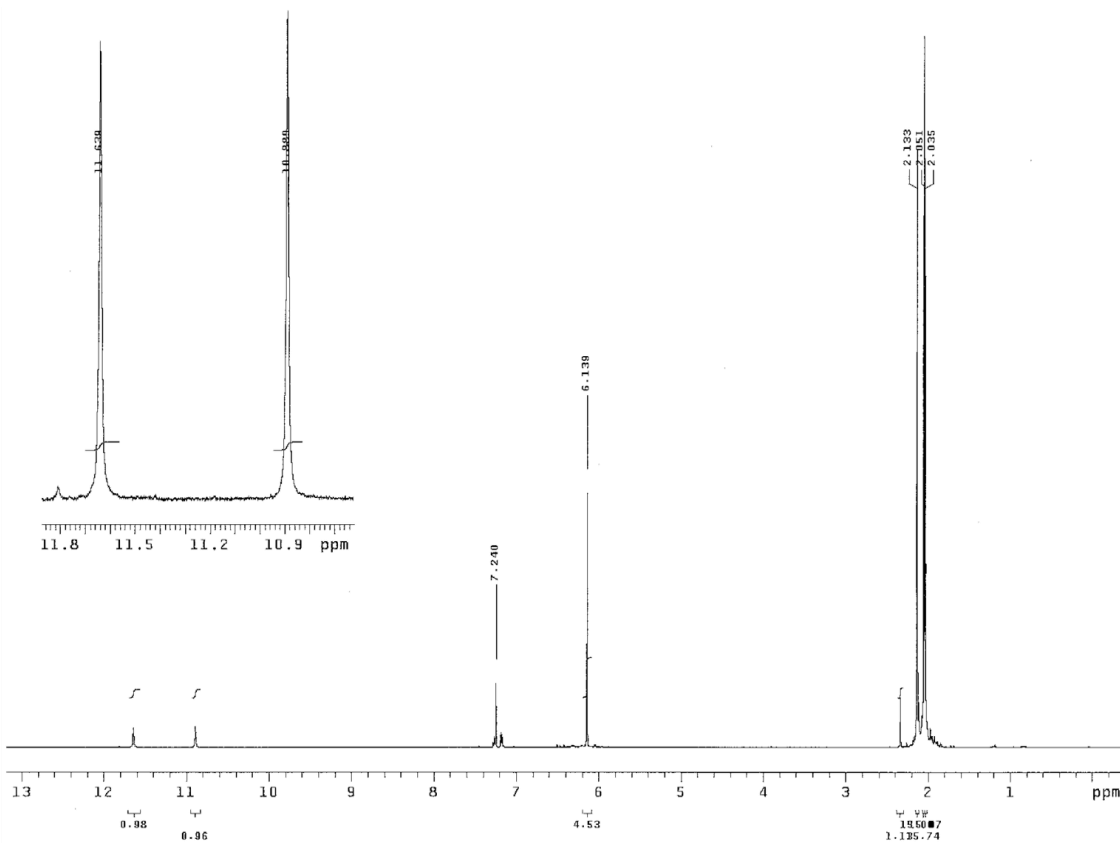
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sc}\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ (**23**)



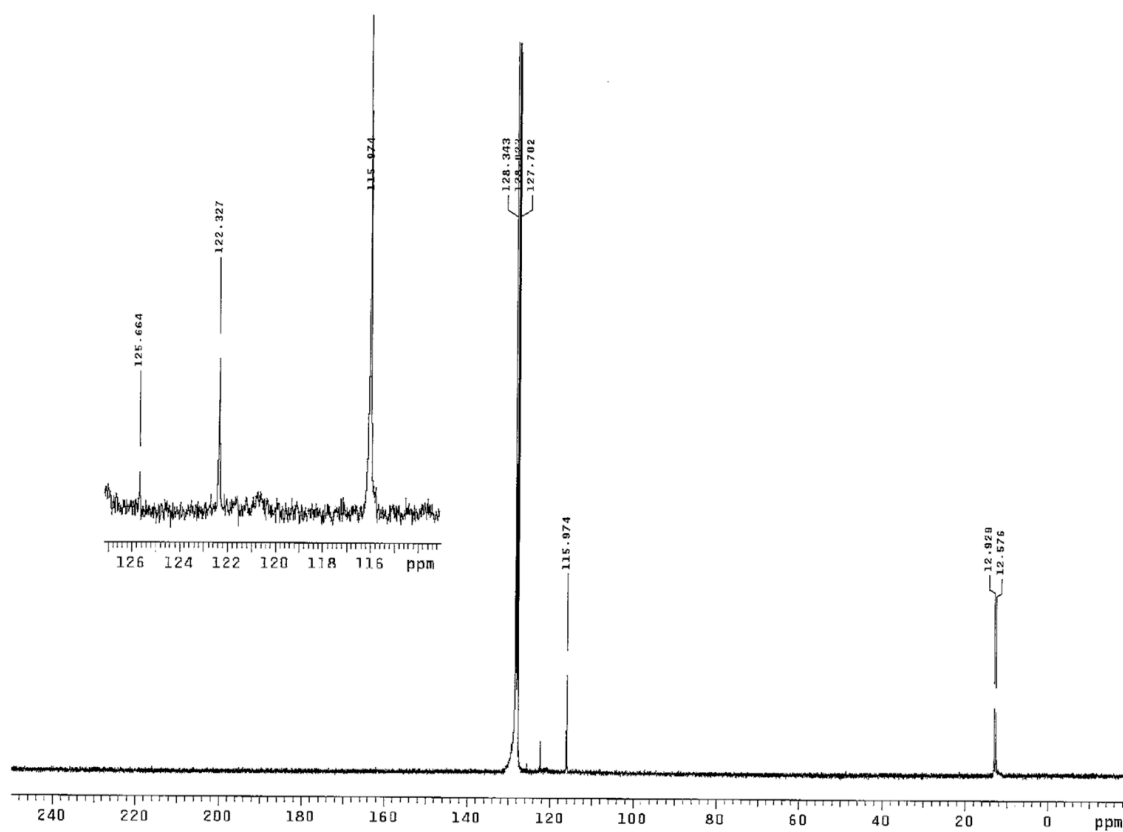
IR (KBr) de $[\text{CpCl}_2\text{Zr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}] \cdot 1/2\text{C}_7\text{H}_8$ (**24**)



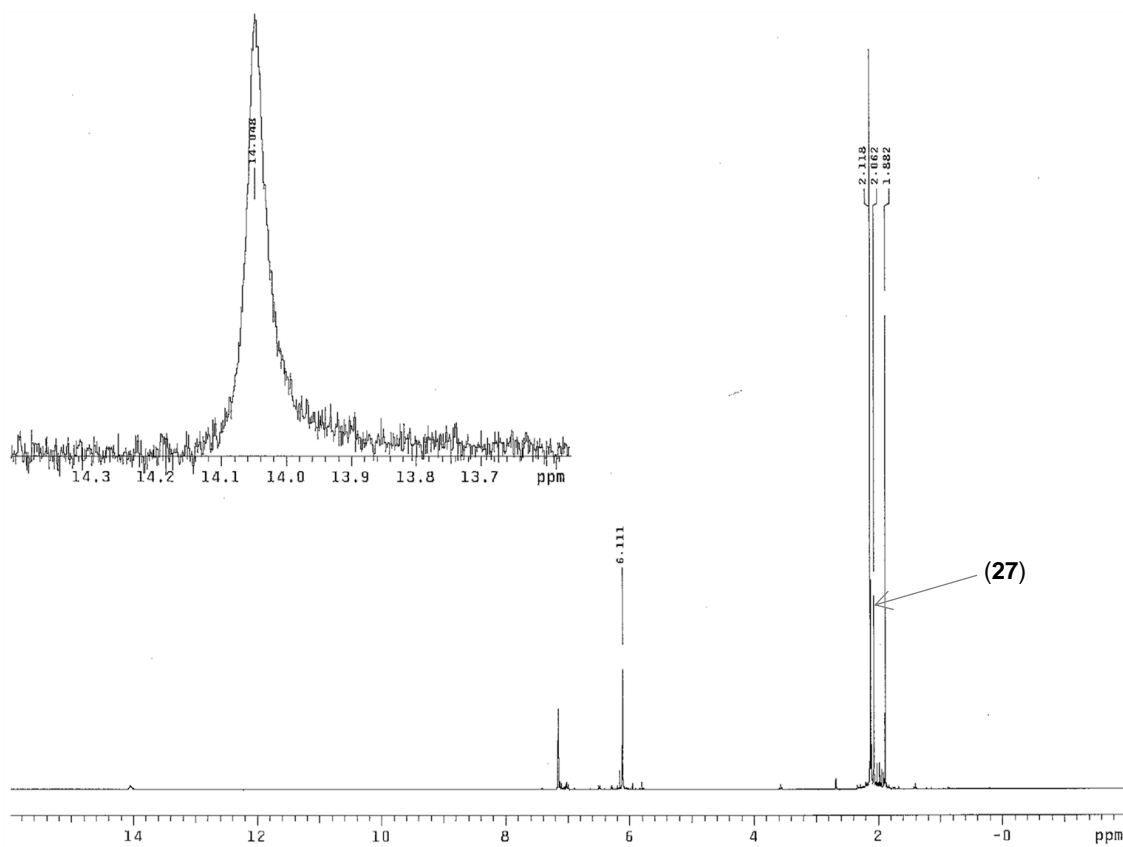
RMN-¹H (25 °C, CDCl₃) de [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}]·1/2C₇H₈ (**24**)



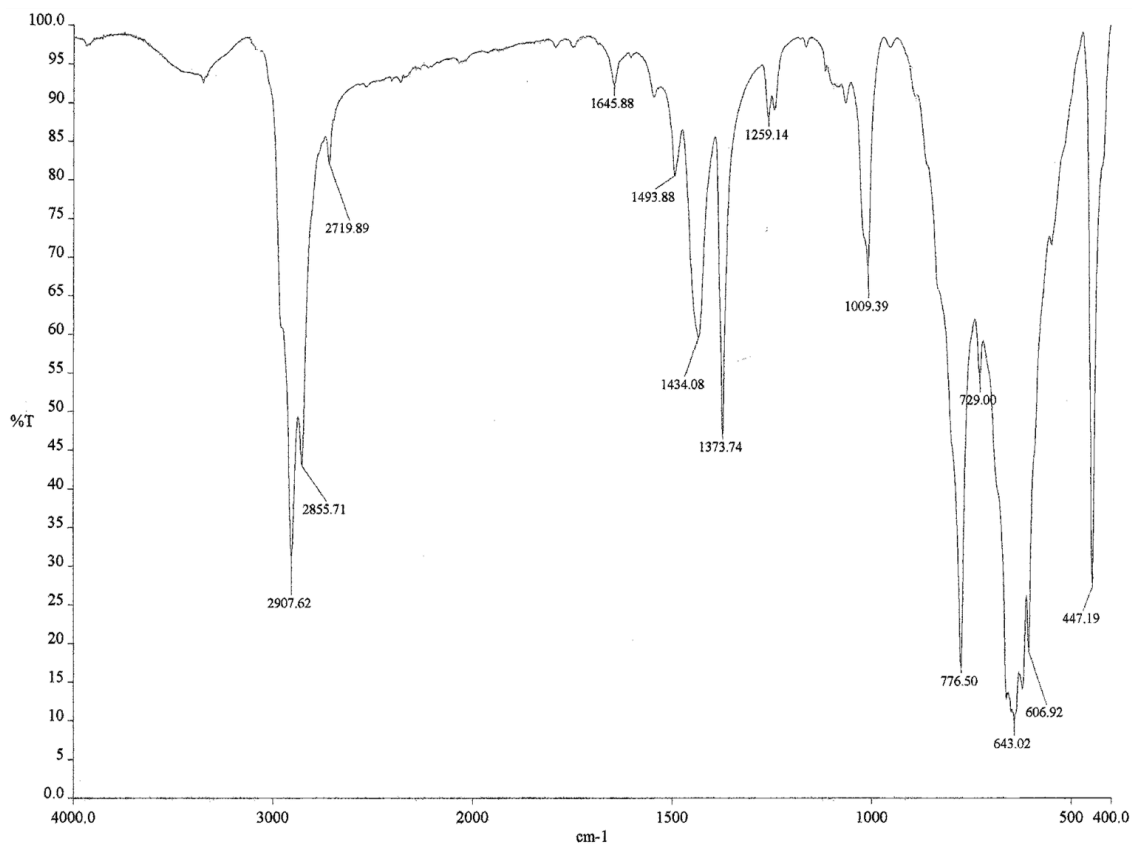
RMN-¹H (-40 °C, CDCl₃) de [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}]·1/2C₇H₈ (**24**)



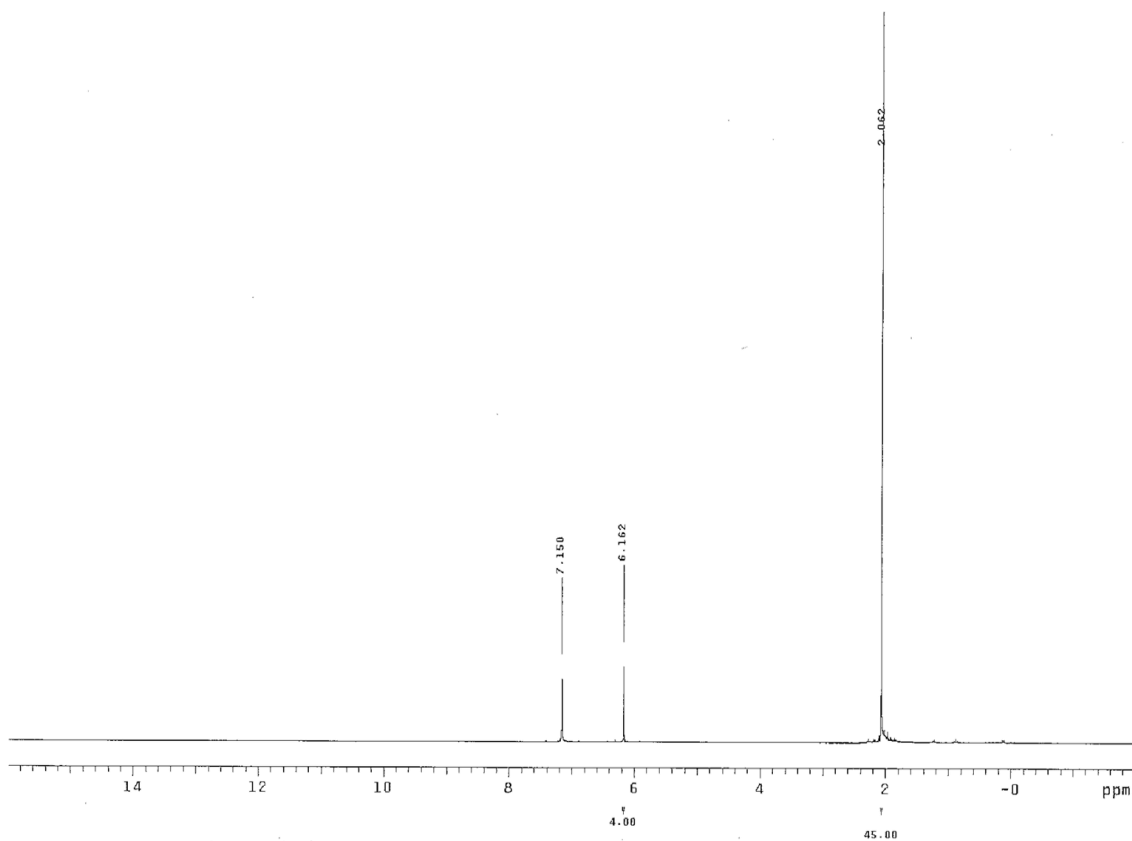
RMN-¹³C{¹H} (25 °C, C₆D₆) de [CpCl₂Zr{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}]·1/2C₇H₈ (**24**)



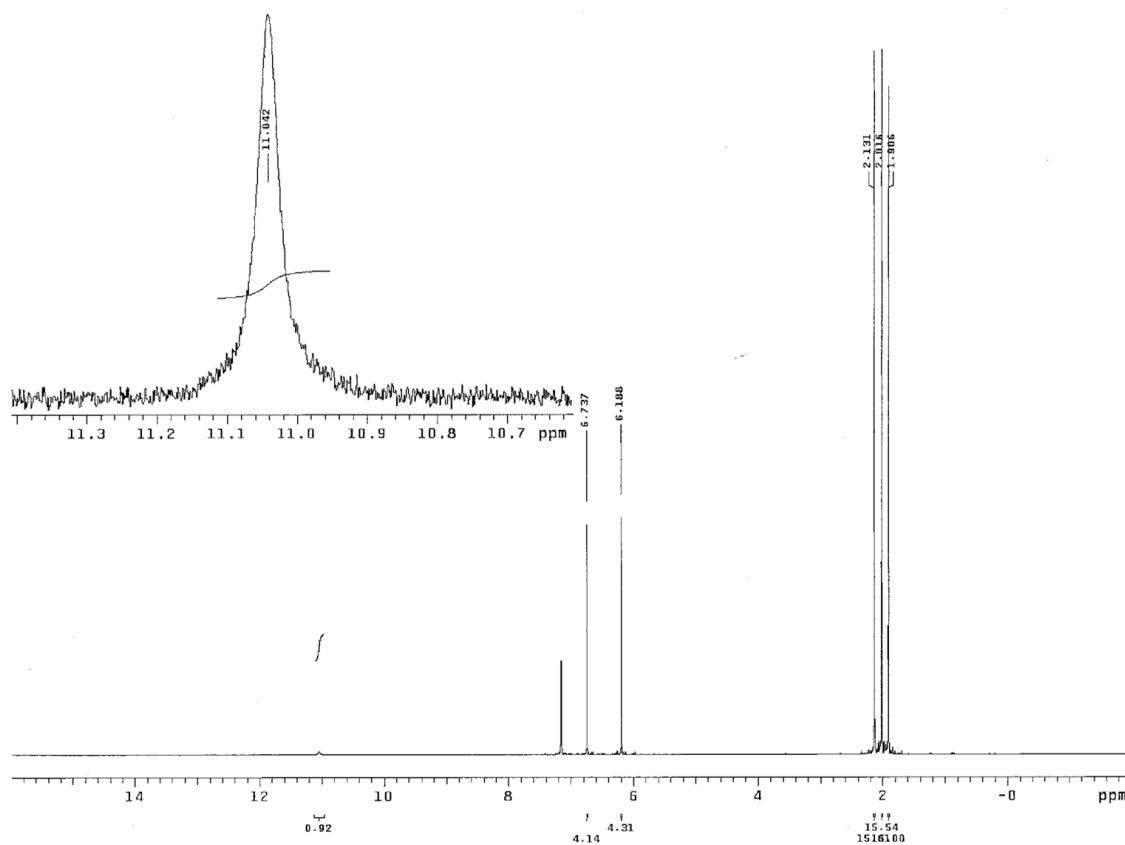
RMN-¹H (C₆D₆) de [Cp₂ClZr{(μ₃-N)Ti₃Cp*₃(μ-NH)₂(μ₃-N)}] (**25**)



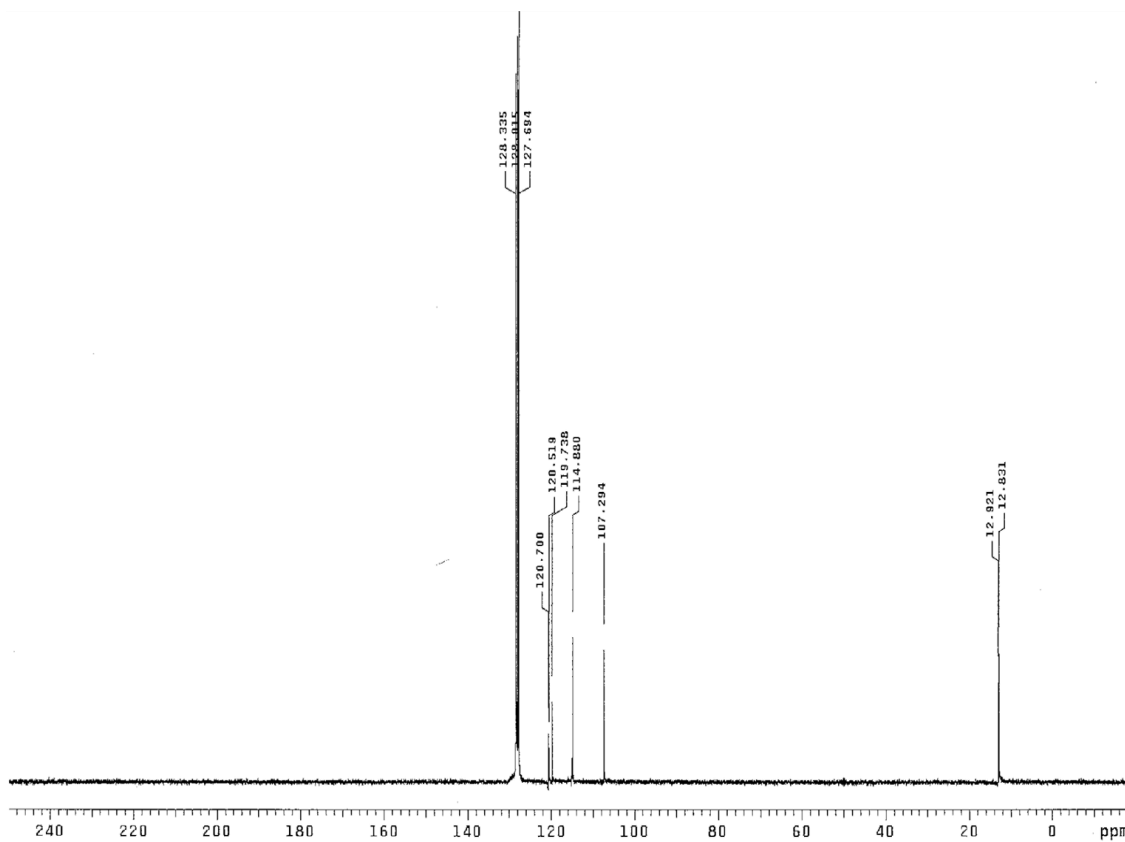
IR (KBr) de [CpZr{(μ₃-N)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (27)



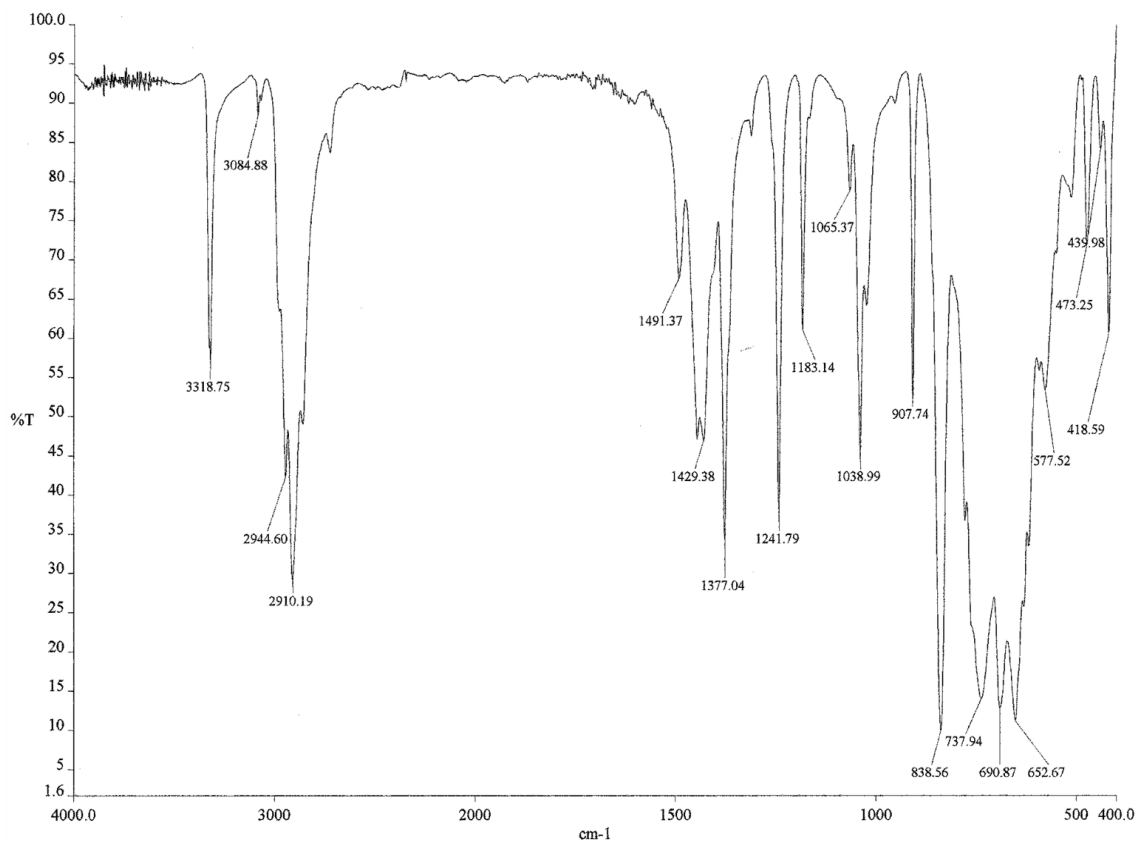
RMN-¹H (C₆D₆) de [CpZr{(μ₃-N)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (27)



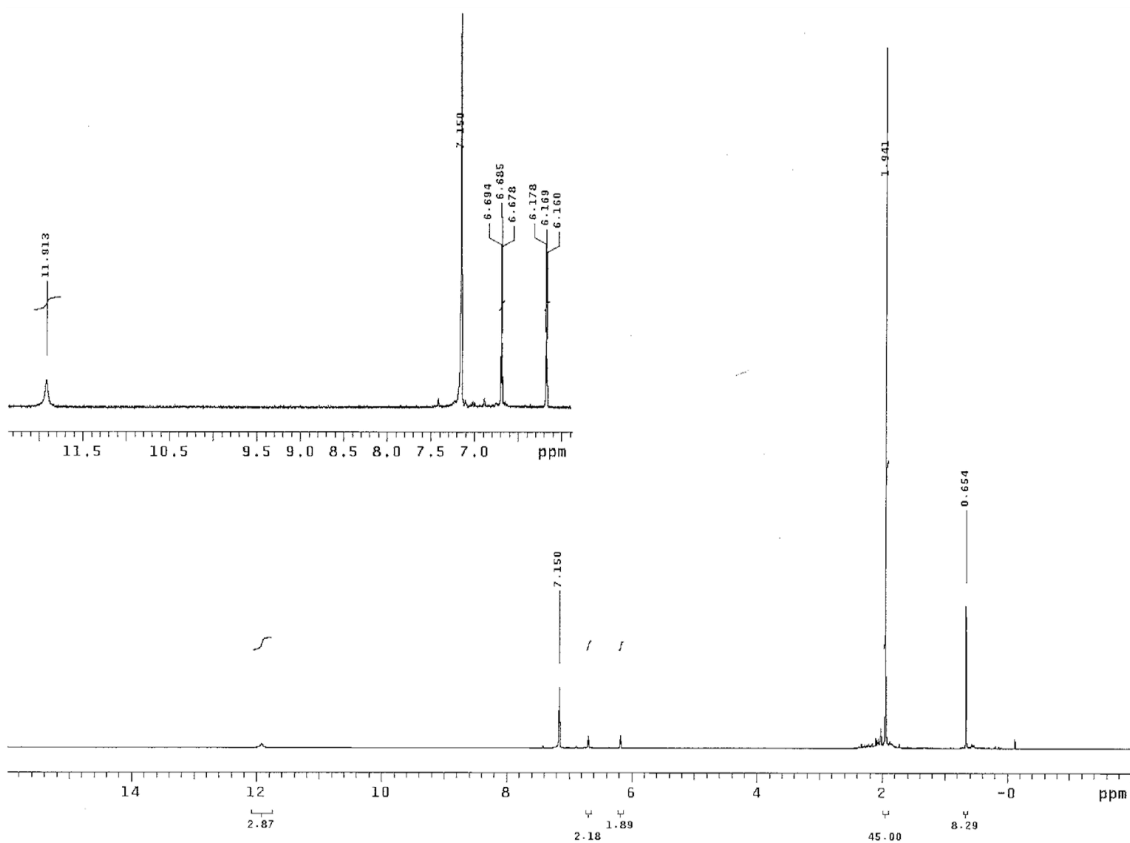
RMN-¹H (C₆D₆) de [CpMg(μ-Cl)₂CpZr{(μ₄-N)(μ₃-N)(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**28**)



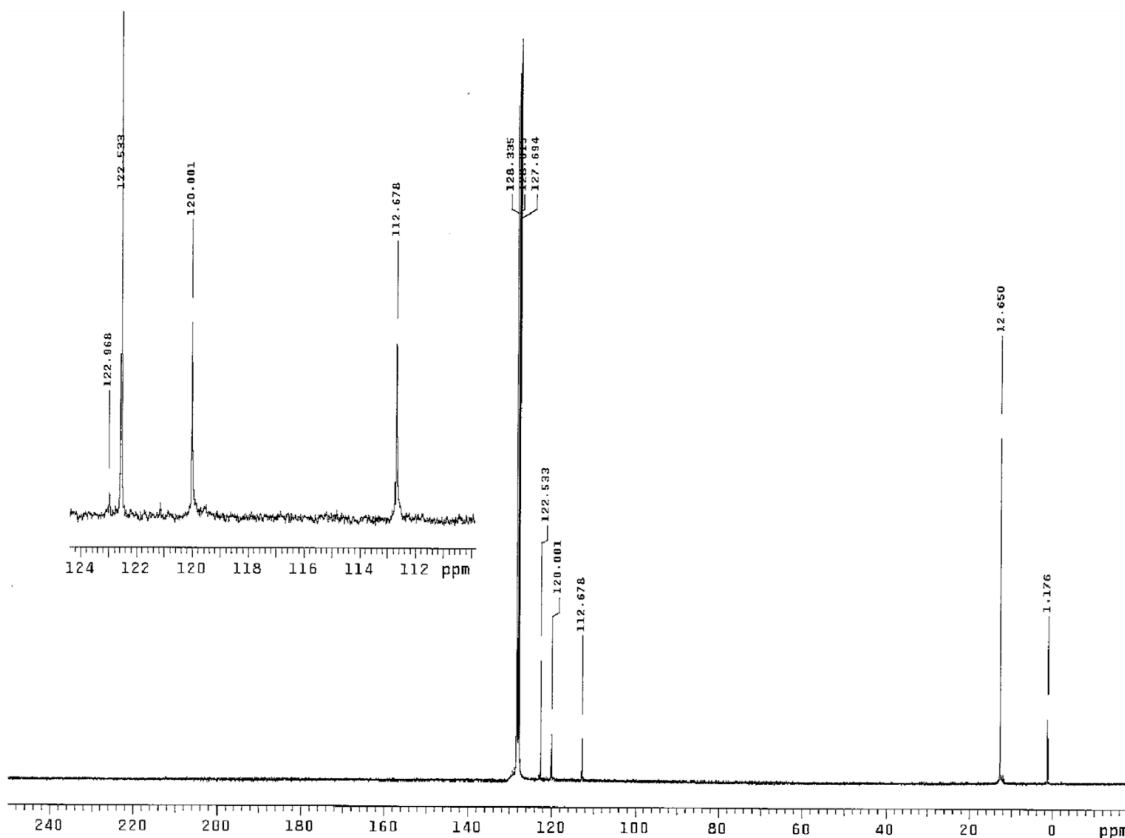
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de [CpMg(μ-Cl)₂CpZr{(μ₄-N)(μ₃-N)(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**28**)



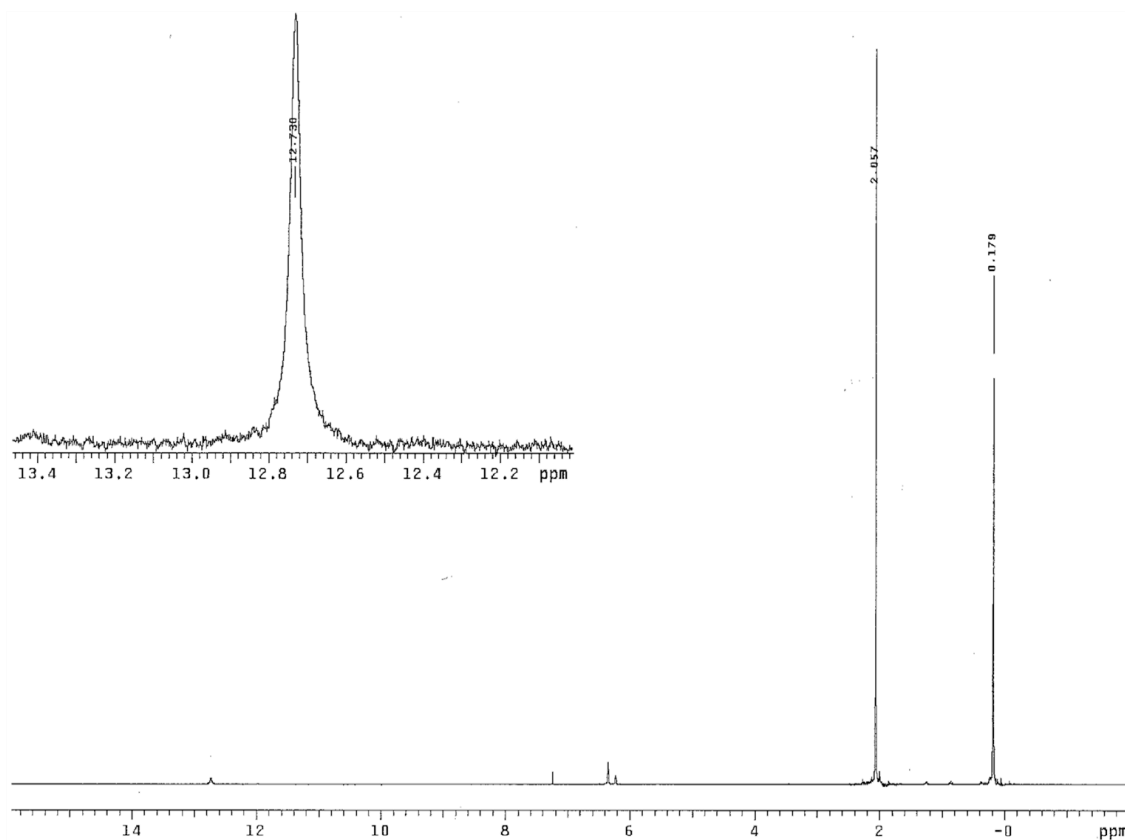
IR (KBr) de [Cp'Cl₂Y{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (30)



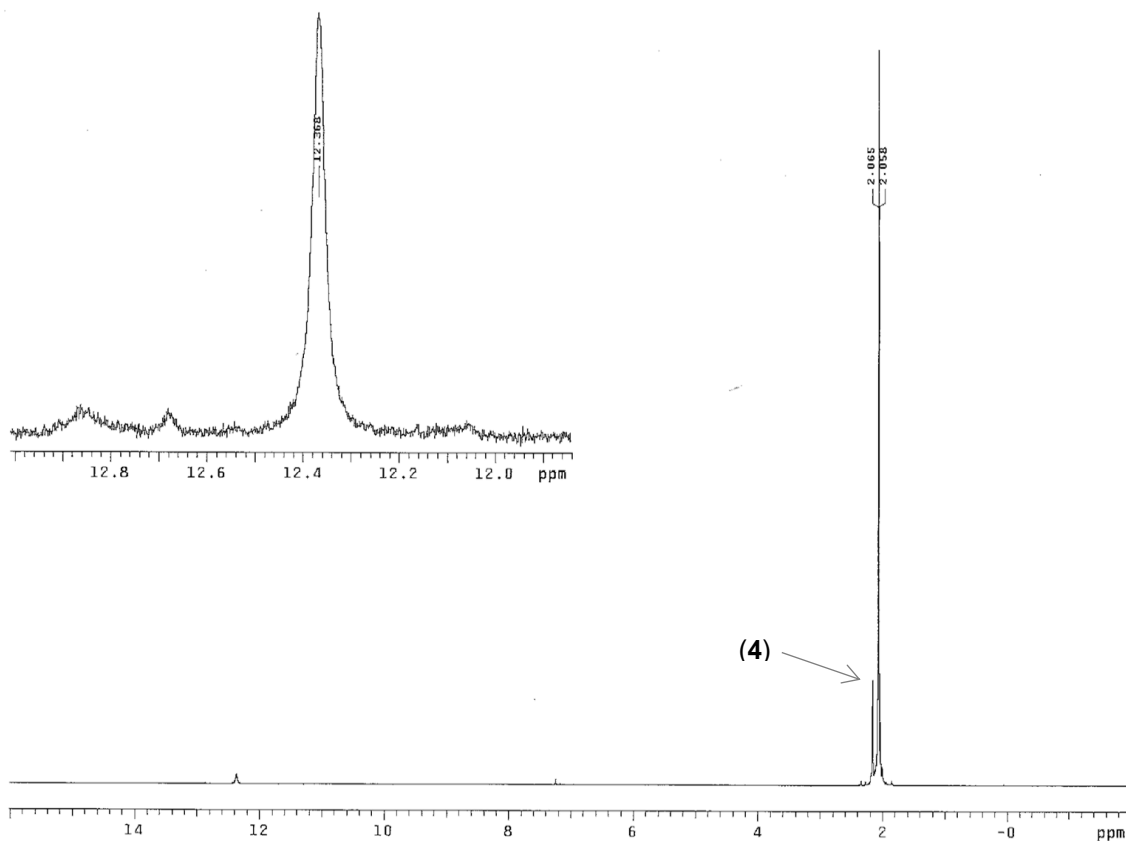
RMN-¹H (C₆D₆) de [Cp'Cl₂Y{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (30)



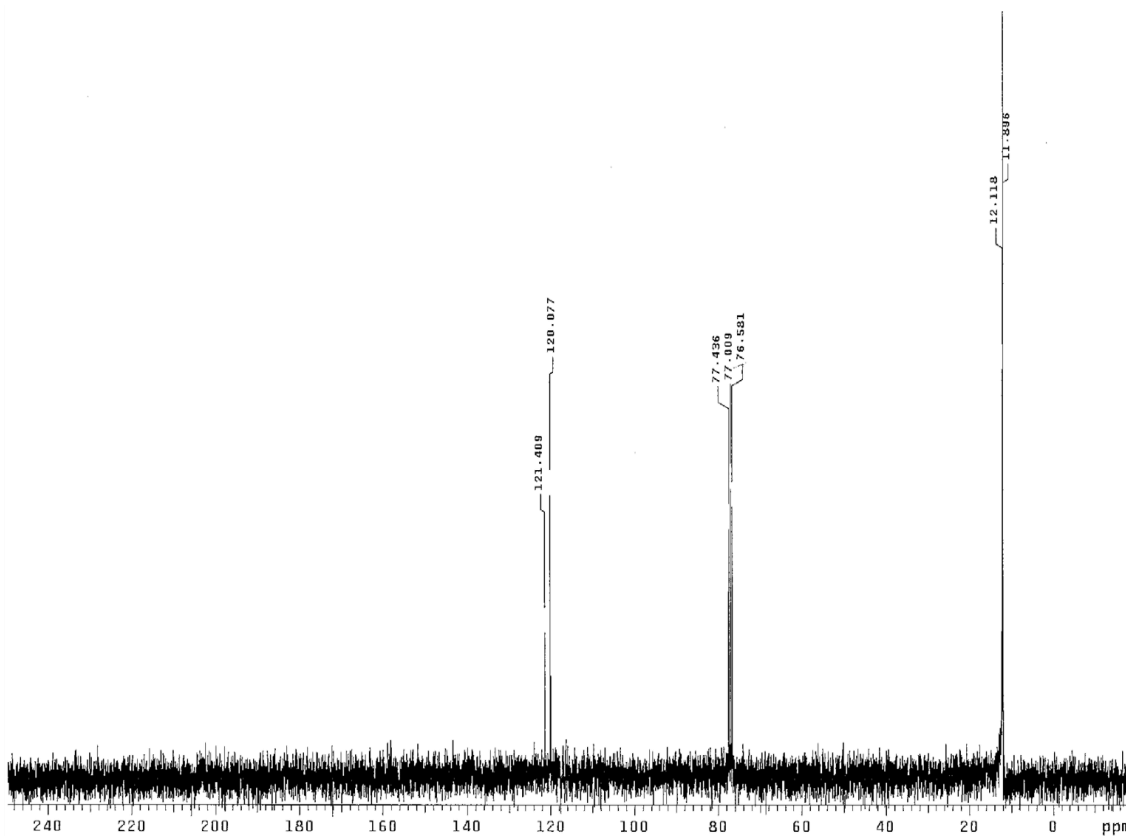
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de [Cp'Cl₂Y{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**30**)



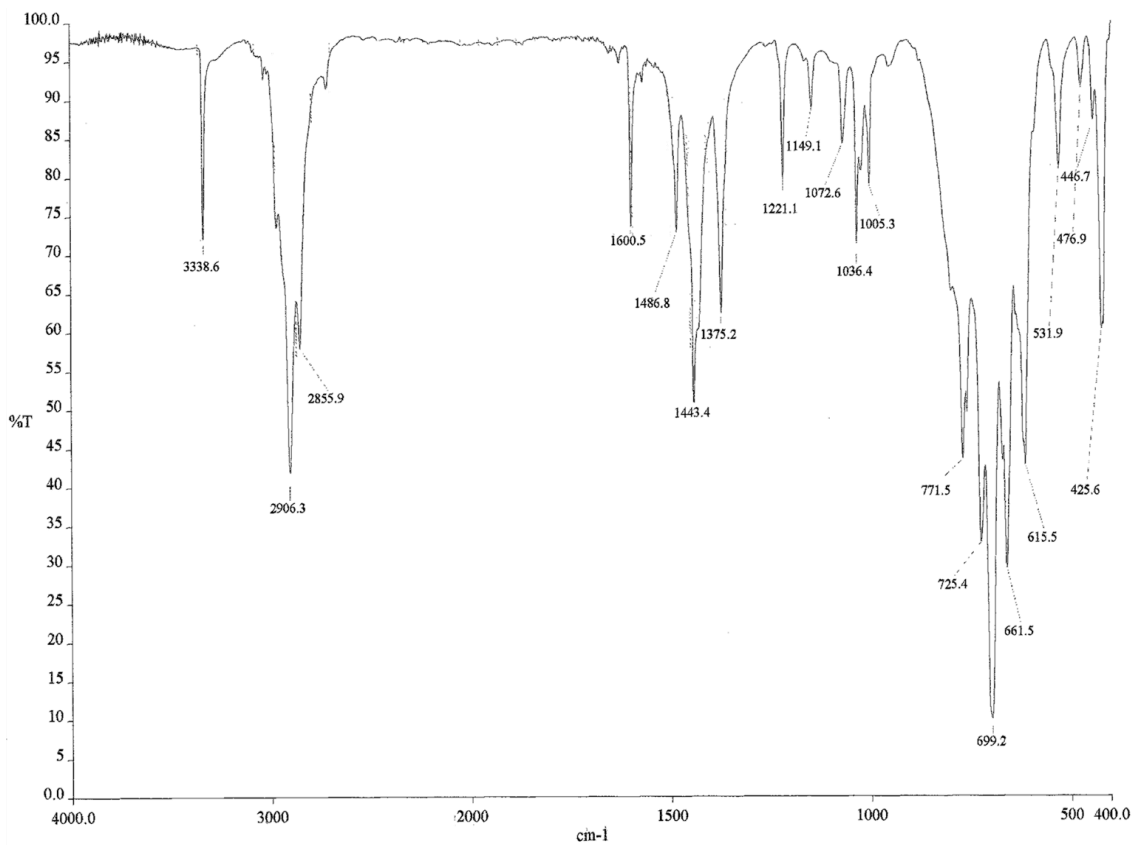
RMN-¹H (CDCl₃) de [Cp''₂Y(μ-Cl)₂Li{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**37**)



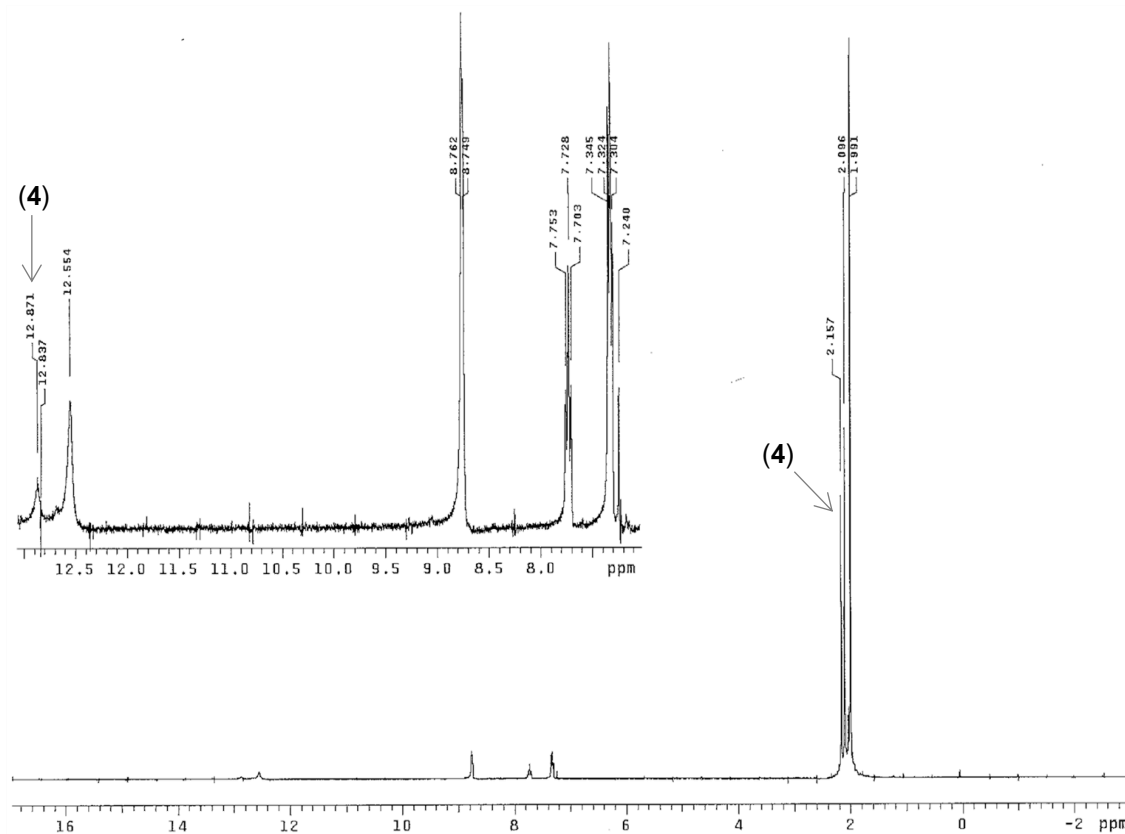
RMN-¹H (CDCl₃) de [Li(μ-Cl)₃Y{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (40)



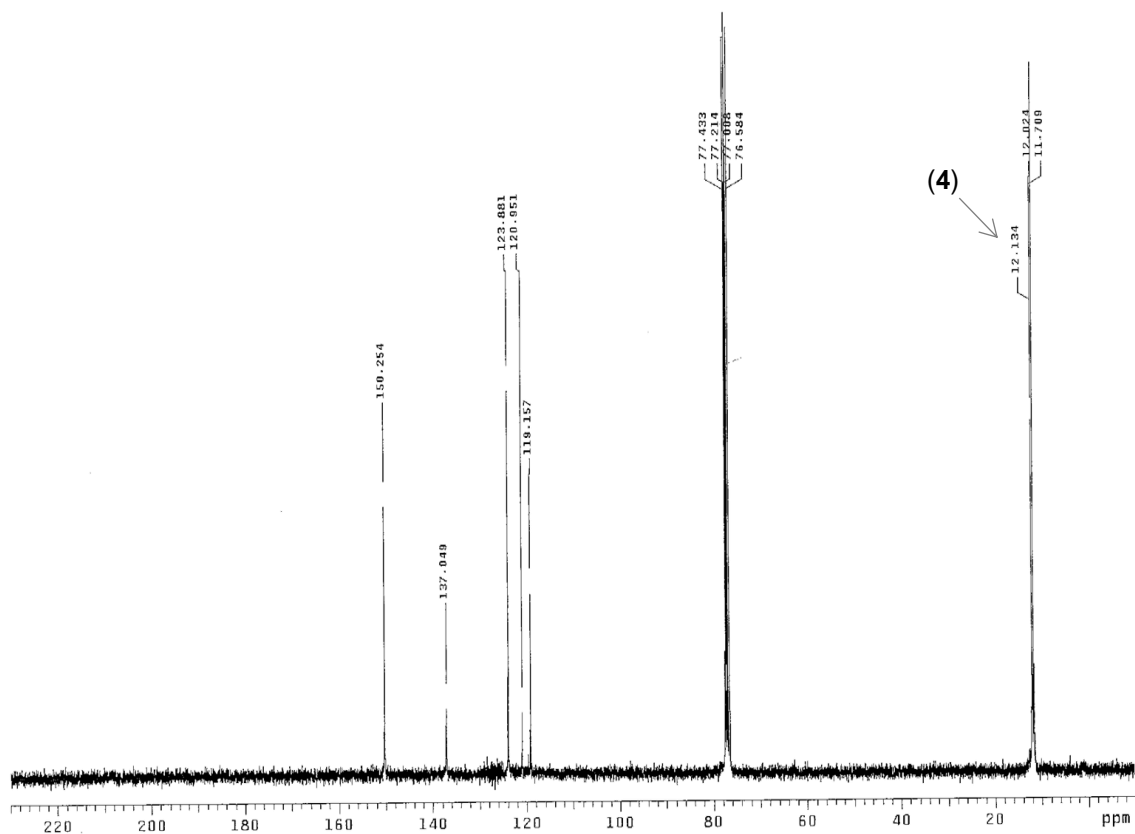
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) de [Li(μ-Cl)₃Y{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (40)



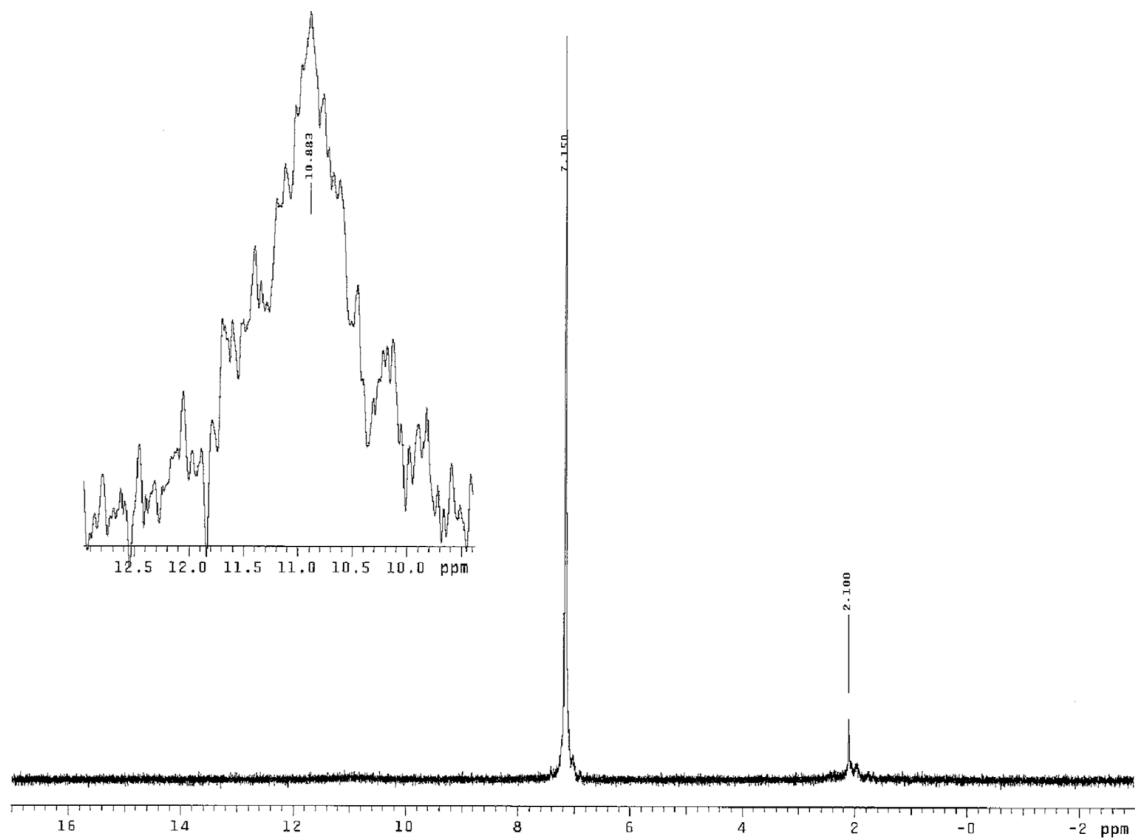
IR (KBr) de $[(py)_2Cl_2Y\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3\mu_3-N]$ (41)



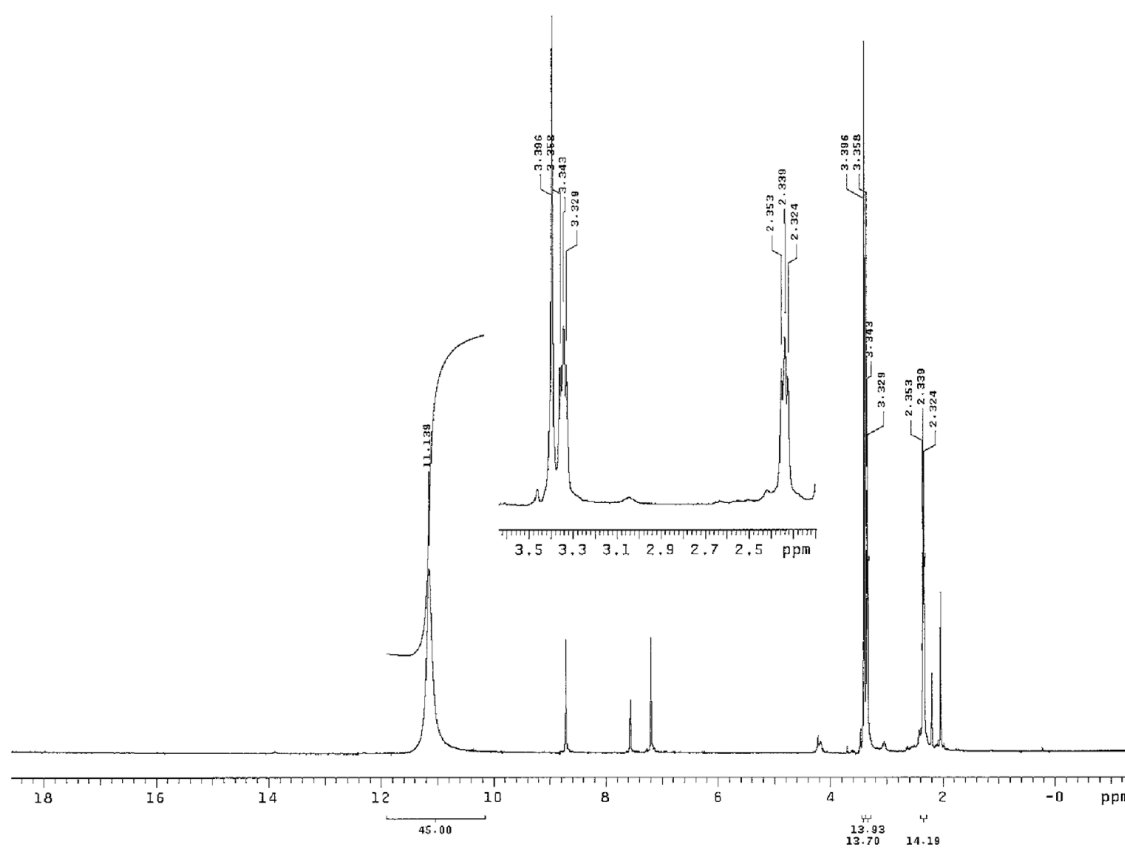
RMN- 1H ($CDCl_3$) de $[(py)_2Cl_2Y\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3\mu_3-N]$ (41)



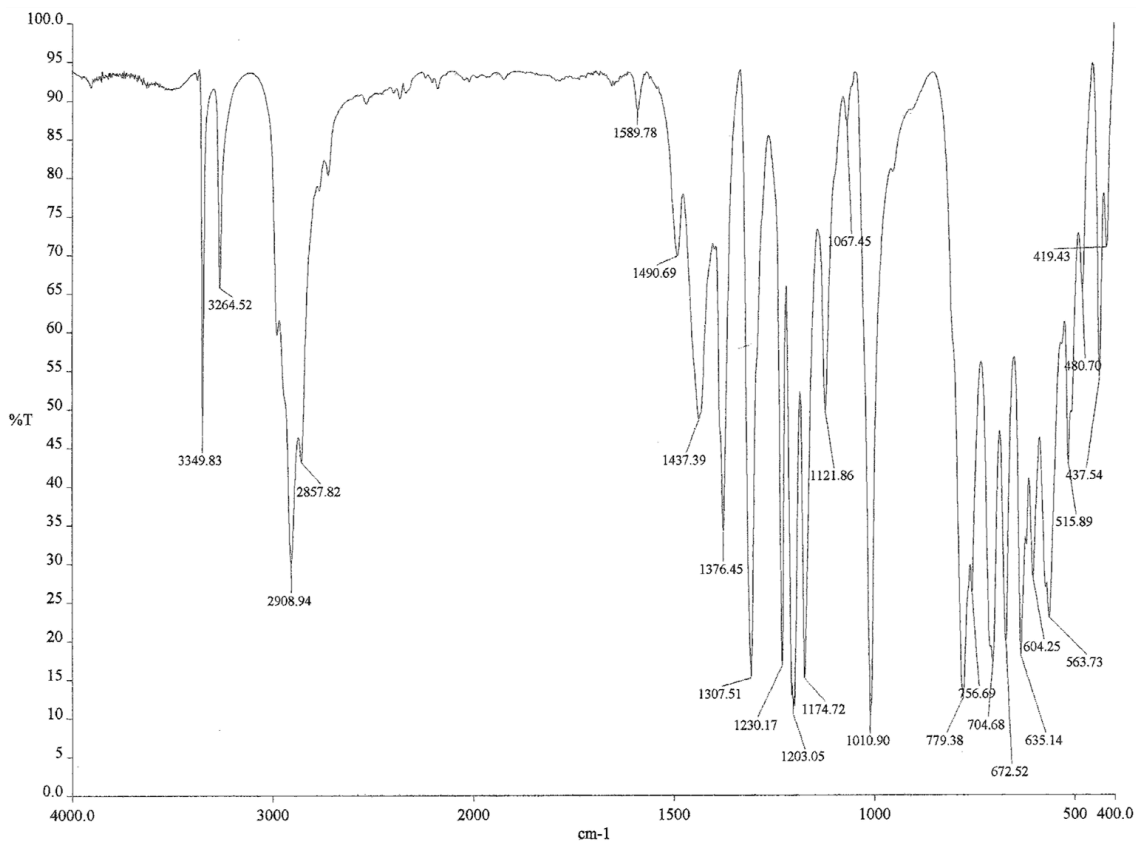
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de $[(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Y}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (41)



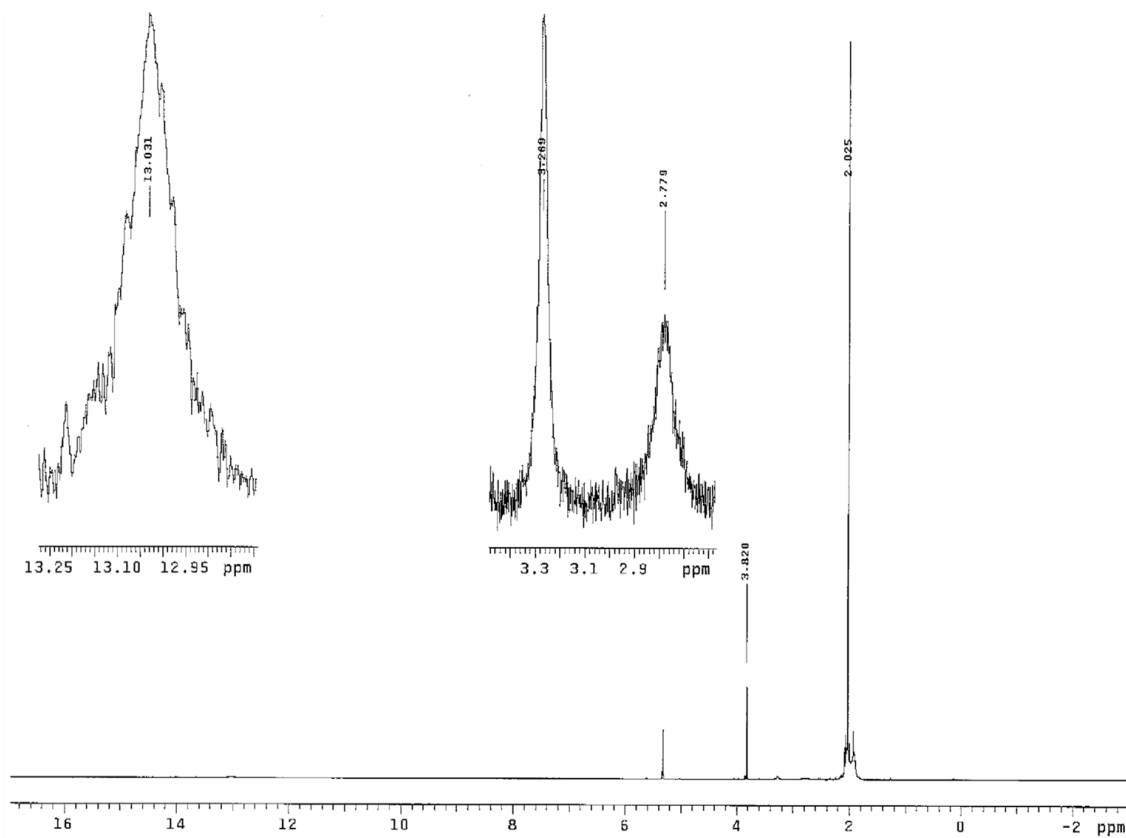
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{K}(\mu\text{-Cl})_3\text{Y}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (42)



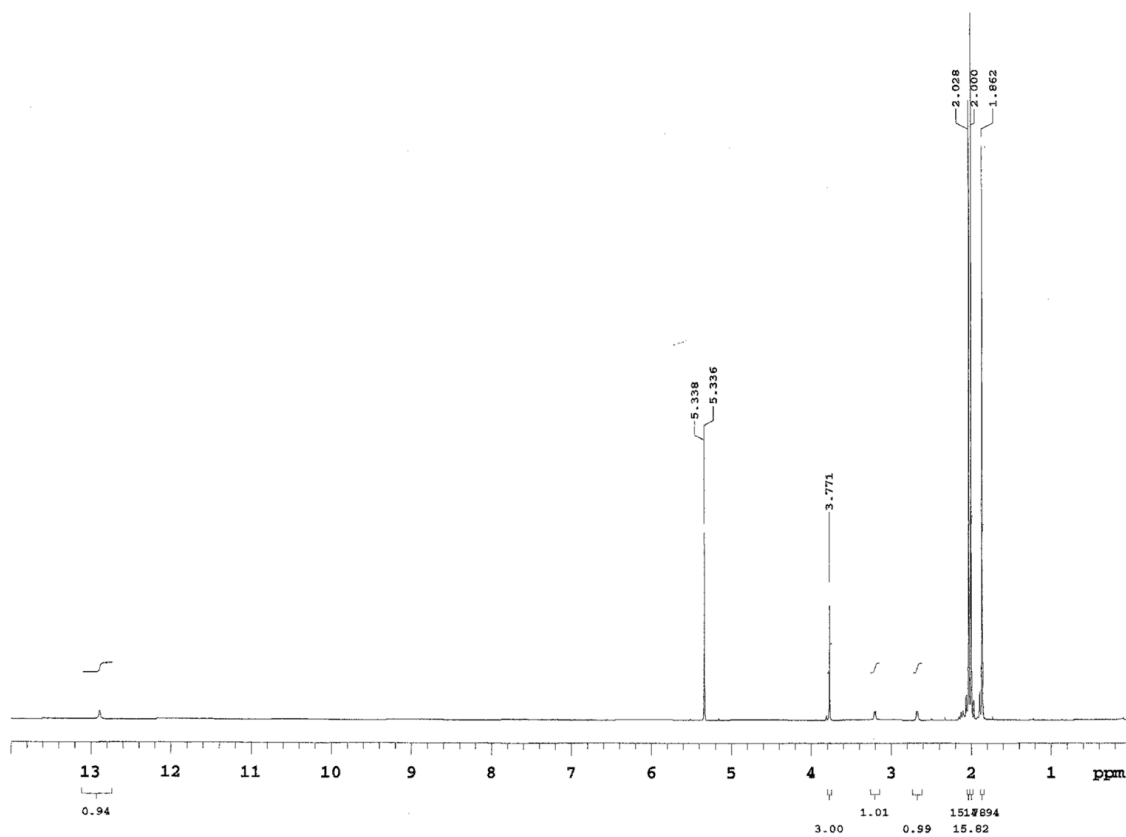
RMN-¹H (C₅D₅N) de [K(crypt-222)][Cl₃Y{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (49)



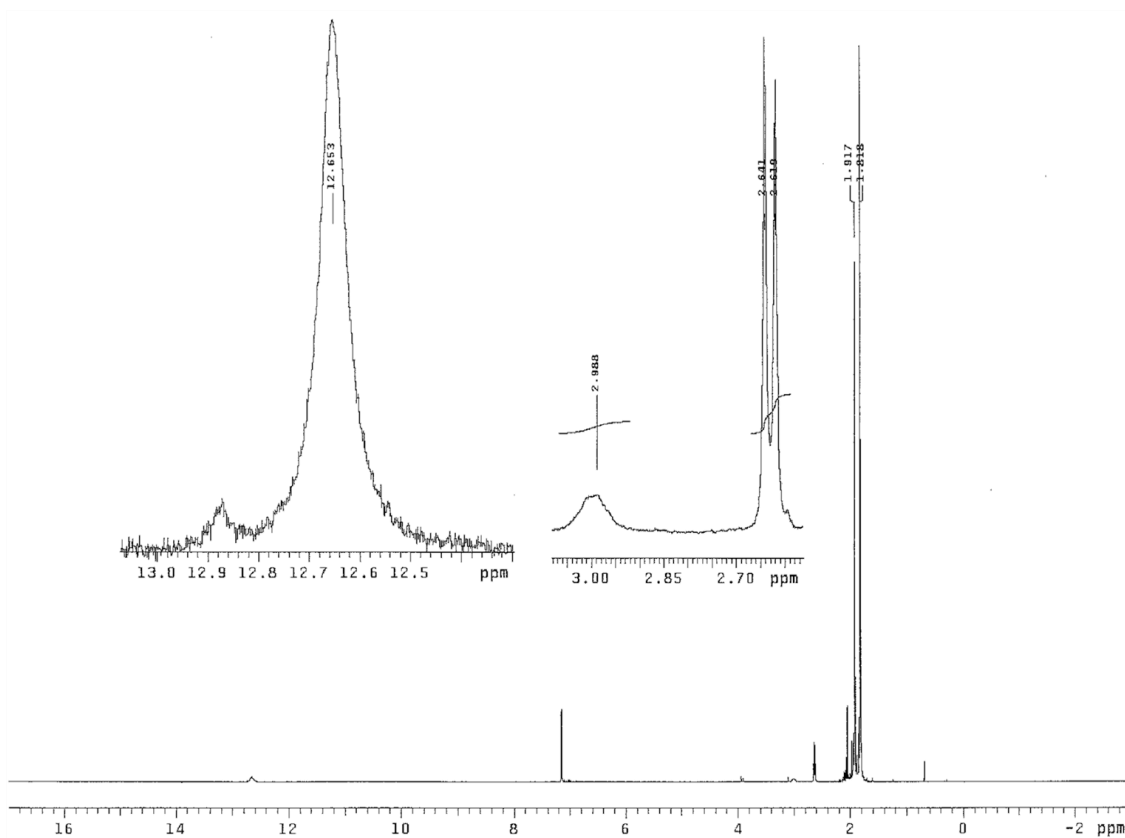
IR (KBr) de [Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-NH)(μ-NH₂)(μ-NMe)(OSO₂CF₃)] (54)



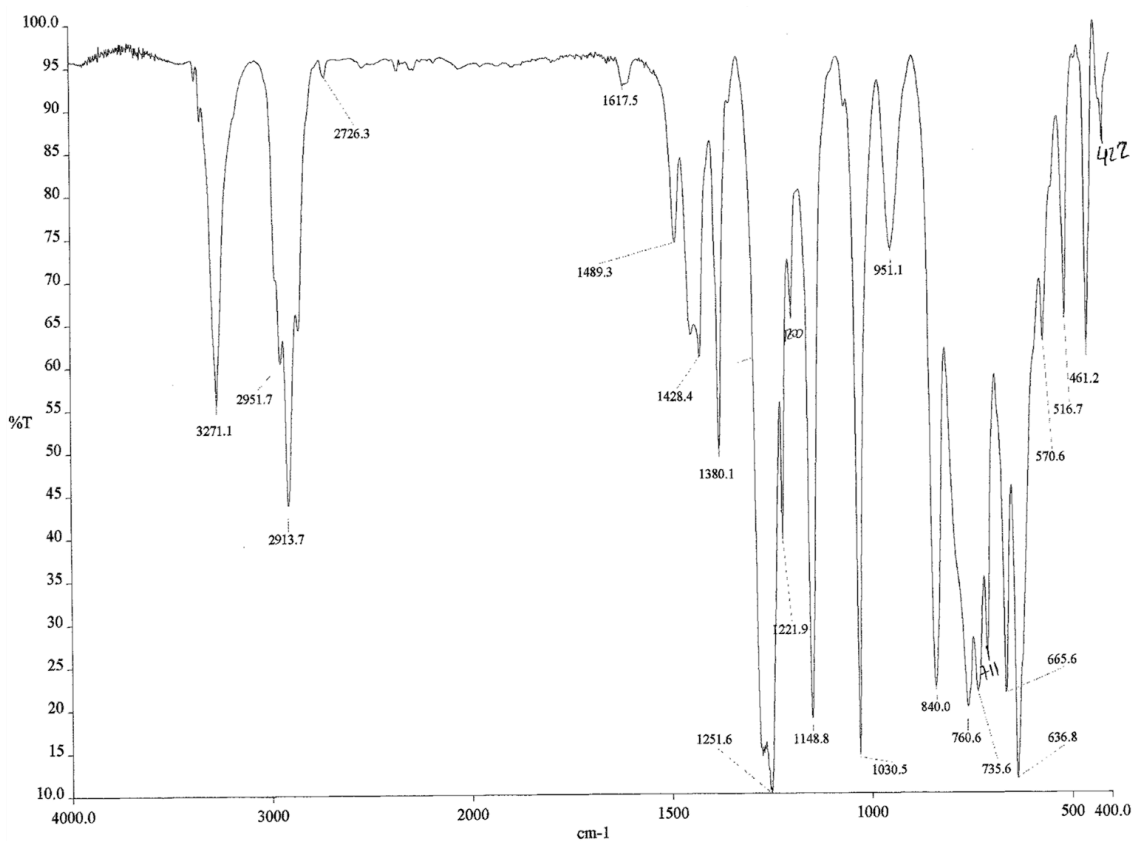
RMN-¹H (25 °C, CD₂Cl₂) de [Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-NH)(μ-NH₂)(μ-NMe)(OSO₂CF₃)] (54)



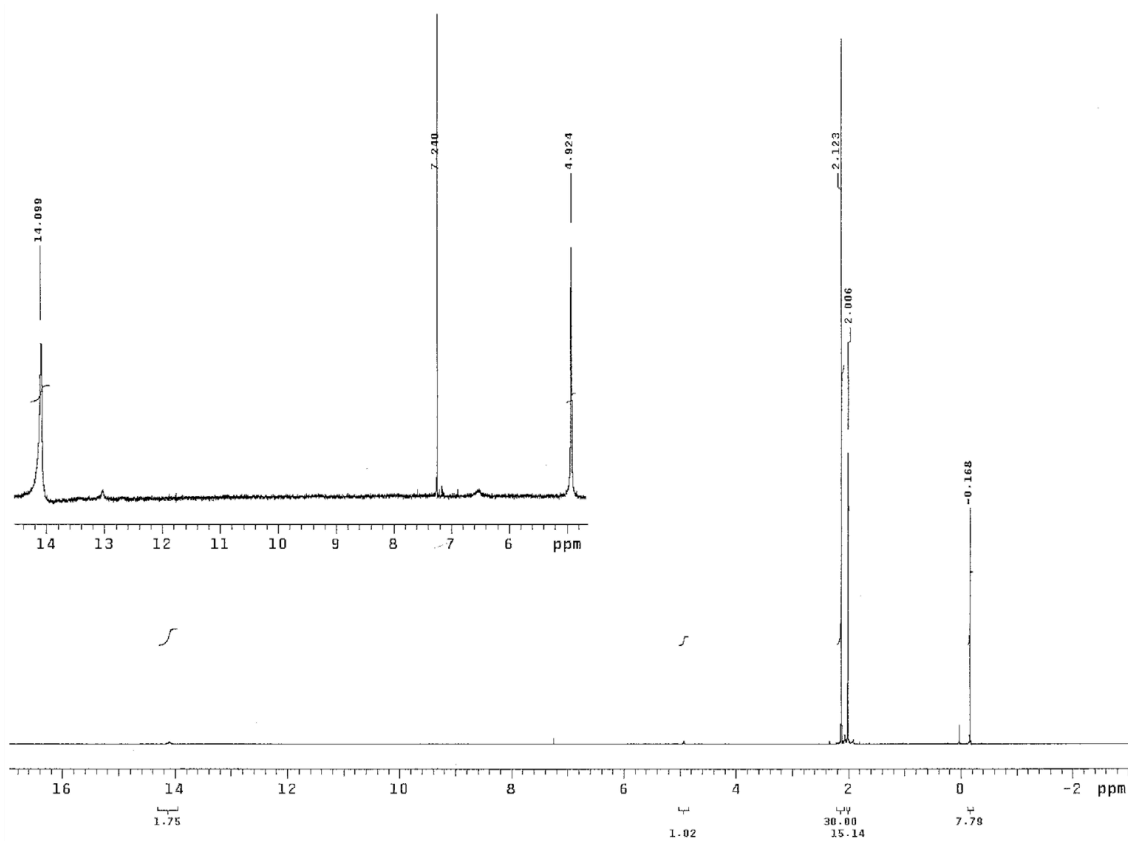
RMN-¹H (-30 °C, CD₂Cl₂) de [Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-NH)(μ-NH₂)(μ-NMe)(OSO₂CF₃)] (54)



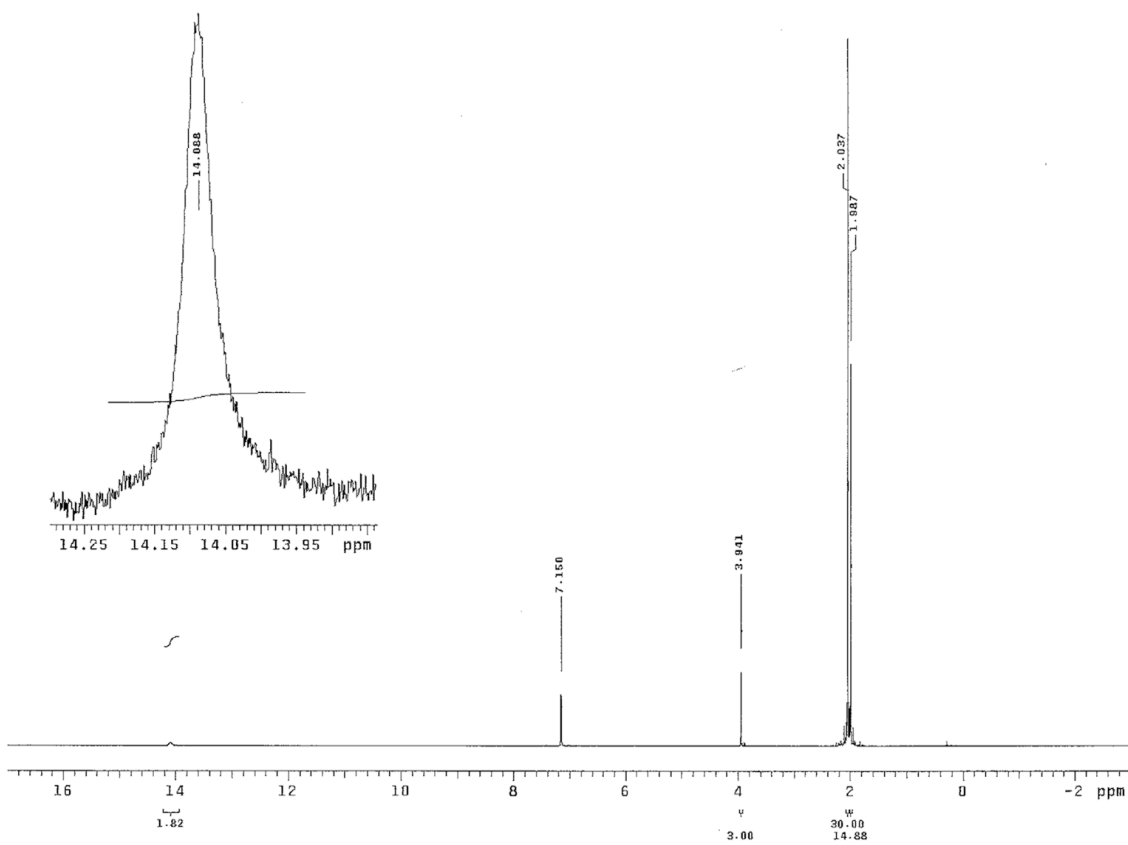
RMN-¹H (C₆D₆) de [Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-NH)₂(μ-NHMe)(OSO₂CF₃)] (55)



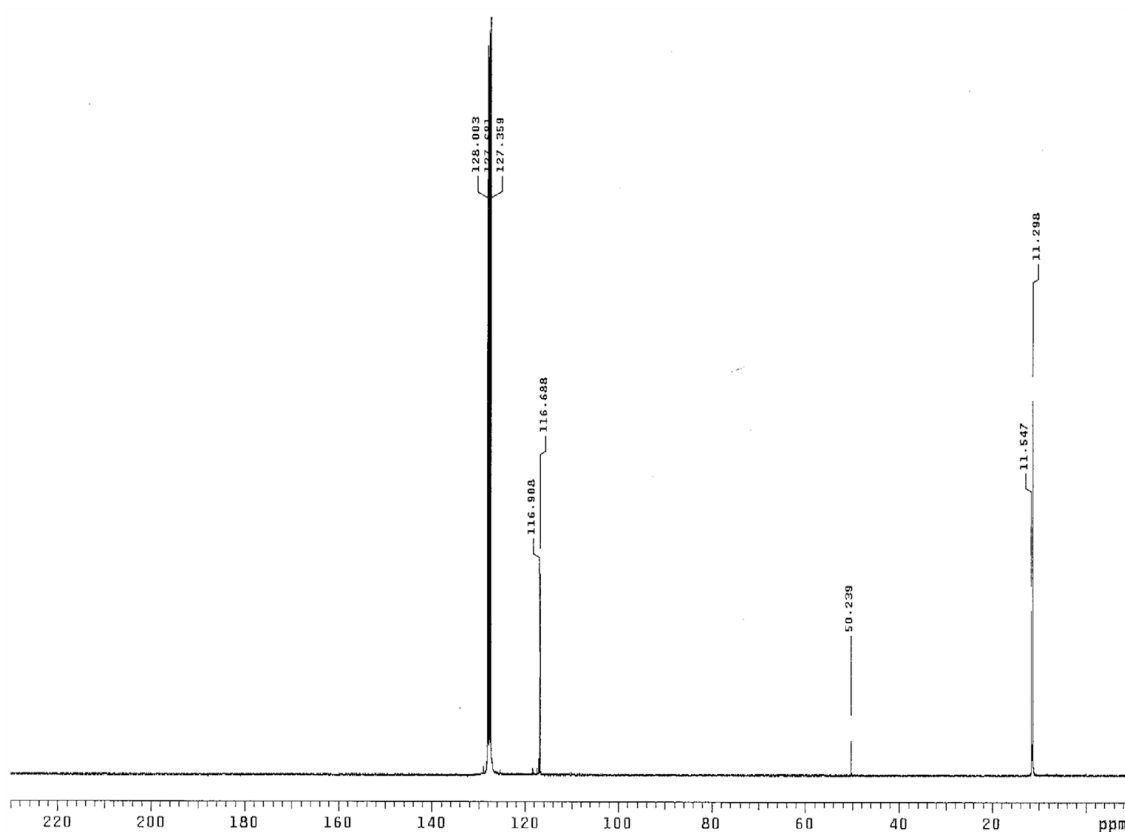
IR (KBr) de [Ti₃Cp*₃(μ₃-N)(μ-NH)₂(μ-NHSiMe₃)] [O₃SCF₃] (56)



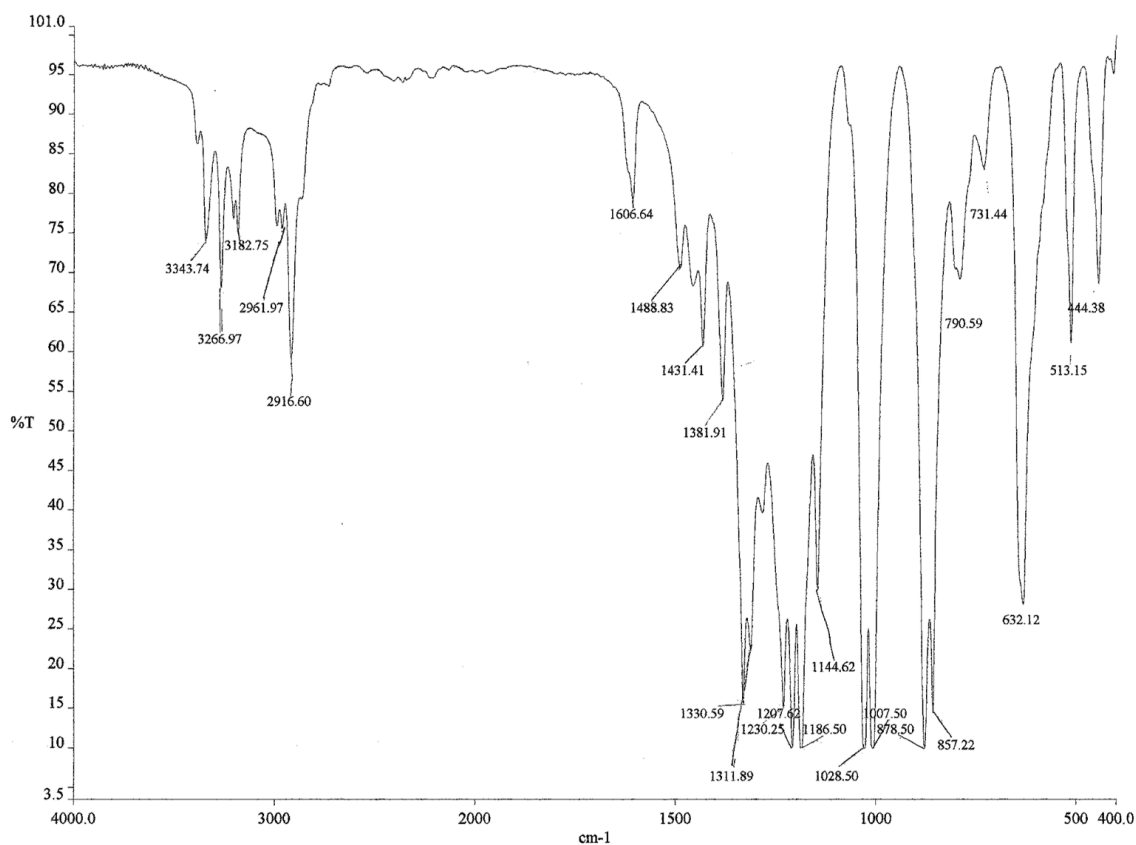
RMN- 1H ($CDCl_3$) de $[Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)(\mu-NH)_2(\mu-NHSiMe_3)][O_3SCF_3]$ (56)



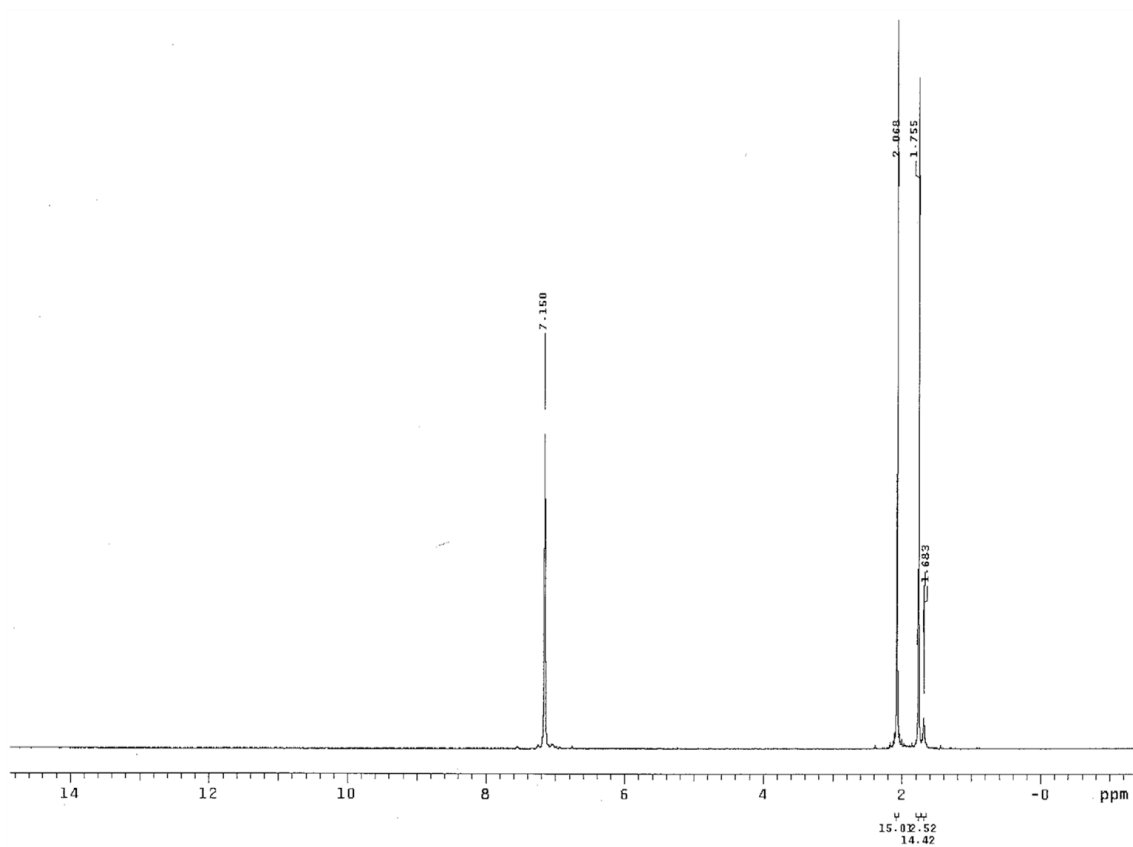
RMN- 1H (C_6D_6) de $[Ti_3Cp^*_3(\mu-NH)_2(\mu-NMe)(\mu_3-N)]$ (57)



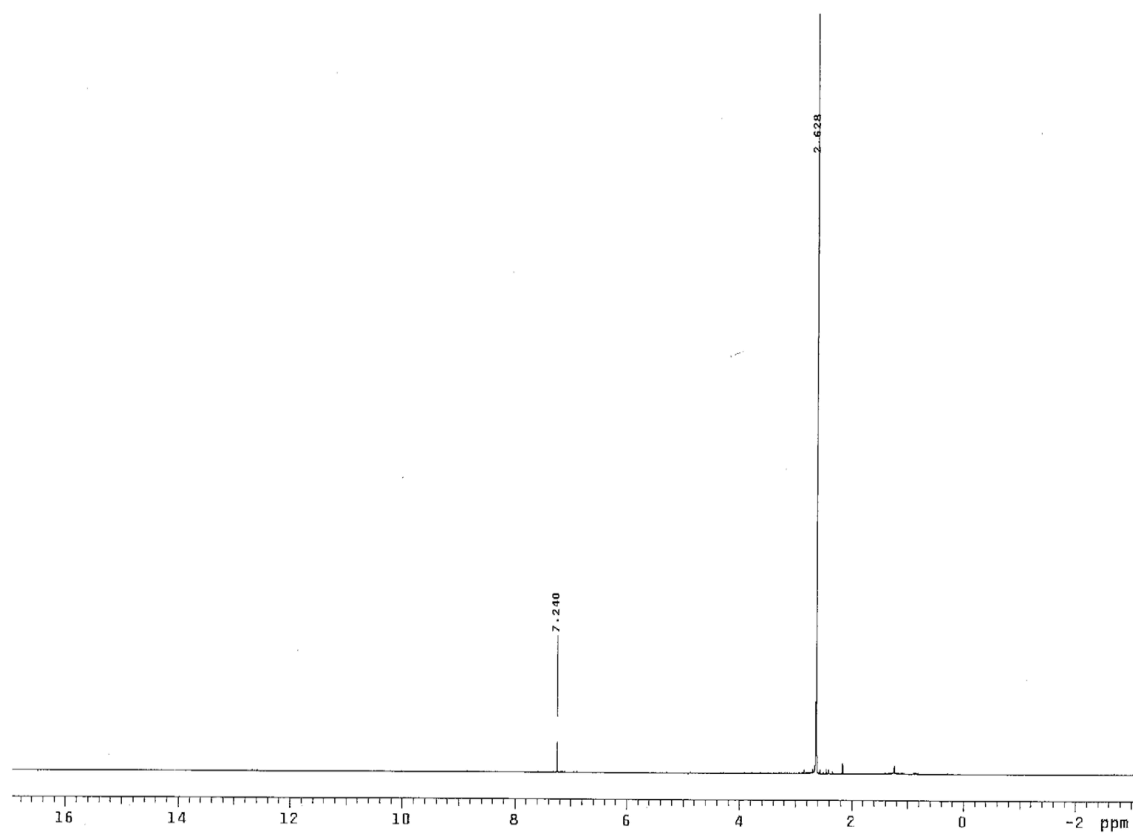
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de [Ti₃Cp*₃(μ-NH)₂(μ-NMe)(μ₃-N)] (57)



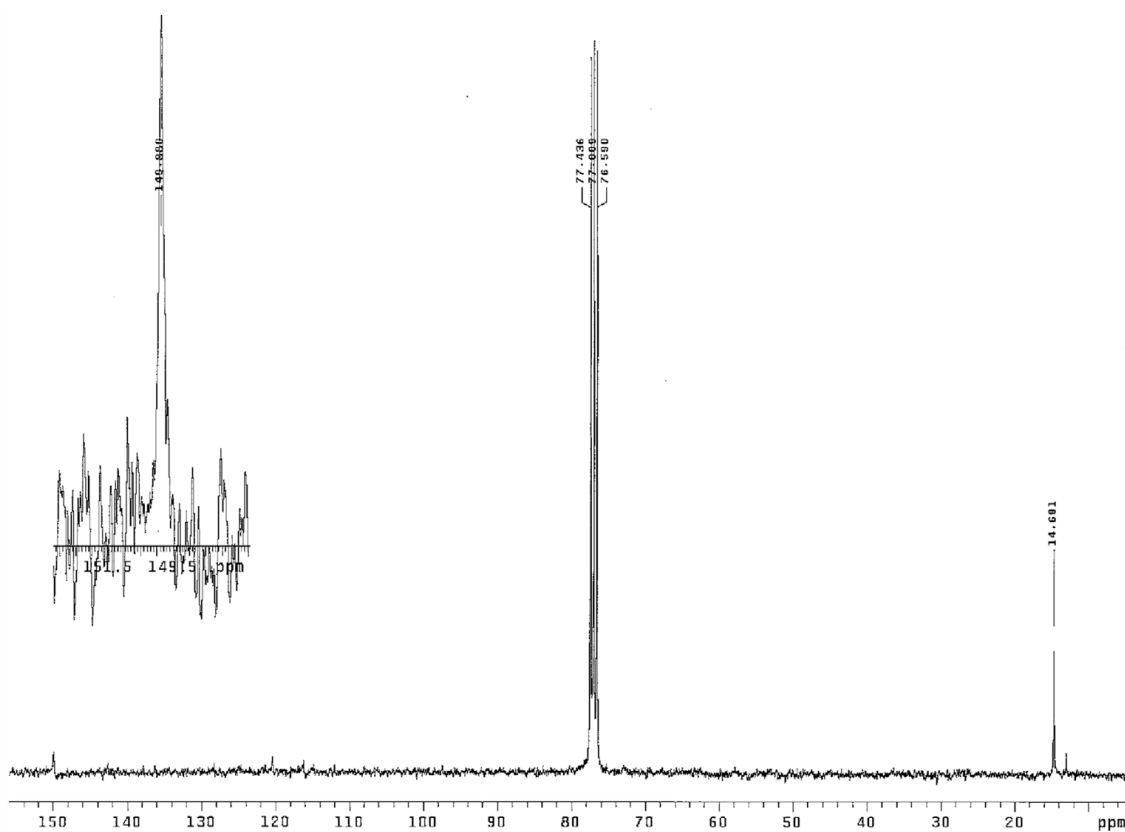
IR (KBr) de [Ti₂Cp*₂(μ-N)(NH₃)(μ-O₂SOCF₃)₂(OSO₂CF₃)] (59)



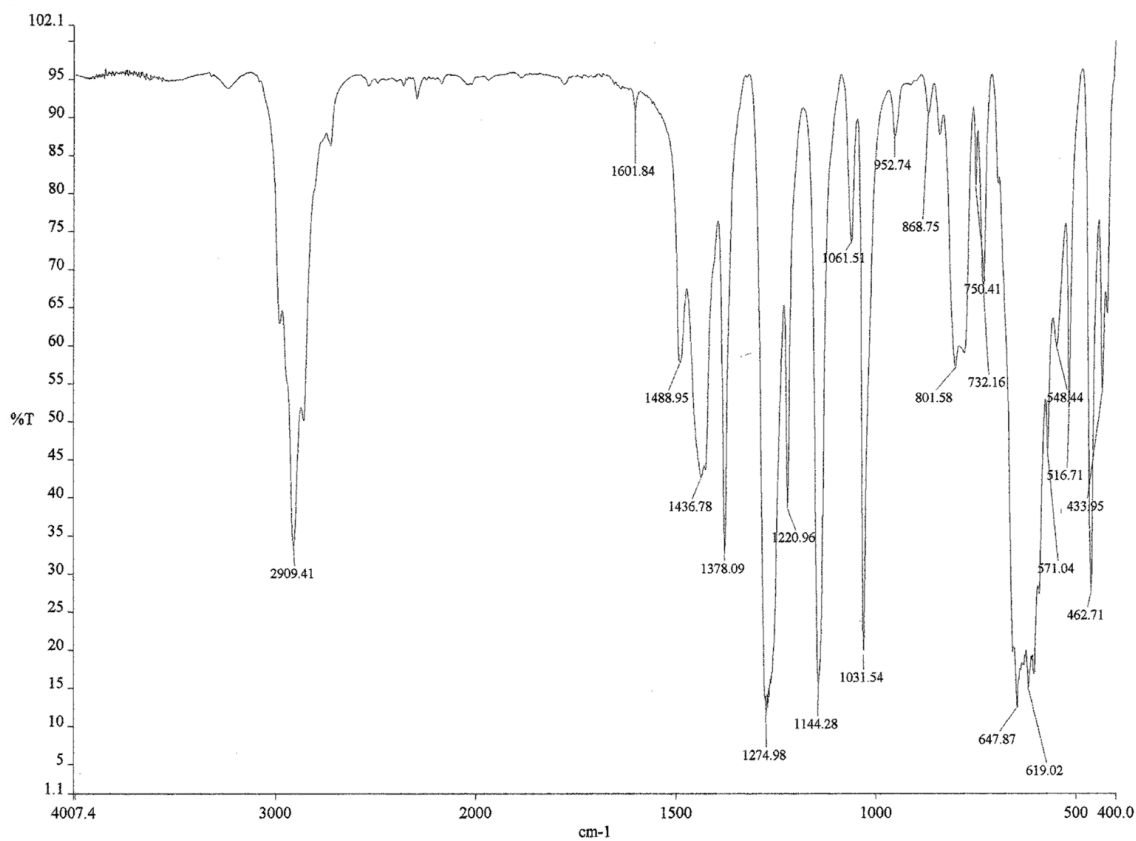
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{SOCF}_3)_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (**59**)



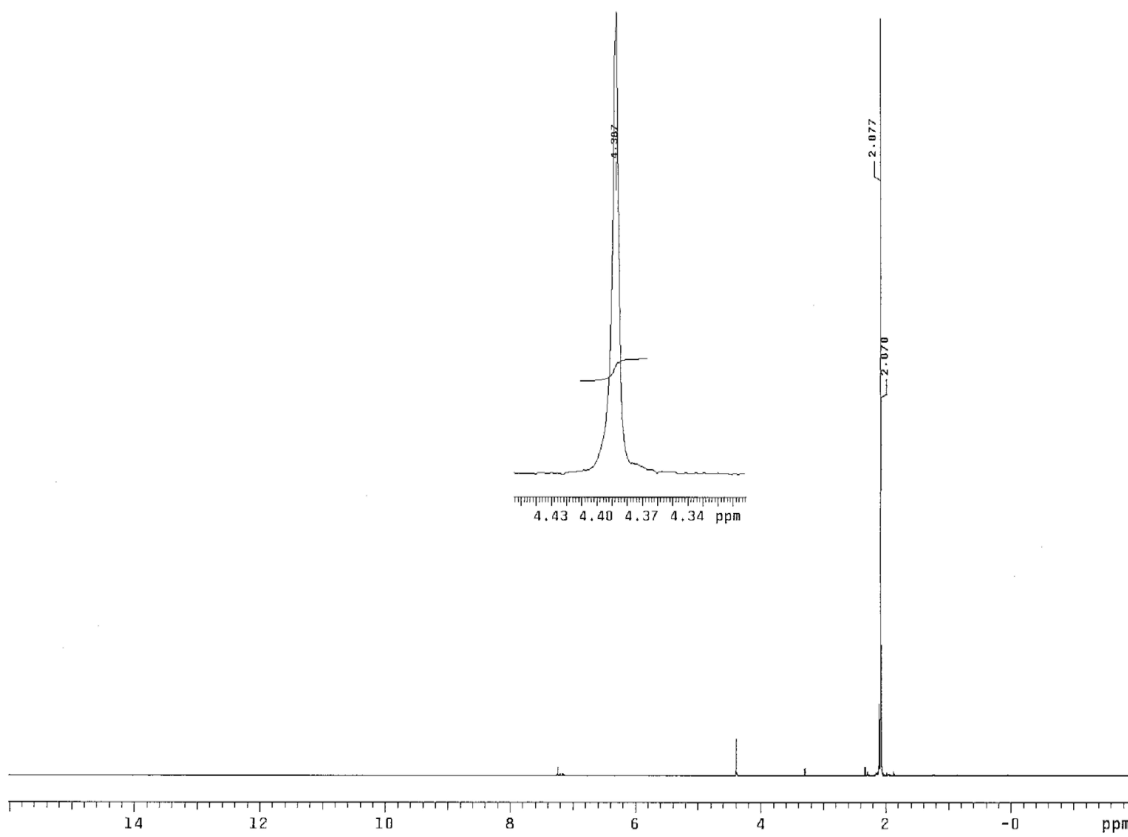
RMN- ^1H (CDCl_3) de $[\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$ (**63**)



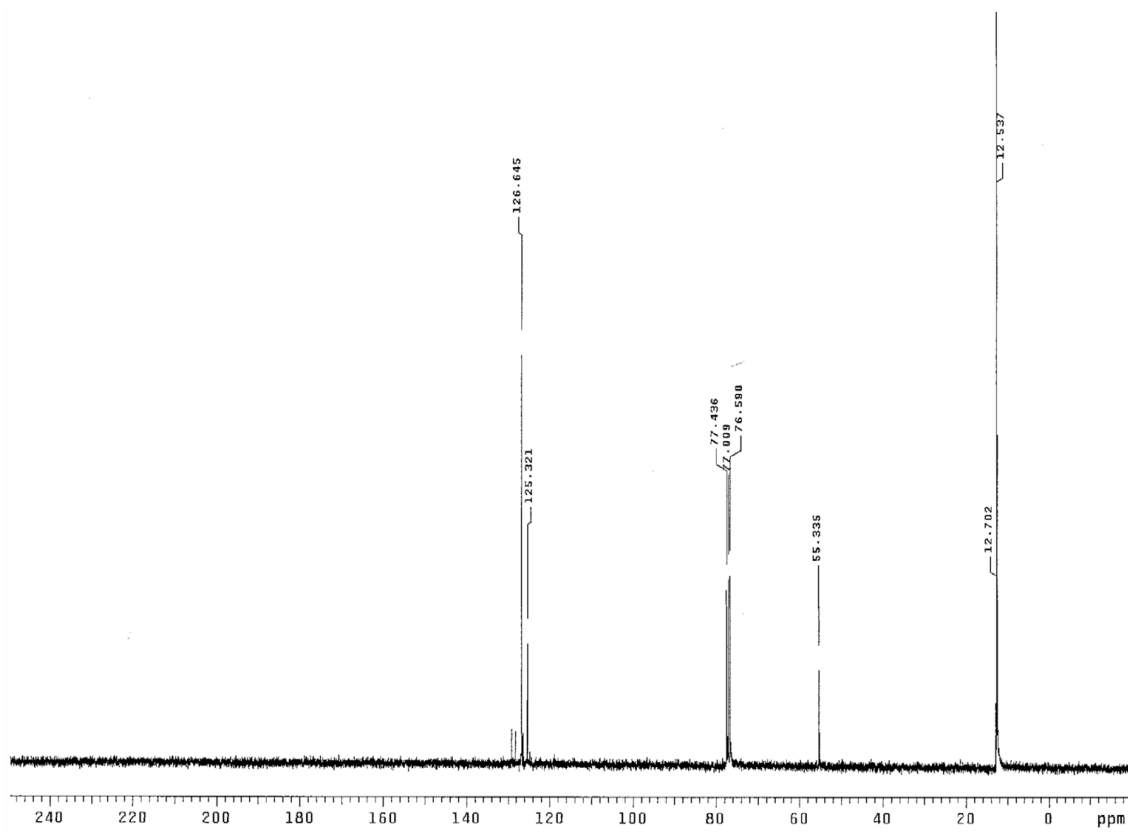
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) de [TiCp*(OSO₂CF₃)₃] (**63**)



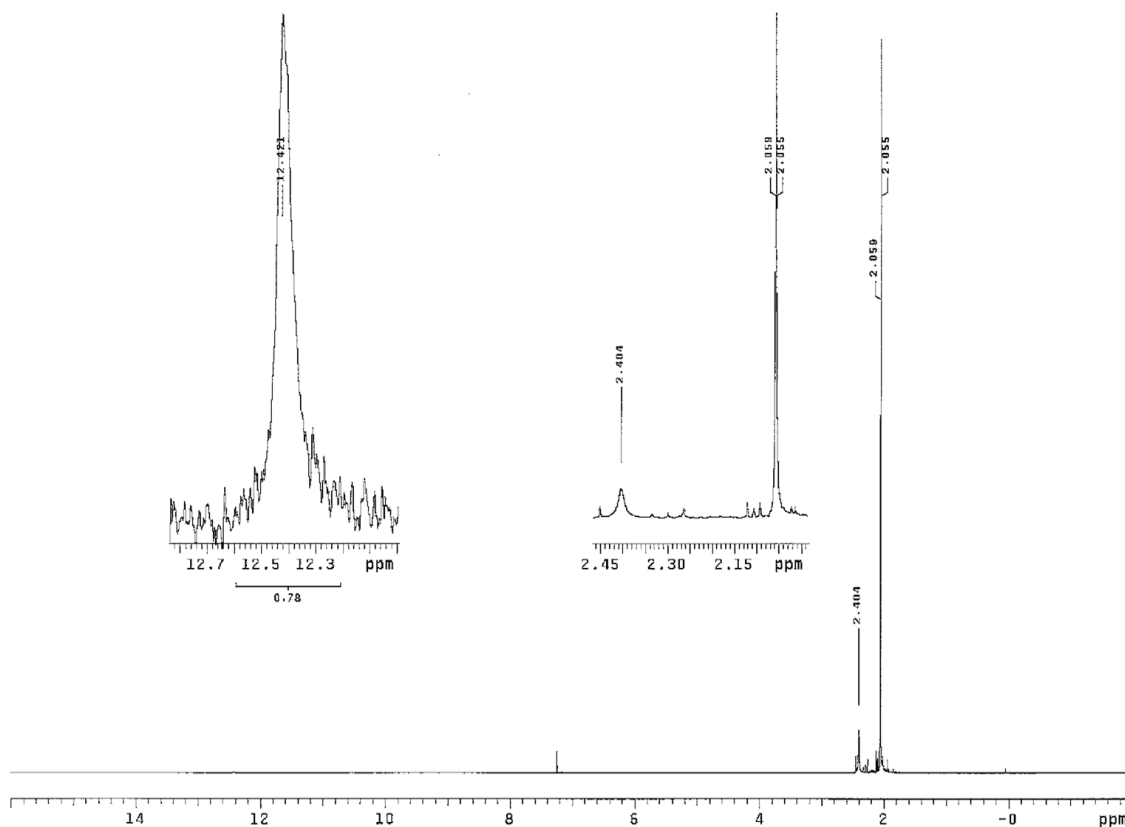
IR (KBr) de [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NMe)][O₃SCF₃] (**65**)



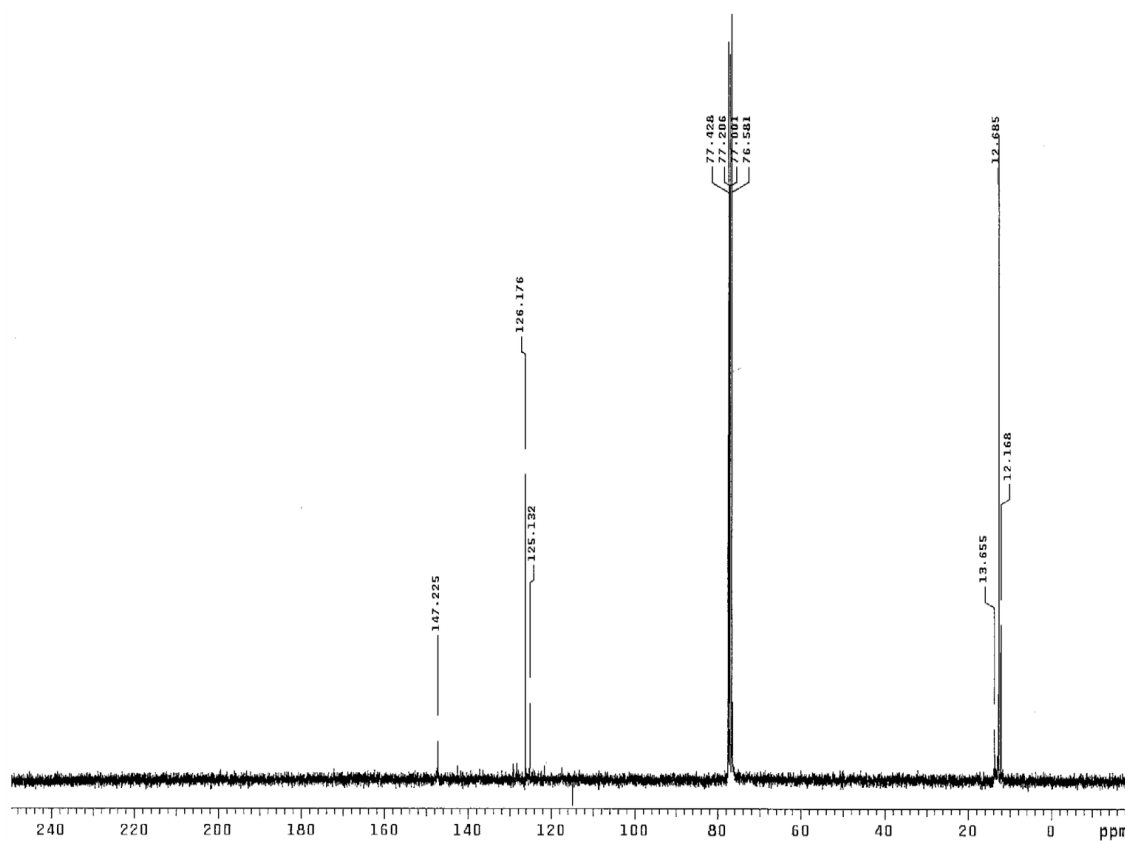
RMN-¹H (CDCl₃) de [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NMe)][O₃SCF₃] (65)



RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) de [{TiCp*}₄(μ₃-N)₃(μ₃-NMe)][O₃SCF₃] (65)



RMN- ^1H (CDCl_3) de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (**66**)



RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3(\mu_3\text{-NH})][\text{TiCp}^*(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4(\text{NH}_3)]$ (**66**)