

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

*Departamento de Química Inorgánica*



TESIS DOCTORAL

**NITRUROS MOLECULARES DE TITANIO CON  
ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 1, 2 Y 12**

**Adrián Pérez Redondo**

Alcalá de Henares, 2007



UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

*Departamento de Química Inorgánica*



TESIS DOCTORAL

**NITRUROS MOLECULARES DE TITANIO CON  
ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 1, 2 Y 12**

Memoria presentada en la Universidad  
de Alcalá por el Licenciado  
**Adrián Pérez Redondo** para optar al  
grado de Doctor en Química.



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

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

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: **“Nitruros moleculares de titanio con elementos de los Grupos 1, 2 y 12”** ha sido realizada por D. Adrián Pérez Redondo 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, junio de 2007

Fdo.: Dr. Miguel Mena Montoro

Fdo.: Dr. Carlos Yélamos Sánchez



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

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: “**Nitruros moleculares de titanio con elementos de los Grupos 1, 2 y 12**” ha sido realizada por D. Adrián Pérez Redondo 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, junio de 2007

Fdo.: Dr. Tomás Cuenca Ágreda



*Después de la experiencia tan dura, y a la vez gratificante, que supone el realizar una tesis doctoral, después de este tiempo de ilusiones, satisfacciones y desencuentros con la química, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a aquellos que me han ayudado a llegar hasta aquí:*

*A los Dres. Miguel Mena y Carlos Yélamos, por guiar y dirigir este trabajo, por sus consejos y aportaciones.*

*Al Dr. Avelino Martín, por la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en la Memoria, por sus reflexiones y enseñanzas.*

*A los Dres. Josep-María Poblet y Jorge J. Carbó, por los estudios teóricos realizados.*

*A Ana I. Albasanz y Celina López, por los ensayos de análisis elemental, y a José M<sup>a</sup> Arribas, por los espectros de masas. Al Dr. Miguel Galajov, por los estudios de RMN a baja temperatura, y a la Dra. Rosa Rojas, por los análisis termogravimétricos. A M<sup>a</sup> Jesús Bueno, por simplificar los trámites administrativos.*

*A mis padres y a mi hermano, por apoyarme y soportarme en los momentos más difíciles, aunque no entendieran por qué estaba de mal humor. A mis tías y mis abuelos.*

*A María, por ser compañera de alegrías y preocupaciones, por todos los momentos buenos que hemos compartido. A Patricia y Silvia, por animarme tantas veces. A Amara, por su ayuda y gran sentido del humor. A mis colegas de laboratorio, por la confianza que se alcanza con esta convivencia: Cristina, M<sup>a</sup> Carmen y Katrin, Noelia y Octavio, y los nuevos en el grupo, Alberto, Jorge y Miriam. A Gema y María, ¡lo conseguimos! Al resto de gente del departamento, en especial a Álvaro, los Chemas y Cristina, muchas gracias.*

*A Gustavo, Nerea, Santi, Elena, Nayo, Laura, Jota, Elena, Tomás, Jesús y Julián, por escucharme atentamente, por su infinita paciencia y el cariño demostrado.*



*A mis padres*



## ABREVIATURAS

Para facilitar la lectura de los capítulos, tablas, esquemas y figuras incluidas en este trabajo, a continuación aparece una ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas.

Ar	arilo
as	antisimétrica (IR)
<sup>n</sup> Bu o Bu	<i>normal</i> -butilo ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
c	cuartete (RMN)
COD/cod	1,5-ciclooctadieno (reactivo/ligando)
Cp	η <sup>5</sup> -ciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Cp*	η <sup>5</sup> -pentametilciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
Cp'	η <sup>5</sup> -trimetilsililciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (SiMe <sub>3</sub> ))
Cp <sup>Me</sup>	η <sup>5</sup> -metilciclopentadienilo (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)
CVD	deposición química en fase de vapor
d	absorción débil (IR), doblete (RMN), distancia (rayos-X)
descomp.	proceso de descomposición
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
ed.	edición
Ed./Eds.	editor/editores
EM	espectrometría de masas
Et	etilo
exc.	exceso
eV	electronvoltio
f	absorción fuerte (IR)
h	hora
HOMO	orbital molecular ocupado de mayor energía
Hz	hertzio (s <sup>-1</sup> )
hν	proceso inducido fotoquímicamente
IE	Técnica de Impacto Electrónico (EM)
<i>i</i> Pr o <sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -propilo ( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )

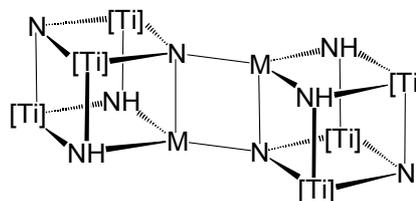
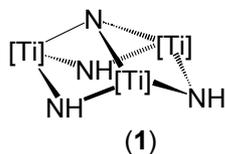
IR	espectrofotometría infrarroja
$^nJ$	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces, en Hz (RMN)
L	ligando
LUMO	orbital molecular vacío de menor energía
M	metal, masa molar
m	absorción media (IR), multiplete (RMN)
$[M]^+$	ion molecular (EM)
Me	metilo
mf	absorción muy fuerte (IR)
m/z	relación masa/carga (EM)
observ.	observado/a
pág.	página
Ph	fenilo
pmdta	<i>N,N,N',N',N''</i> -pentametildietilenotriamina
ppm	partes por millón (RMN)
Pr	propilo
py	piridina
pz	pirazolilo
R	grupo alquilo
R <sub>3</sub> -tach	1,3,5-trialquil-1,3,5-triazaciclohexano
R <sub>3</sub> -tacn	1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclonoano
RMN	espectroscopía de resonancia magnética nuclear
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 desacoplado a protón
RMN- <sup>13</sup> C	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 acoplado a protón
RMN- <sup>1</sup> H	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
s	simétrica (IR), singlete (RMN)
sa	singlete ancho (RMN)
t	tripleto (RMN)

$T$	temperatura
tach	triazaciclohexano
tacn	1,4,7-triazaciclononano
$t\text{Bu}$ o ${}^t\text{Bu}$	<i>terc</i> -butilo ( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ )
THF/thf	tetrahidrofurano (reactivo/ligando)
[Ti]	Ti( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), TiCp*
TMEN/tmen	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletlenodiamina (reactivo/ligando)
TMS	tetrametilsilano
*	valor medio de distancia o ángulo (rayos-X)
$\delta$	vibración de flexión en el plano (IR), desplazamiento químico (RMN)
$\Delta$	proceso inducido térmicamente
$\gamma$	vibración de esqueleto (IR)
$\eta^n$	coordinación de $n$ átomos ( $n$ -hapto)
$\mu$	disposición puente a 2 centros metálicos
$\mu_m$	disposición puente a $m$ centros metálicos
$\bar{\nu}$	número de onda (IR)
$\nu/\nu_{\text{st}}$	vibración de tensión de stretching (IR)

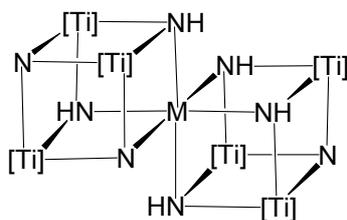


## ÍNDICE DE COMPUESTOS

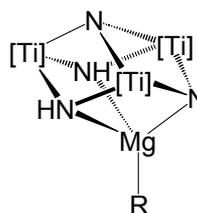
[Ti] = Ti( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) = TiCp\*



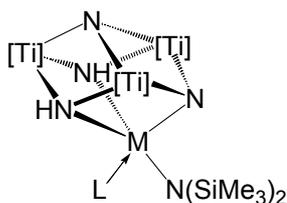
M = Li (2), Na (3), K (4), Rb (5), Cs (6)



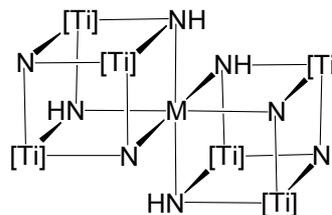
M = Na (7), K (8), Rb (9), Cs (10)



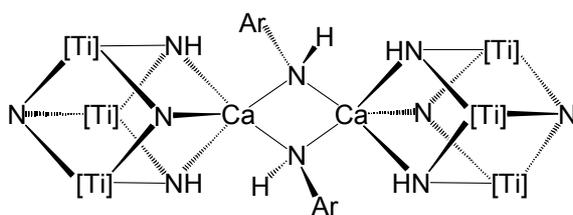
R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11), CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (12),  
CH<sub>2</sub>Ph (13), Cp (14),  
NH(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (25)



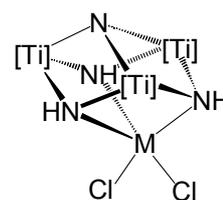
M = Ca; L = thf (16), 4-*t*Bupy (22)  
Sr; L = thf (17), 4-*t*Bupy (23)  
Ba, L = thf (18)



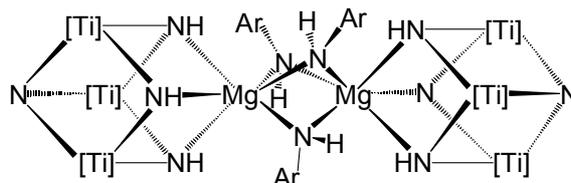
M = Mg (15), Ca (19), Sr (20), Ba (21)



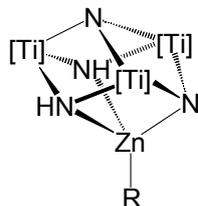
Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (24)



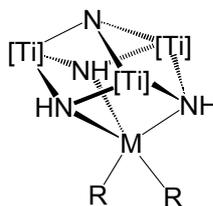
M = Ca (26), Mg (27)



Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (28)

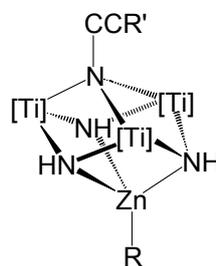
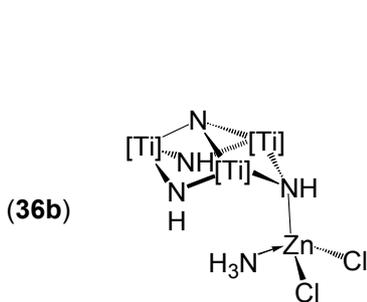


[Ti] = TiCp\*

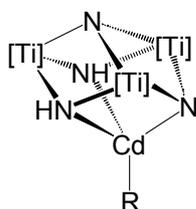


R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**29**), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**30**),  
Me (**31**), CH<sub>2</sub>Ph (**32**),  
C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>) (**34**),  
CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>NH(SiMe<sub>3</sub>) (**35**),  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**37**), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> (**38**),  
CCMe<sub>3</sub> (**39**),  
CCSiMe<sub>3</sub> (**40**), CPh (**41**)

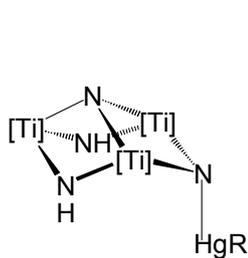
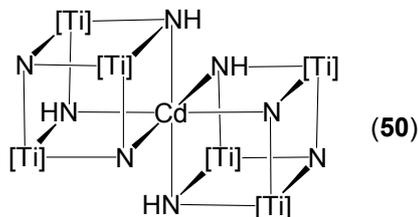
M = Zn, R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**33**),  
Zn, R = Cl (**36**),  
Cd, R = Cl (**45**),  
Hg, R = I (**52**)



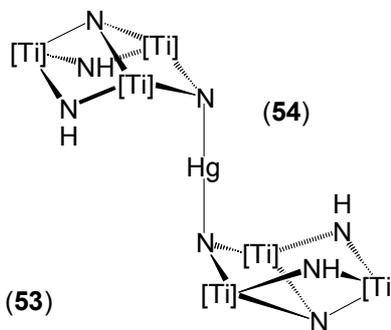
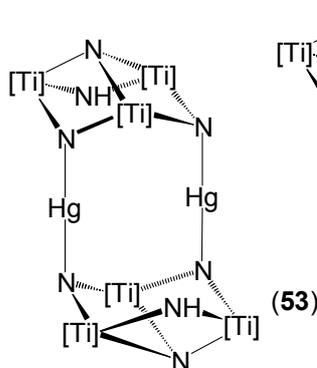
R = CCSiMe<sub>3</sub>, R' = SiMe<sub>3</sub> (**42**),  
CPh, R' = Ph (**43**),  
Me, R' = SiMe<sub>3</sub> (**44a**),  
Me, R' = Ph (**44b**)



R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**46**), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**47**),  
C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>) (**48**), CCSiMe<sub>3</sub> (**49**)



R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**51a**),  
CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**51b**)



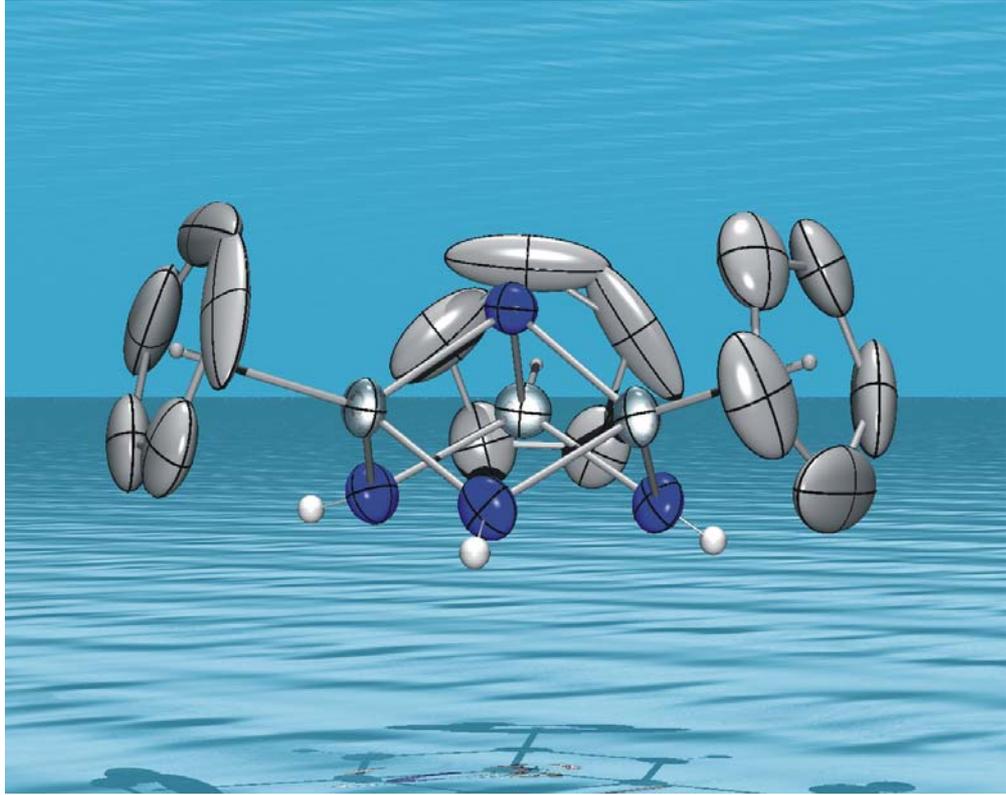
**ÍNDICE**

<b>CAPÍTULO 1. Introducción, objetivos y estructura de la Memoria .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. Azaheterometalocubanos de titanio con elementos de los Grupos 1 y 2 .....</b>	<b>19</b>
2.1. INTRODUCCIÓN.....	21
2.2. ESTUDIO PREPARATIVO .....	33
2.2.1. Azametalocubanos de titanio con metales alcalinos .....	33
2.2.2. Azametalocubanos de titanio con metales alcalino-térreos .....	37
2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	45
2.3.1. Espectrofotometría infrarroja.....	45
2.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	50
2.3.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X.....	55
2.3.3.A. Estudio de los complejos 2 y 3.....	56
2.3.3.B. Estudio de los complejos 8 - 10, 15 y 19 – 21 .....	63
2.3.3.C. Estudio del complejo 11 .....	70
2.3.3.D. Estudio del complejo 24 .....	72
2.3.3.E. Estudio del complejo 28 .....	75
2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE 3, 9 Y 15 .....	79
<b>CAPÍTULO 3. Azaheterometalocubanos de titanio con elementos del Grupo 12 .....</b>	<b>83</b>
3.1. INTRODUCCIÓN.....	85
<b>AZAHETEROMETALOCUBANOS DE TITANIO CON ZINC .....</b>	<b>95</b>
3.2. ESTUDIO PREPARATIVO .....	97
3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	109
3.3.1. Espectrometría de masas .....	109
3.3.2. Espectrofotometría infrarroja.....	112
3.3.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	116
3.3.4. Determinación estructural por difracción de rayos-X.....	128
3.3.4.A. Estudio del complejo 29 .....	128
3.3.4.B. Estudio del complejo 34 .....	130
3.3.4.C. Estudio del complejo 36b.....	134
3.3.4.D. Estudio del complejo 42 .....	136

<b>AZAHETEROMETALOCUBANOS DE TITANIO CON CADMIO O MERCURIO</b> .....	143
3.4. ESTUDIO PREPARATIVO .....	145
3.4.1. Azametalocubanos de titanio con cadmio .....	145
3.4.2. Azametalocubanos de titanio con mercurio .....	147
3.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL .....	153
3.5.1. Espectrometría de masas.....	153
3.5.2. Espectrofotometría infrarroja .....	154
3.5.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear .....	157
3.5.4. Determinación estructural por difracción de rayos-X.....	162
3.5.4.A. Estudio del complejo <b>49</b> .....	162
3.5.4.B. Estudio del complejo <b>50</b> .....	164
3.5.4.C. Estudio del complejo <b>53</b> .....	166
<b>CAPÍTULO 4. Parte experimental</b> .....	171
4.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO .....	173
4.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS .....	173
4.2.1. Análisis elemental de C, H y N .....	173
4.2.2. Espectrometría de masas.....	174
4.2.3. Espectrofotometría infrarroja .....	174
4.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear .....	174
4.2.5. Análisis termogravimétrico.....	175
4.2.6. Difracción de rayos-X .....	175
4.3. ESTUDIOS TEÓRICOS .....	180
4.4. PRODUCTOS DE PARTIDA.....	180
4.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES.....	182
4.5.1. $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ ( <b>1</b> ) .....	182
4.5.2. $[Li(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ ( <b>2</b> ).....	182
4.5.3. $[Na(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ ( <b>3</b> ).....	182
4.5.4. $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ ( <b>4</b> ) .....	183
4.5.5. $[Rb(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ ( <b>5</b> ).....	183
4.5.6. $[Cs(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ ( <b>6</b> ) .....	183

4.5.7. $[\text{Na}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (7) .....	184
4.5.8. $[\text{K}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (8).....	184
4.5.9. $[\text{Rb}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (9) .....	184
4.5.10. $[\text{Cs}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (10).....	185
4.5.11. $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (11) .....	185
4.5.12. $\{[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}\}$ (12).....	186
4.5.13. Reacción del complejo 1 con $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ .....	186
4.5.14. $[\text{CpMg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (14).....	186
4.5.15. $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (15) .....	187
4.5.16. $\{[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}\}$ (16) .....	188
4.5.17. $\{[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}\}$ (17) .....	188
4.5.18. Reacción del complejo 1 con $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ .....	188
4.5.19. $[\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (19) .....	189
4.5.20. $[\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (20) .....	189
4.5.21. $[\text{Ba}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (21).....	189
4.5.22. $\{[(4\text{-tBupy})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}\}$ (22) .....	190
4.5.23. $\{[(4\text{-tBupy})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}\}$ (23).....	190
4.5.24. $\{[\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}_2$ (24) .	191
4.5.25. $\{[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HN}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (25) .....	191
4.5.26. Evolución del complejo 24 en $\text{CDCl}_3$ .....	192
4.5.27. Evolución del complejo 25 en $\text{CDCl}_3$ .....	192
4.5.28. $\{[\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)]_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})]_2\}\}$ (28) ...	192
4.5.29. $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (29) .....	193
4.5.30. $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (30).....	193
4.5.31. $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (31) .....	194
4.5.32. $[(\text{PhCH}_2)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (32).....	195
4.5.33. Reacción del complejo 1 con $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .....	195
4.5.34. $\{[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (34) .....	195
4.5.35. $\{[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{Me})_2\text{SiCH}_2]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (35) .	196

4.5.36. $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>36</b> ) y $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>36b</b> )	196
4.5.37. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>37</b> )	197
4.5.38. $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>38</b> )	198
4.5.39. $[(\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>39</b> )	198
4.5.40. $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>40</b> )	198
4.5.41. $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>41</b> )	199
4.5.42. $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CSiMe}_3)\}]$ ( <b>42</b> )	200
4.5.43. $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CPh})\}]$ ( <b>43</b> )	200
4.5.44. Reacción del complejo <b>31</b> con $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ o $\text{PhC}\equiv\text{CH}$	201
4.5.45. $[\text{Cl}_2\text{Cd}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>45</b> )	202
4.5.46. $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>46</b> )	202
4.5.47. $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>47</b> )	203
4.5.48. $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\}\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>48</b> )	203
4.5.49. $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>49</b> )	203
4.5.50. $[\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ( <b>50</b> )	204
4.5.51. Reacción de <b>1</b> con $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ o $[\text{Hg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	204
4.5.52. $[\text{I}_2\text{Hg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ( <b>52</b> )	205
4.5.53. $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ( <b>53</b> )	205
4.5.54. $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ( <b>54</b> )	206
<b>Conclusiones</b>	207
<b>Summary</b>	213
<b>Bibliografía</b>	221
<b>Apéndice</b>	245

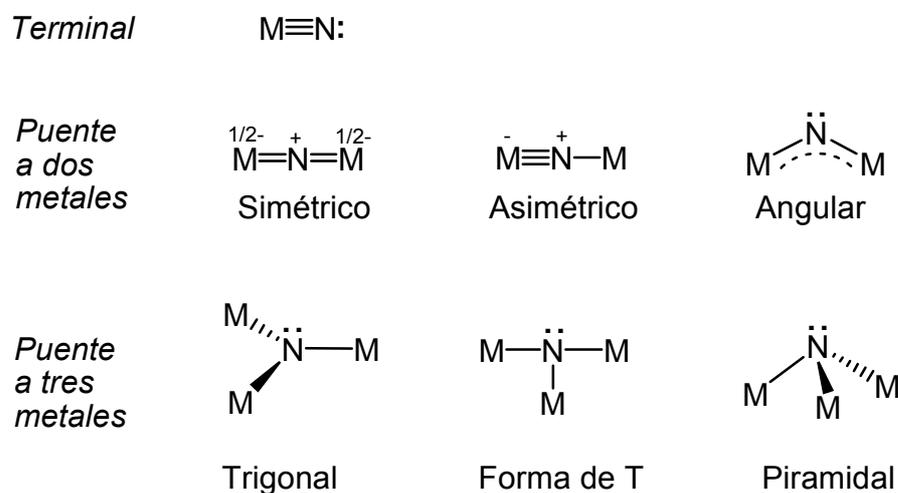


## **CAPÍTULO 1**

**Introducción, objetivos y estructura de la Memoria**



Los complejos nitruro de elementos de transición constituyen una amplia familia de compuestos inorgánicos que se conocen desde comienzos del siglo pasado,<sup>[1]</sup> aunque ha sido en las últimas décadas cuando el estudio de estas combinaciones ha experimentado un desarrollo importante.<sup>[2,3]</sup> En estos compuestos el ligando nitruro puede adoptar una disposición terminal, o actuar como puente a dos, tres o más átomos metálicos (figura 1.1).



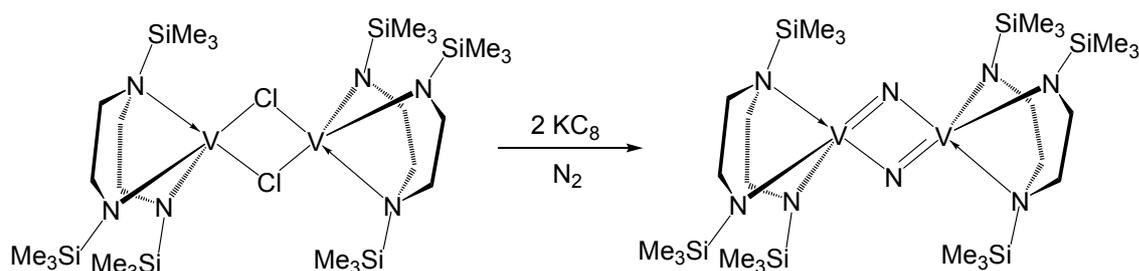
**Figura 1.1.** Algunas de las posibilidades de coordinación del ligando nitruro.

En los compuestos que contienen este ligando terminal, el grupo nitruro forma un enlace triple con un átomo metálico en estado de oxidación elevado. La gran mayoría de los complejos nitruro terminales se restringe a metales de los Grupos 6-8, y suelen prepararse por tratamiento de diversos derivados con amoníaco en presencia de agentes oxidantes o con azidas. Igualmente pueden obtenerse mediante la transferencia del grupo nitruro entre especies.<sup>[2]</sup>

Sin embargo, cuando actúa como ligando puente a varios centros metálicos (entre dos y seis) da lugar a combinaciones polinucleares con estructuras muy variadas, que en ocasiones no se encuentran bien definidas.<sup>[3]</sup> La diversidad desde el punto de vista estructural y de enlace ha motivado la realización de estudios teóricos para explicar las características de estos

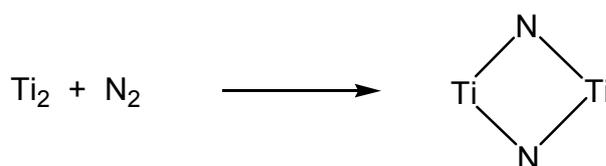
sistemas.<sup>[4]</sup> Adicionalmente los complejos con ligandos nitruro puente suscitan un gran interés debido a que pueden considerarse modelos o intermedios de procesos industriales importantes como la fijación y reducción de nitrógeno molecular, el proceso Haber en la síntesis de amoníaco y la preparación de nitruros metálicos.

Desde hace varias décadas se conocen numerosos complejos metálicos con dinitrógeno como ligando,<sup>[5]</sup> pero solo algunos de los sistemas homogéneos reducen  $N_2$  a  $NH_3$  de forma estequiométrica, y el único ejemplo de ciclo catalítico de reducción en condiciones suaves ha sido descrito por Schrock recientemente.<sup>[6]</sup> A menudo muchas de las especies capaces de romper el triple enlace presente en la molécula de  $N_2$  originan complejos nitruro muy estables, como el derivado dinuclear de vanadio que se muestra en el esquema 1.1.<sup>[7]</sup>



**Esquema 1.1.**

Con la intención de esclarecer los procesos de reducción u oxidación catalítica de  $N_2$  en superficies metálicas, se está investigando la capacidad de fijación de nitrógeno en algunos dímeros, trímeros y pequeños clústeres metálicos (metales desnudos) en fase gaseosa o en matrices inertes.<sup>[8]</sup> Particularmente el sistema  $Ti_2$  en fase gaseosa o en matrices de neón o argón es capaz de romper el enlace triple de la molécula de dinitrógeno en una única etapa y con una barrera de activación no muy elevada, para dar el nitruro cíclico  $Ti(\mu-N)_2Ti$  (esquema 1.2).<sup>[9]</sup> Este sistema podría ser un intermedio en la formación de nitruro de titanio  $TiN$  por reacción directa de los elementos a altas temperaturas (1000-1400 °C).



Esquema 1.2.

Además, y dentro de la investigación en el área de materiales inorgánicos, los complejos nitruro polinucleares pueden emplearse como precursores moleculares en la síntesis de nitruros metálicos, lo que permite acceder a estructuras diferentes de las que se obtienen mediante los métodos tradicionales de preparación.<sup>[10]</sup> Por ejemplo, la pirólisis a ~820 °C del complejo  $[\{\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})_2\}_5(\mu\text{-N})_2(\mu_3\text{-N})_3]$  proporciona nitruro de tántalo cúbico en lugar de la fase hexagonal, que es termodinámicamente más estable a esa temperatura (figura 1.2).<sup>[11]</sup>

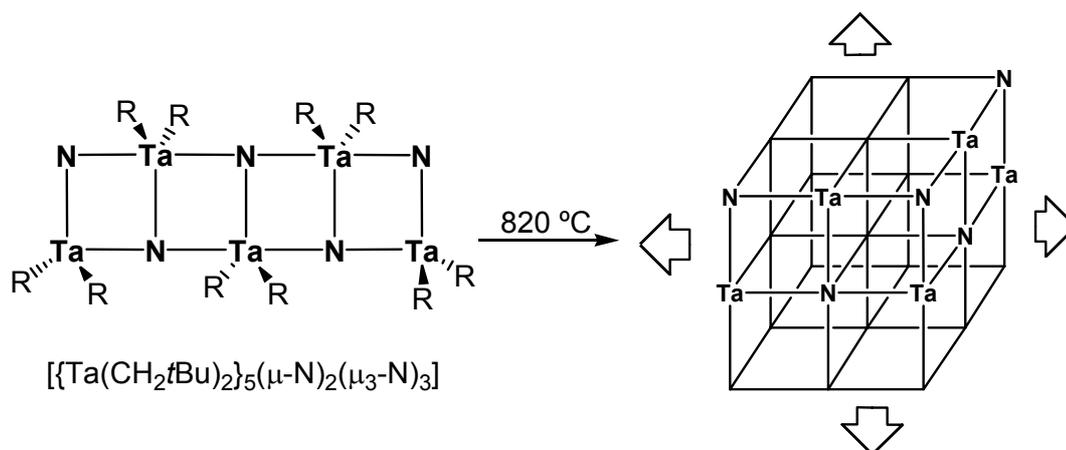
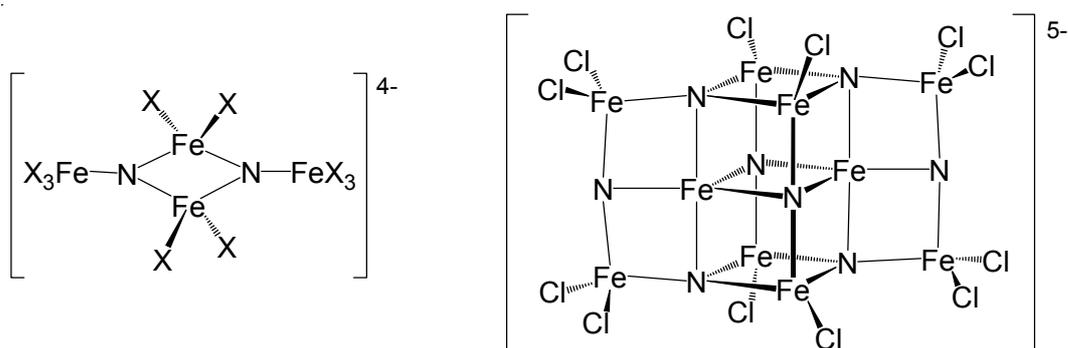


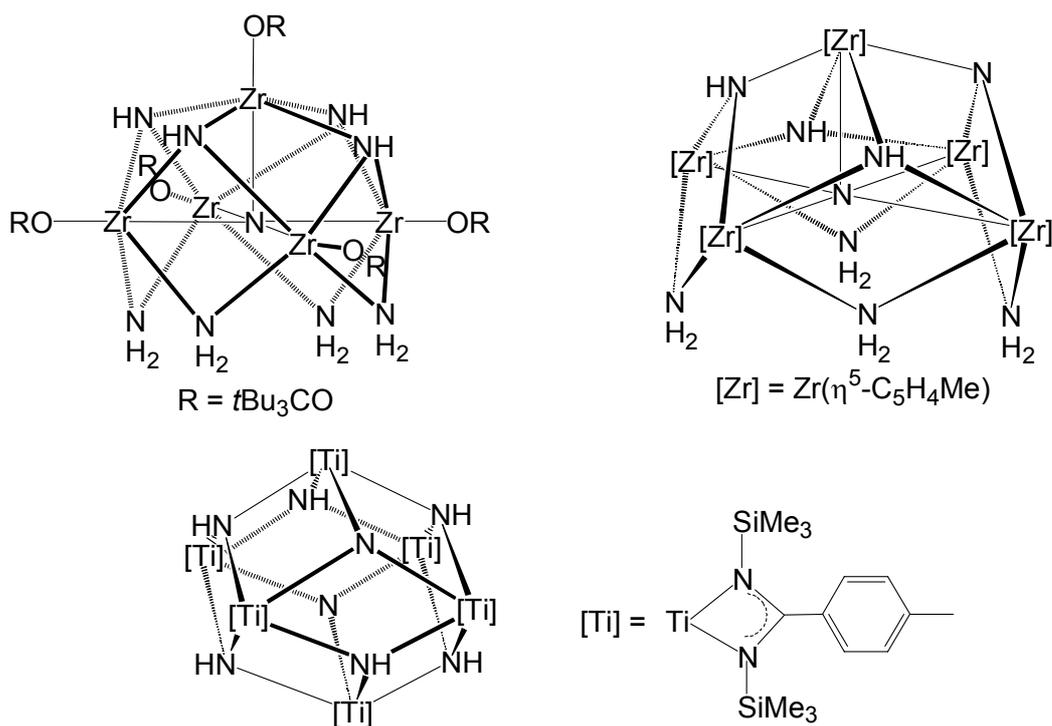
Figura 1.2.

Muy recientemente, y en el contexto de una nueva resolución cristalográfica del cofactor de hierro y molibdeno (cofactor FeMo) de la enzima nitrogenasa que detecta un átomo ligero (posiblemente N, C u O) entre seis átomos de hierro, el grupo de R. H. Holm está desarrollando una amplia investigación en nuevos nitruros polinucleares de hierro (figura 1.3) que permitan entender la estructura y el modo de actuación de este sistema biológico.<sup>[12]</sup>



**Figura 1.3.** Complejos nitruro de hierro sintetizados por el grupo de Holm.

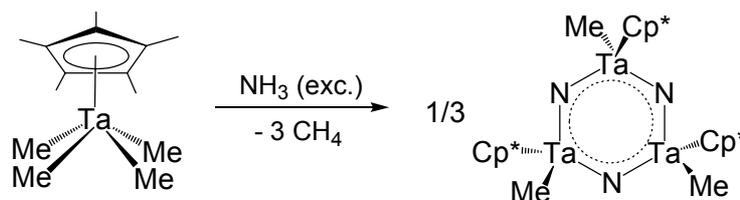
Si nos centramos en nitruros moleculares de los primeros grupos de transición (Grupos 4 y 5), la mayoría presentan estructuras complicadas que incluyen en muchos casos grupos imido y amido junto con los ligandos nitruro, como se muestra en la figura 1.4 para algunos ejemplos de titanio y zirconio.<sup>[13]</sup>



**Figura 1.4.**

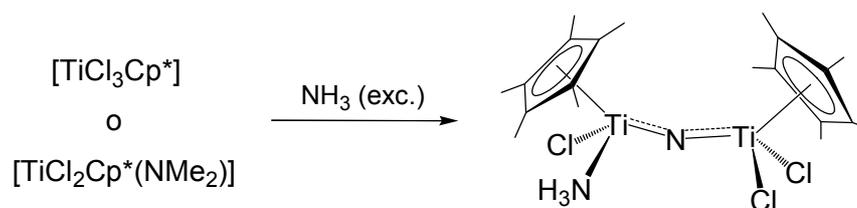
Entre los diversos métodos existentes para la preparación de estos compuestos polinucleares, uno de los más empleados consiste en la amonólisis de derivados organometálicos que contienen sustituyentes voluminosos fuertemente unidos al centro metálico.<sup>[3,11,13]</sup> La presencia de

estos ligandos (ciclopentadienilos, alcóxidos, amidinatos...) en los reactivos de partida permite la obtención de sistemas discretos y solubles que se pueden caracterizar más fácilmente. Por ejemplo, el tratamiento del compuesto  $[\text{TaCp}^*\text{Me}_4]$  con un exceso de amoníaco a  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 días proporciona el complejo trinuclear de tántalo  $[\{\text{TaCp}^*\text{Me}\}_3(\mu\text{-N})_3]$  (esquema 1.3).<sup>[14]</sup>



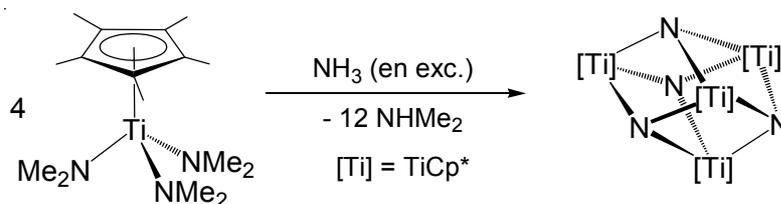
Esquema 1.3.

A mediados de los años 90, y dentro del estudio de especies organometálicas de los primeros grupos de transición con ligandos pentametilciclopentadienilo ( $\text{Cp}^*$ ) que venía realizando nuestro grupo de investigación, comenzamos a interesarnos en la preparación de complejos nitruro e imido polinucleares de los primeros grupos de transición utilizando la amonólisis como vía de síntesis (esquema 1.4).<sup>[15,16]</sup>



Esquema 1.4.

En uno de los trabajos publicados se describió el primer nitruro organometálico con estructura metalocubana,  $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ , que se obtuvo mediante el tratamiento con amoníaco del derivado amido  $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$  a temperaturas entre  $80$  y  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (esquema 1.5).<sup>[17]</sup> Poco después el grupo de Bottomley aisló el compuesto análogo de vanadio  $[\{\text{VCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ .<sup>[18]</sup>



Esquema 1.5.

Con anterioridad a nuestros estudios, H. W. Roesky y colaboradores habían preparado el complejo trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) mediante la amonólisis de  $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$  a temperatura ambiente en hexano (esquema 1.6).<sup>[19]</sup>



Esquema 1.6.

La estructura molecular de **1** (figura 1.5) está formada por un anillo central “ $\text{Ti}_3(\text{NH})_3$ ” en el que los átomos de titanio definen un plano. Por encima de este se encuentra el ligando nitruro ( $\equiv\text{N}$ ) equidistante a cada metal y por debajo los grupos imido basales ( $>\text{NH}$ ). Los ligandos  $\text{Cp}^*$  están situados sobre los átomos de titanio, ligeramente inclinados hacia el grupo nitruro apical. El esqueleto central  $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$  presenta una disposición de cubo al que le falta un vértice, por lo que podría decirse que posee una estructura precubana.

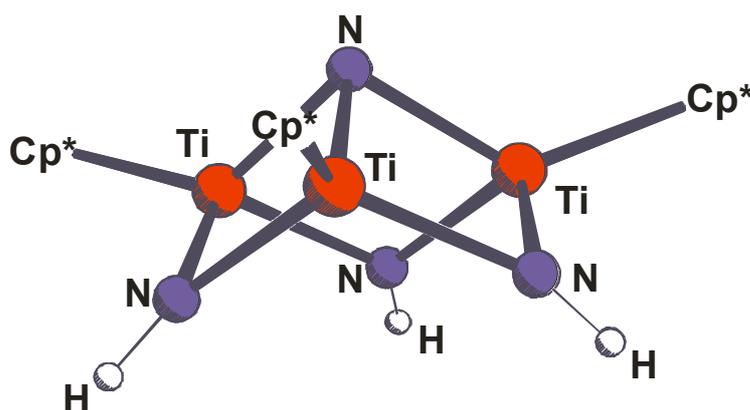
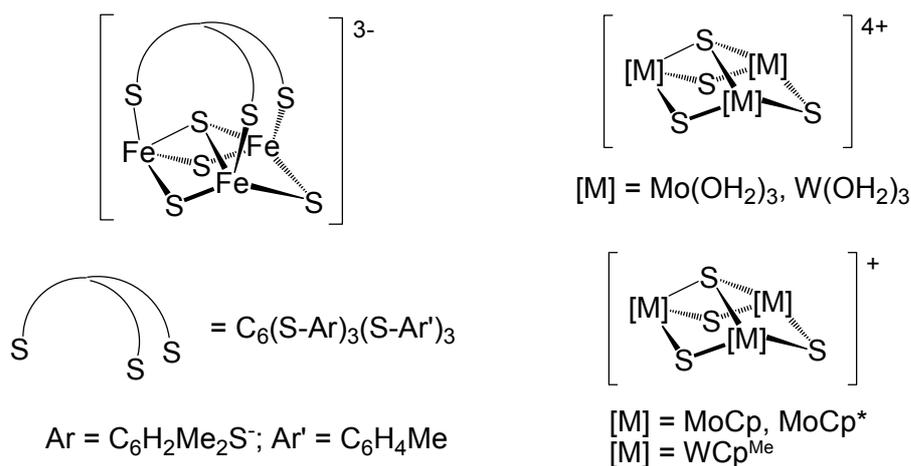


Figura 1.5.

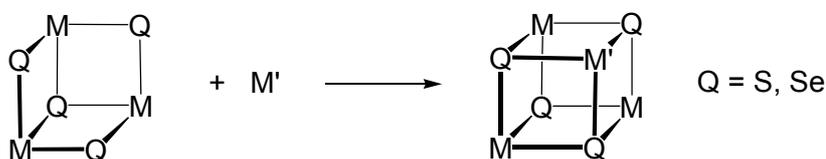
La geometría del complejo **1** recuerda a la que exhiben algunos sulfuros metálicos moleculares,<sup>[20]</sup> como los que aparecen en la figura 1.6. Estos sistemas están formados por tres átomos metálicos unidos mediante puentes

sulfuro, proporcionando una disposición de cubo incompleto o precubana. A su vez muchos de ellos presentan enlaces metal-metal, lo que les confiere unas propiedades y características muy interesantes. Asimismo en algunos casos se han podido preparar los clústeres análogos de selenio, en los que átomos de molibdeno o volframio se unen a través de puentes seleniuro.<sup>[20b,c]</sup>



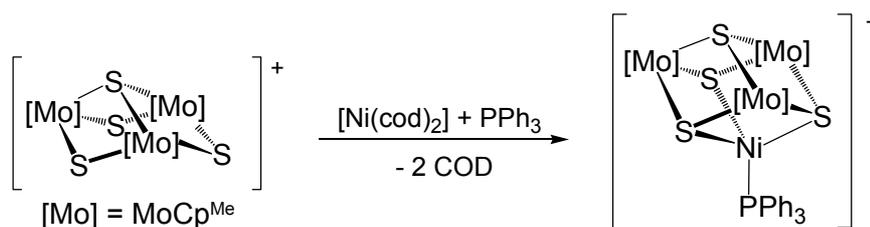
**Figura 1.6.**

Los sistemas trinucleares de azufre pueden incorporar fragmentos inorgánicos al vértice vacante de su estructura precubana, lo que permite obtener un amplio número de clústeres homo- y heterometálicos con geometrías tipo cubo.<sup>[20]</sup> En la bibliografía este método de síntesis de derivados cubanos se denomina estrategia [3+1], debido a que se produce la unión entre una unidad trinuclear y un fragmento monometálico (esquema 1.7).<sup>[21]</sup>



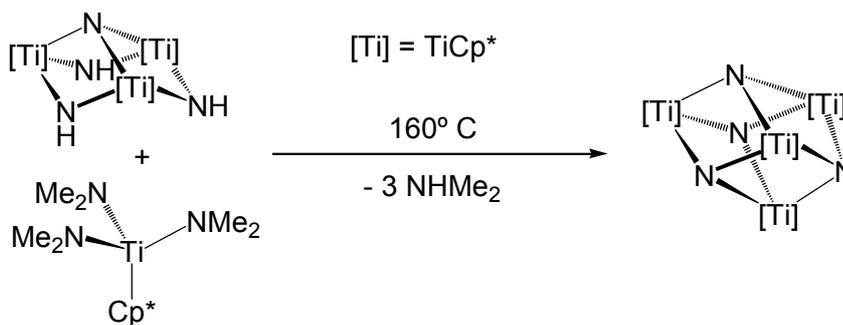
**Esquema 1.7.**

A modo de ejemplo, en el esquema 1.8 se recoge la reacción del clúster de molibdeno  $[\{\text{MoCp}^{\text{Me}}(\mu\text{-S})\}_3(\mu_3\text{-S})]^+$  con un derivado de níquel para dar una especie heterometálica con estructura de cubo.<sup>[22]</sup>



Esquema 1.8.

La analogía entre el sistema trinuclear **1** y estos clústeres metálicos nos sugirió utilizar esta misma estrategia para sintetizar la especie  $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$  a partir del complejo trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y  $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$  (esquema 1.9), lo que supone la incorporación del fragmento “TiCp\*” al vértice vacante del sistema precubano.<sup>[16]</sup>



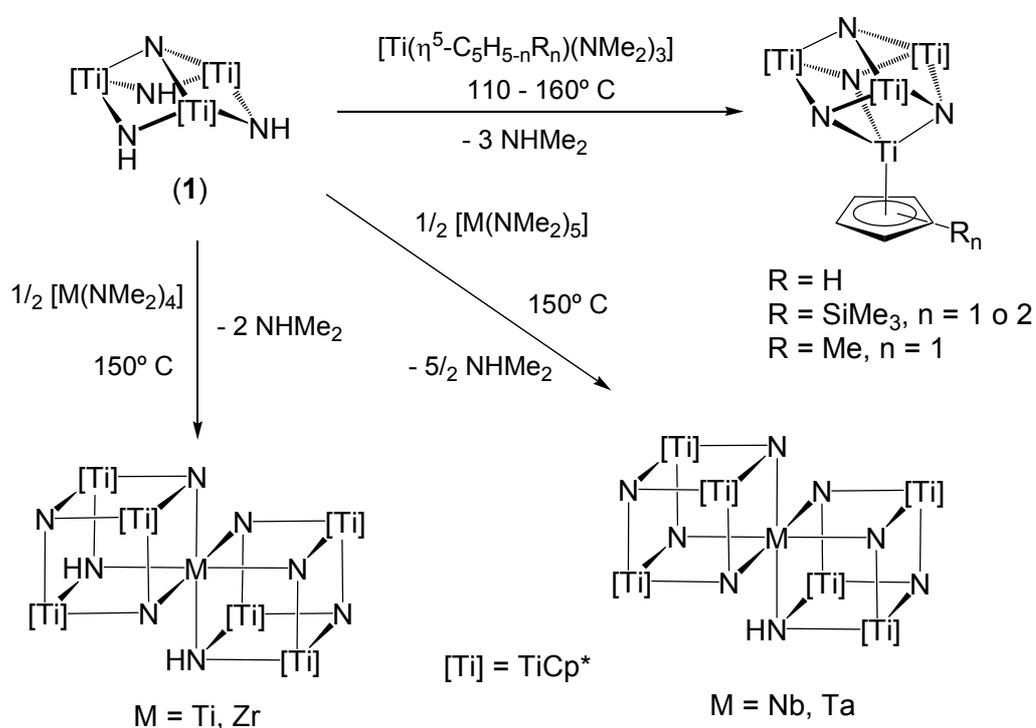
Esquema 1.9.

De acuerdo con este resultado nos planteamos la posibilidad de agregar diferentes fragmentos inorgánicos al complejo  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), estableciendo un método sistemático y útil para preparar especies homo- o heterometálicas con geometrías de tipo cubo. Esta perspectiva abría nuevos horizontes en el grupo de investigación, y permitía construir una gran variedad de nitruros moleculares que denominamos genéricamente **azaheterometalocubanos de titanio**.

Los procesos iniciales en los que se empleaba la estrategia [3+1] con el ligando preorganizado **1** buscaban la incorporación de elementos de los primeros grupos de transición.<sup>[23]</sup> En las primeras reacciones que se llevaron a cabo estaban implicados carbonilos metálicos del Grupo 6, y se producía la

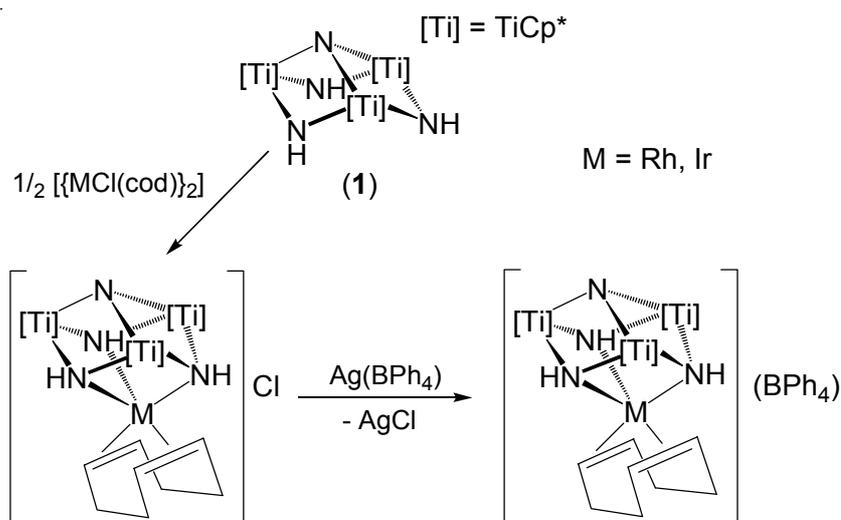


Sin embargo, con compuestos amido que carecían de ligandos lábiles en su esfera de coordinación eran necesarias temperaturas elevadas para que tuviera lugar la reacción con el sistema trinuclear **1**, obteniéndose los primeros complejos nitruro organometálicos con estructura dicubana de vértice común (esquema 1.12).<sup>[16,25]</sup>



Esquema 1.12.

Por otro lado, el complejo **1** también era capaz de incorporar elementos de los últimos grupos de transición, como rodio e iridio.<sup>[27]</sup> El tratamiento del metaloligando con haloderivados de estos metales,  $\{[\text{MCl}(\text{cod})_2]\}_2$ , permitía la obtención de las especies iónicas que se muestran en el esquema 1.13.<sup>[28]</sup>



Esquema 1.13.

Además, la estructura del compuesto **1** con tres grupos imido (>NH) dadores, junto con su comportamiento químico como ligando neutro de coordinación facial en la formación de complejos, presenta cierta similitud con los ligandos orgánicos representados en la figura 1.7, que han permitido desarrollar una amplia química de coordinación en los últimos años. Entre ellos se encuentran los ligandos cíclicos del tipo 1,3,5-triazaciclohexano (a)<sup>[29]</sup> o 1,4,7-triazaciclonoanano (b).<sup>[30]</sup> Asimismo destaca la extensa química existente con sistemas neutros no cíclicos que suelen actuar de forma tridentada como tris(pirazolil)alcano<sup>[31,32]</sup> y tris(pirazolil)silano<sup>[32,33]</sup> (c) o los ligandos tris(piridilo) (d).<sup>[34]</sup>

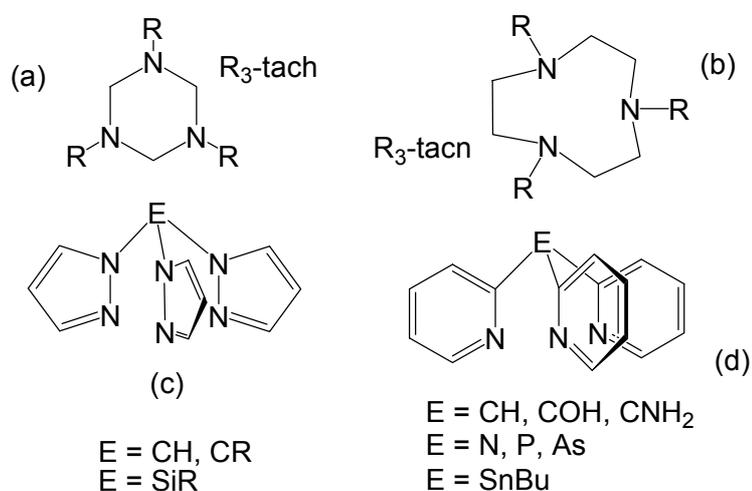


Figura 1.7.

Si nos fijamos con detalle en los ligandos 1,3,5-triazaciclohexano (figura 1.8a), se observa que están constituidos por un sistema cíclico de seis átomos con una conformación *en silla*, situación que recuerda a la geometría del núcleo “Ti<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub>” en el complejo [TiCp\*(μ-NH)]<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N) (**1**). Igualmente interesante resulta la comparación con el 1,4,7-triazaciclono-nano (figura 1.8c), cuya menor rigidez en el esqueleto favorece una disposición estructural más próxima a la del complejo **1**. Este hecho puede comprobarse al contrastar los ángulos de enlace de los complejos imido de titanio [TiCl<sub>2</sub>(NR)L] que se representan en la figura 1.8.

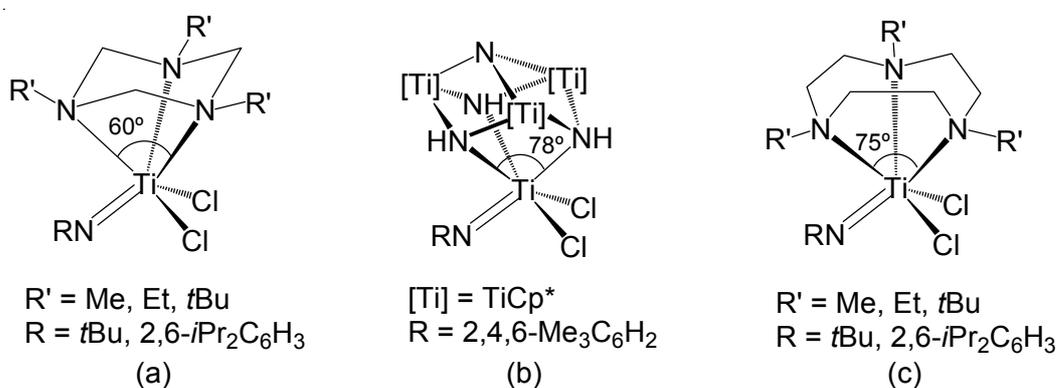
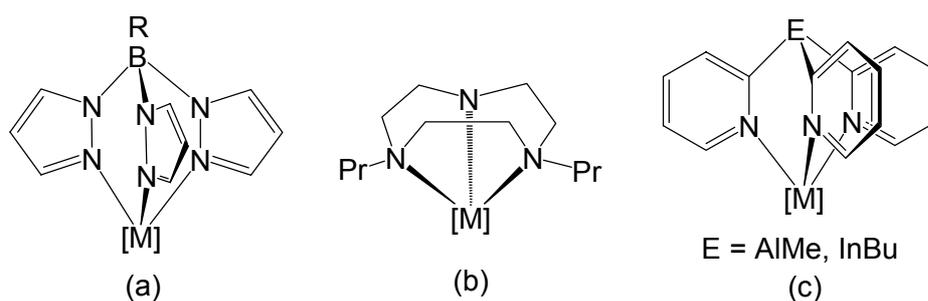


Figura 1.8.

En los derivados de titanio(IV) que contienen el ligando tach coordinado, la proximidad de los tres átomos de nitrógeno obliga a que los ángulos N-M-N adquieran valores más pequeños ( $\sim 60^\circ$ ),<sup>[35]</sup> mientras que en el caso de los complejos tacn la flexibilidad del ligando es mayor, lo que permite un acercamiento del metal para dar ángulos  $\sim 15^\circ$  más abiertos.<sup>[36]</sup> Análogamente, el compuesto [Cl<sub>2</sub>(ArN)Ti{((μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N))}] (figura 1.8b),<sup>[25]</sup> en el que el sistema preorganizado actúa como ligando neutro, exhibe ángulos N-M-N de  $\sim 78^\circ$ , por lo que se trata de una situación similar a los sistemas anteriores y más cercana a la del 1,4,7-triazaciclono-nano.

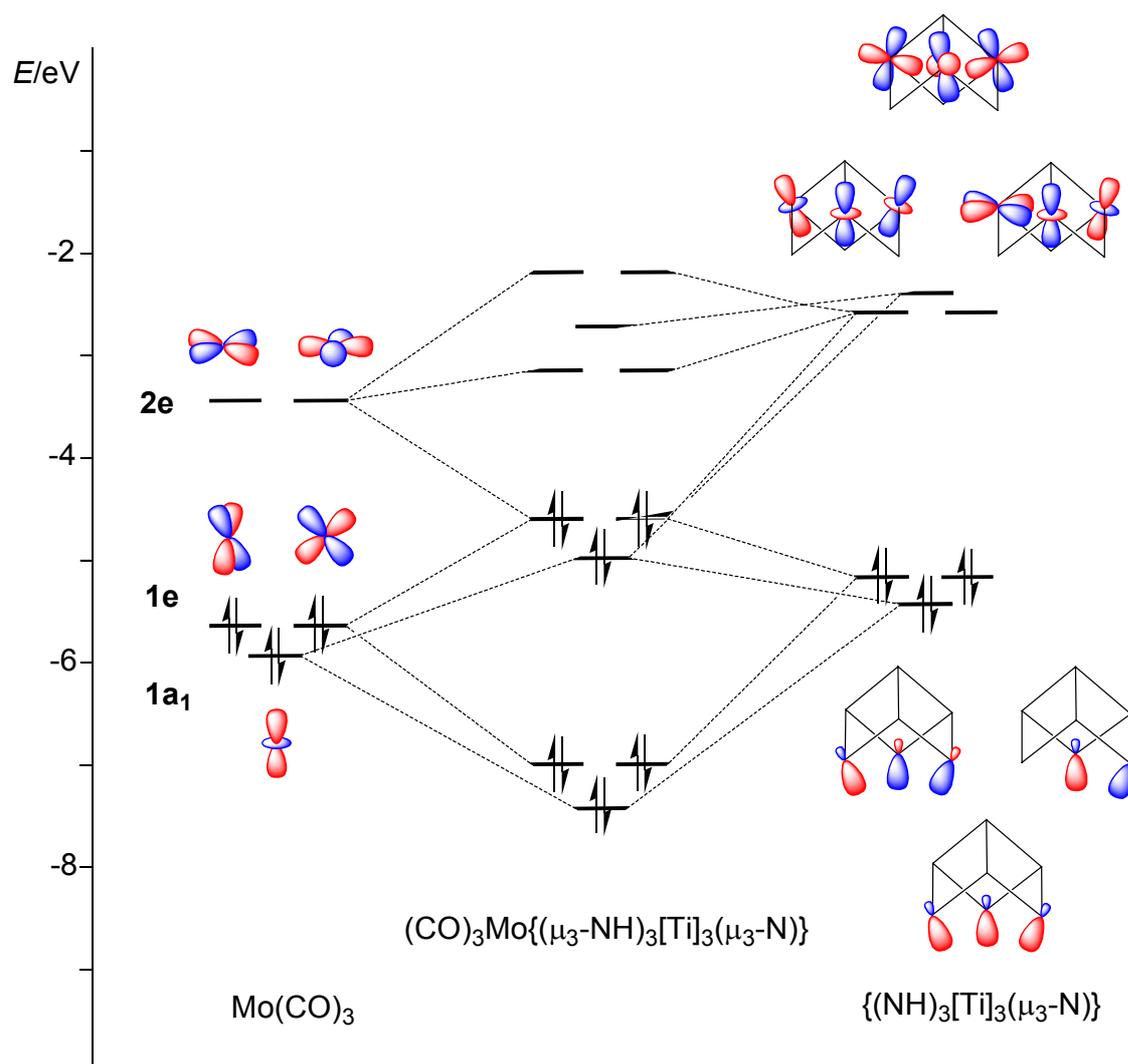
Del mismo modo, los complejos que contienen el ligando **1** monodeprotonado presentan estructuras que recuerdan a las combinaciones con otros ligandos monoaniónicos tridentados ampliamente representadas en la bibliografía (figura 1.9), como son los tris(pirazolil)boratos (a),<sup>[31,37]</sup> 1,4-diisopropil-1,4,7-triazaciclononano (b)<sup>[38]</sup> y tris(piridil)ligandos del Grupo 13 (c).<sup>[39]</sup>



[M] = fragmento inorgánico

**Figura 1.9.**

Estas analogías son interesantes a la hora de describir el ligando organometálico  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) como una base de Lewis que cede densidad electrónica a través de los átomos de nitrógeno. Sin embargo, los estudios teóricos (DFT) realizados sobre nuestros azaheterometalocubanos de titanio con metales en bajo estado de oxidación [M = Cr(0), Mo(0), W(0), Rh(I), Ir(I)] permiten proponer la existencia de una estabilización adicional, que es consecuencia de la cesión de densidad electrónica desde el metal incorporado M al sistema  $\text{Ti}_3$ ,<sup>[24,28]</sup> como se puede observar en el diagrama de interacción de orbitales para el compuesto  $[(\text{CO})_3\text{Mo}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (figura 1.10). Estos resultados teóricos son similares a la deslocalización electrónica encontrada por Harris y colaboradores en los clústeres metálicos de azufre del tipo  $[\text{MMo}_3\text{S}_4]$ , M = Ni, Pd, Co.<sup>[40]</sup> Por tanto, y a diferencia de los sistemas triaza cíclicos, el complejo trinuclear **1** presenta cierta similitud con el ligando ciclopentadienilo, ya que este es capaz de actuar como dador de seis electrones y también como aceptor.



**Figura 1.10.** Diagrama de interacción de orbitales para el complejo  $[(\text{CO})_3\text{Mo}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-N})\}]$ .  $[\text{Ti}] = \text{TiCp}$

A la vista de los excelentes resultados obtenidos con elementos de transición, nuestro grupo de investigación se planteó el estudio sistemático del comportamiento del sistema trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) frente a derivados de los elementos representativos. Mientras que la incorporación de elementos del bloque-*p* constituye el núcleo fundamental del trabajo llevado a cabo por la Dra. María García Castro,<sup>[41]</sup> los objetivos de esta Tesis Doctoral se centraron en la reactividad del complejo preorganizado **1** con combinaciones de elementos del bloque-*s* y del Grupo 12, por su similitud de configuración electrónica. Ambas Tesis Doctorales, realizadas de forma paralela, se han enriquecido mutuamente, permitiendo en muchos casos establecer

interesantes comparaciones a nivel estructural y de comportamiento que serán comentadas oportunamente en los siguientes capítulos.

Teniendo en cuenta los objetivos propuestos, la presente Memoria sigue la distribución de contenidos que se detalla a continuación.

En el **Capítulo 2** se estudia la reactividad del sistema trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) frente a disililamidos de elementos alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs), así como la obtención de azaheterometalocubanos de titanio con elementos alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr y Ba).

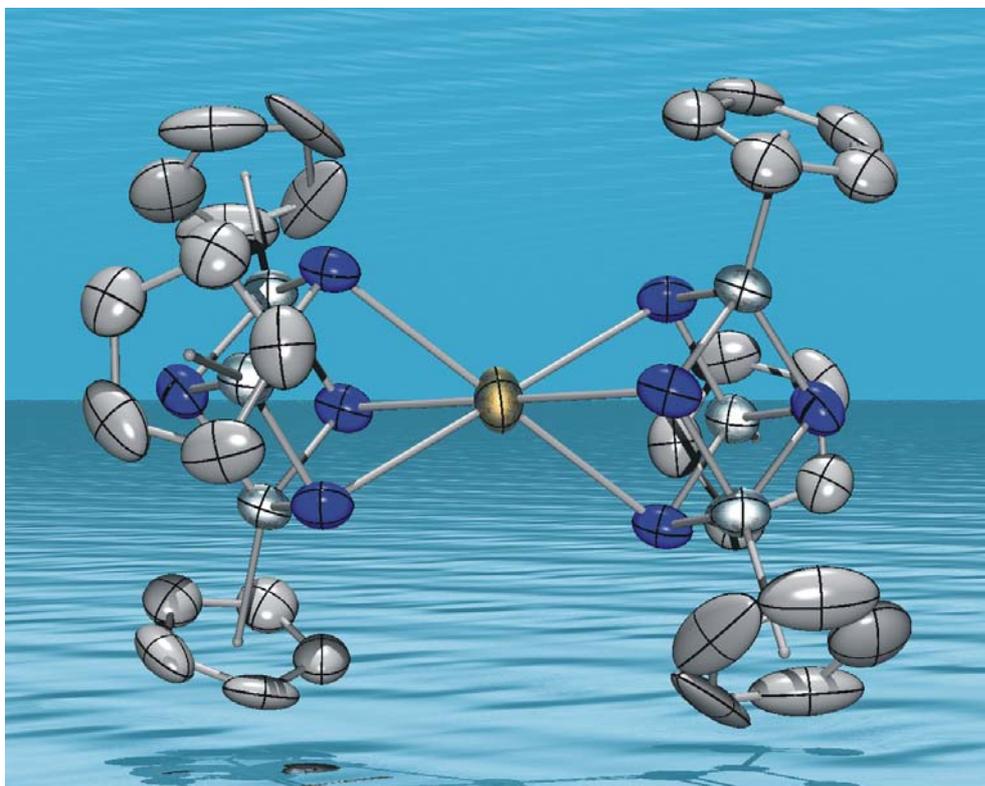
En el **Capítulo 3** se describen los resultados logrados tras la incorporación de combinaciones del Grupo 12 al ligando preorganizado **1**. Debido a la extensión de los mismos, y para facilitar su lectura y comprensión, se ha dividido el capítulo en dos secciones: una **Parte I**, que recoge la síntesis y caracterización de diversos azaheterometalocubanos de titanio con zinc; y una **Parte II**, en la que se comenta la preparación de derivados de cadmio y mercurio(II) con el ligando preorganizado.

La descripción de las preparaciones, junto con las condiciones generales del trabajo experimental y las técnicas de identificación estructural y de análisis, se recogen en el **Capítulo 4**.

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 una selección de los espectros de RMN e infrarrojo más significativos, y las figuras de las estructuras cristalinas de los complejos **15**, **19**, **20** y **21**, que no están incluidas en el Capítulo 2.





## CAPÍTULO 2

**Azaheterometalocubanos de titanio  
con elementos de los Grupos 1 y 2**



## 2.1. INTRODUCCIÓN

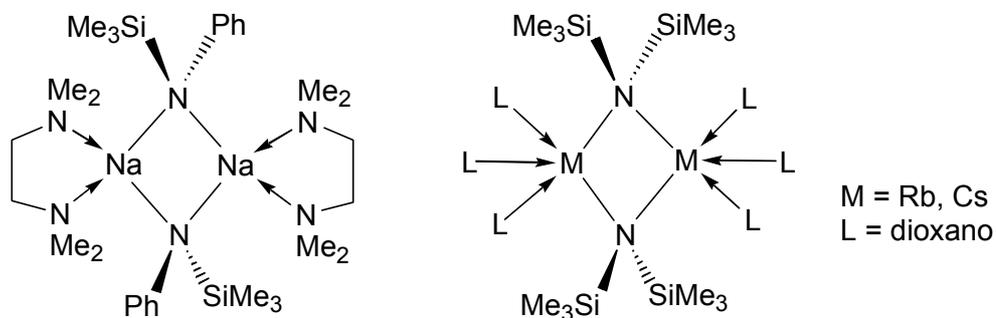
En la actualidad la Química de la Coordinación de los metales alcalinos y alcalinotérreos está experimentando un gran desarrollo.<sup>[42,43]</sup> Hasta mediados de los años 80 los complejos con ligandos sencillos se reducían principalmente a los elementos más ligeros de estos grupos (Li, Be, Mg), ya que la tendencia a formar complejos estables con ligandos monodentados decrece en el sentido Li>Na>K>Rb>Cs y Be>Mg>Ca>Sr>Ba.<sup>[43c]</sup> Sin embargo, el empleo de ligandos voluminosos, capaces de prevenir la agregación, ha proporcionado un fuerte impulso a la química de estos elementos, y especialmente la utilización de ligandos polidentados, como éteres corona y criptandos.<sup>[42,43]</sup> La afinidad de los cationes metálicos por estos ligandos depende del tamaño del ion y de la capacidad de adaptación del ligando para coordinarse.

También nuestro sistema  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (1) puede considerarse un ligando polidentado capaz de incorporar cationes metálicos de los Grupos 1 y 2 en su estructura preorganizada de cubo incompleto. Por ello, la revisión bibliográfica que hemos realizado se centra en ejemplos de compuestos que contienen elementos del bloque-s y ligandos con nitrógeno como átomo dador, con especial referencia a los tridentados.

Una de las áreas de estudio más interesantes en los últimos años es la síntesis y caracterización de complejos amido con metales alcalinos y alcalinotérreos.<sup>[42a]</sup> Los derivados amido de los elementos más ligeros de estos grupos se conocen desde hace tiempo,<sup>[44]</sup> aunque ha sido a partir del empleo de ligandos amido voluminosos, que pueden estabilizar estados de oxidación bajos, cuando se ha comenzado a estudiar de forma sistemática su estructura y reactividad.<sup>[42a]</sup> Entre esos ligandos destaca el bis(trimetilsilil)amido, porque proporciona compuestos sólidos, volátiles y solubles en disolventes orgánicos,<sup>[44]</sup> que pueden ser utilizados como agentes deprotonantes o reactivos para transferir grupos amido.<sup>[45]</sup>

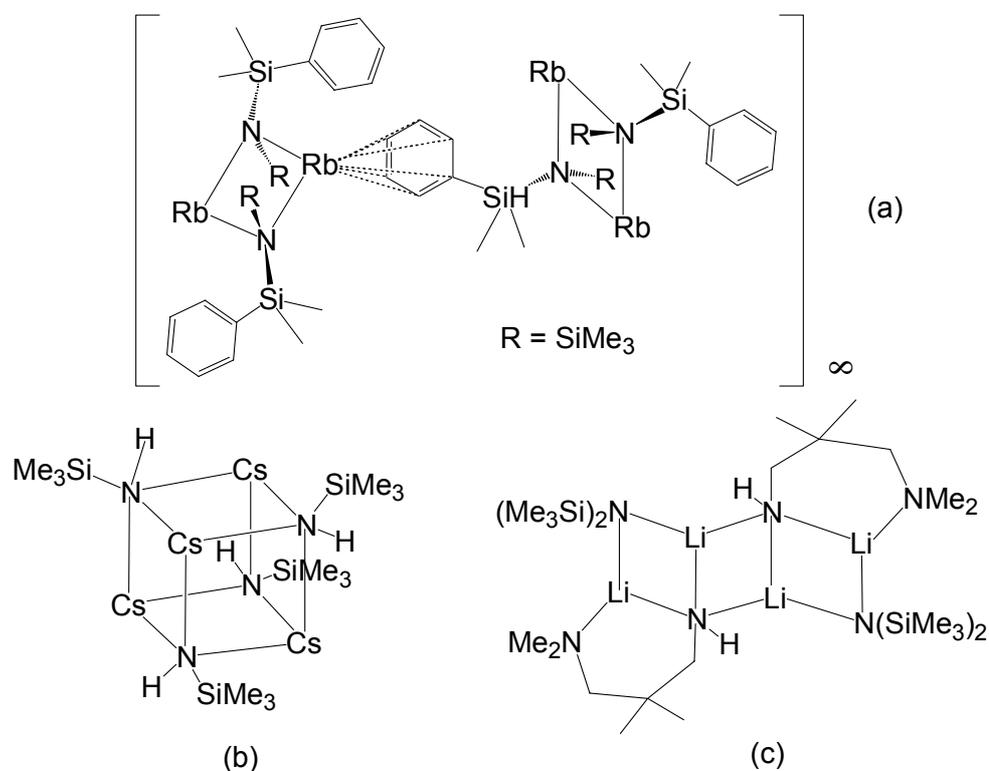
Las combinaciones de este tipo de ligandos con los metales del bloque-s presentan una gran diversidad estructural. Los amidos alcalinos suelen agregarse en dímeros,<sup>[46,47]</sup> donde el ligando actúa de puente a dos átomos

metálicos. Esta disposición conduce a la aparición de un anillo central  $M_2N_2$ , como puede observarse en los ejemplos de la figura 2.1.



**Figura 2.1.**

El fragmento  $M_2N_2$  es común en otras especies amido que presentan mayores estados de agregación, ya sea para dar estructuras poliméricas (figura 2.2a),<sup>[48]</sup> u oligoméricas en forma de cubo (figura 2.2b)<sup>[49,50a]</sup> o en escalera (figura 2.2c)<sup>[50]</sup>.



**Figura 2.2.**

Por su parte, los derivados amido de los metales alcalinotérreos presentan una gran variedad estructural, aunque son más habituales las disposiciones monómeras (figura 2.3a)<sup>[51,52]</sup> y dímeras (figura 2.3b,c).<sup>[52,53]</sup> En estas últimas también se distingue un fragmento  $M_2N_2$ .

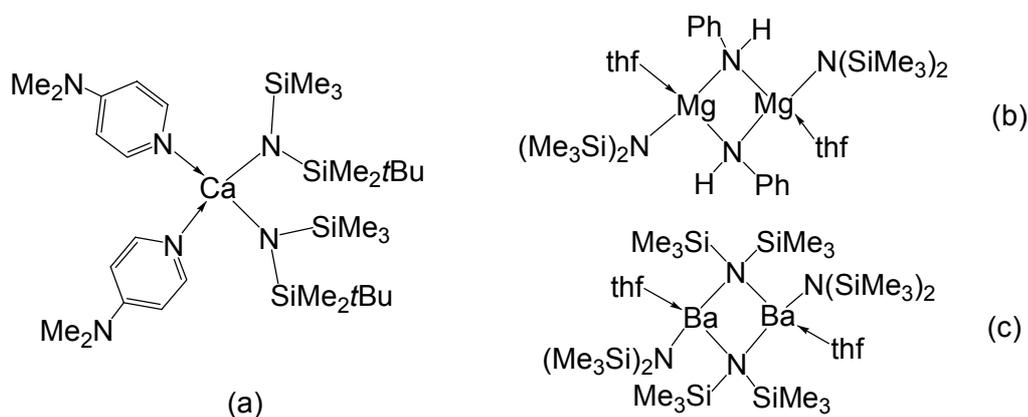


Figura 2.3.

La utilización de ligandos con mayor número de átomos dadores ha dado un gran impulso a la química de los elementos de estos dos grupos. Así, por ejemplo, actualmente existen numerosos estudios sobre la coordinación de ligandos alquilamidinato (figura 2.4a)<sup>[54,55]</sup> u otras especies similares<sup>[56]</sup> a metales del bloque-s. No obstante, el ligando bidentado más utilizado es el sistema  $\beta$ -dicetiminato (figura 2.4b,c),<sup>[57]</sup> sobre todo en el caso de los alcalinotérreos, debido a la potencialidad que presentan sus combinaciones como catalizadores de polimerización o precursores en procesos de deposición química en fase de vapor (CVD).

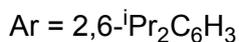
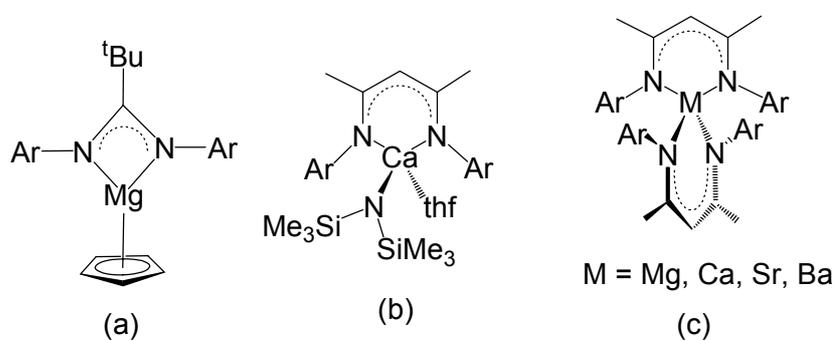
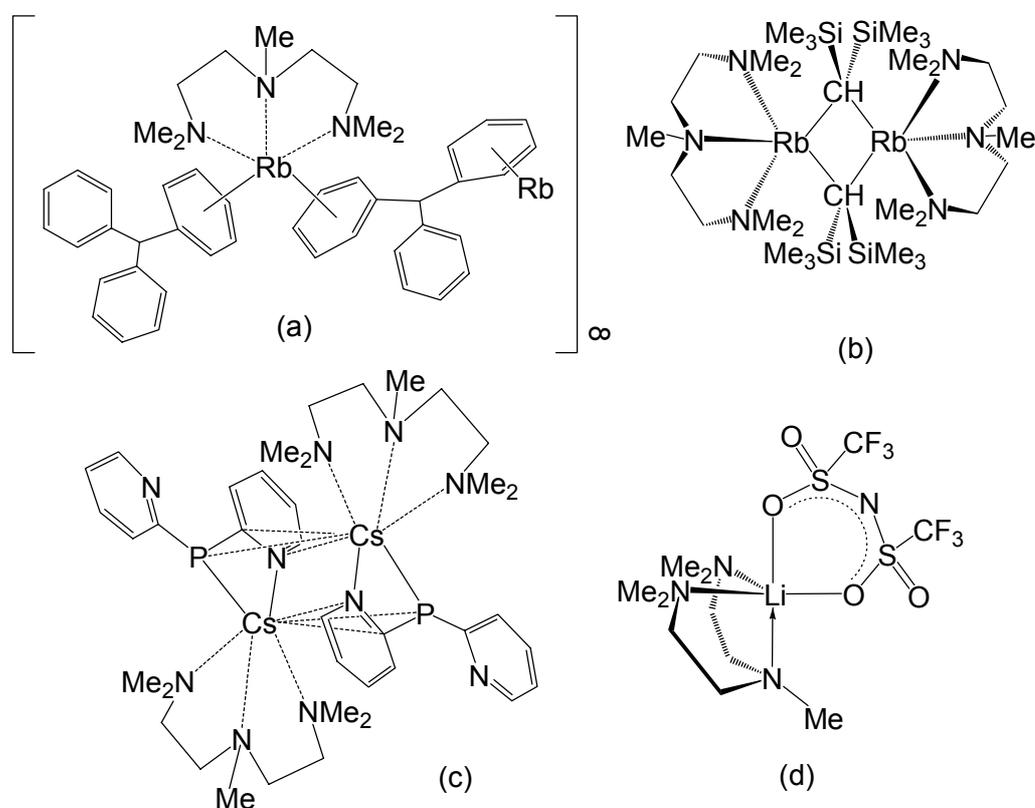


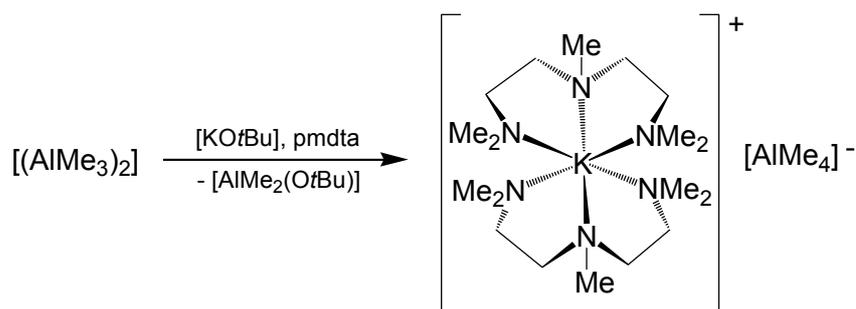
Figura 2.4.

Por otra parte, uno de los ligandos tridentados neutros más utilizados es la N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (pmdta). La pmdta da lugar a complejos más estables que los ligandos monodentados análogos, debido al conocido efecto quelato. En los ejemplos con los elementos más pesados del Grupo 1, el metal se une a un ligando aniónico y completa su esfera de coordinación con la pmdta, lo que origina disposiciones poliméricas (figura 2.5a)<sup>[58]</sup> o dimeras (figura 2.5b,c).<sup>[59]</sup> Por el contrario, las estructuras mononucleares son habituales para los elementos más ligeros (figura 2.5d).<sup>[60]</sup>



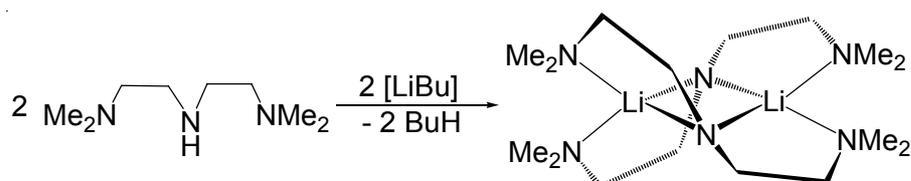
**Figura 2.5.**

Asimismo se conoce algún caso donde el ligando triamina es capaz de encapsular el catión del metal alcalino para proporcionar especies del tipo  $[M(\text{pmdta})_2]^+$ , como se observa en el esquema 2.1.<sup>[61]</sup>



Esquema 2.1.

Igualmente existen algunas triaminas que pueden actuar como ligandos tridentados aniónicos. Las reacciones en las que se ven implicadas transcurren a través de una deprotonación con eliminación de alcano, y formación de una especie dímera que contiene el anillo plano  $\text{Li}_2\text{N}_2$  (esquema 2.2).<sup>[62]</sup>



Esquema 2.2.

Si nos centramos en los complejos con elementos alcalinotérreos, las triaminas se comportan como ligandos tridentados neutros y originan especies catiónicas mononucleares (figura 2.6a,b).<sup>[63]</sup> Si bien se conocen algunos complejos dinucleares,<sup>[64]</sup> como el que se muestra en la figura 2.6c, donde los átomos metálicos están unidos mediante puentes metilo.

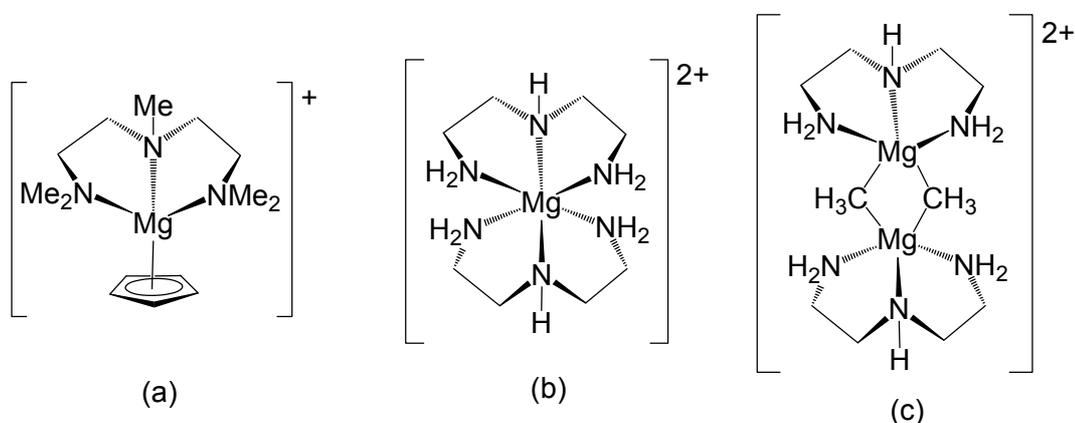
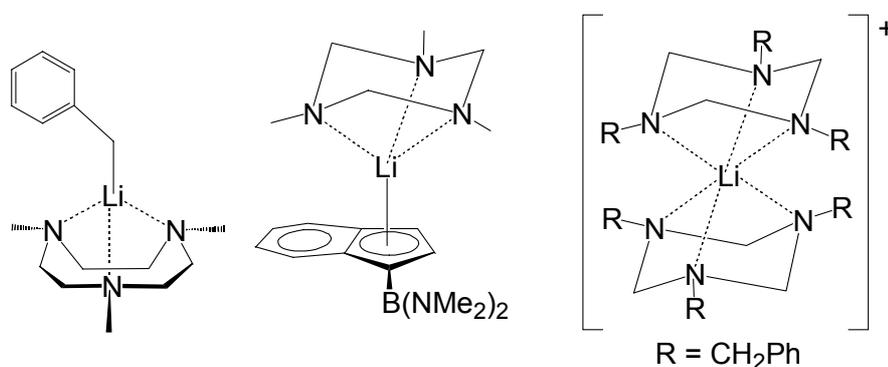


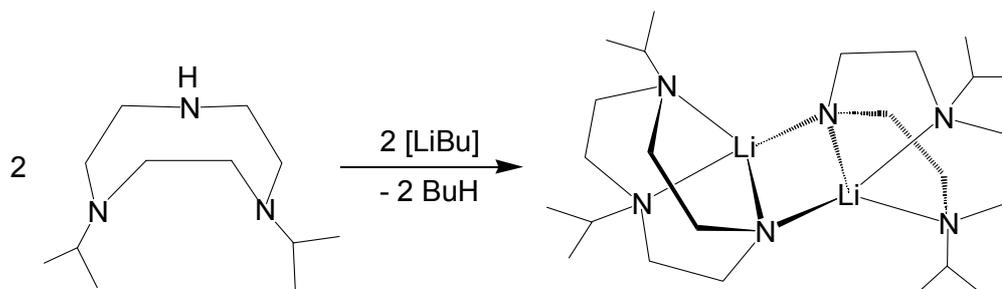
Figura 2.6.

Unos ligandos análogos son las triaminas cíclicas (triazas cíclicas). Estos sistemas tridentados forman combinaciones más estables que las encontradas con ligandos de cadena abierta, debido al efecto macrocíclico. Las especies más comunes de este tipo son el 1,3,5-triazaciclohexano (tach) y el 1,4,7-triazaciclono-nano (tacn), como se mencionó en el capítulo anterior. La mayoría de los complejos de triazas cíclicas y elementos alcalinos encontrados en la bibliografía son compuestos con litio,<sup>[60e,65]</sup> ya que se suelen emplear como agentes de transferencia de ligando a otros metales. En estos derivados el triaza actúa como ligando tridentado neutro, como se muestra en la figura 2.7.



**Figura 2.7.**

Aunque, análogamente a lo que se veía para triaminas de cadena abierta, existe algún ejemplo de triaza cíclico aniónico coordinado a litio.<sup>[66]</sup> En el esquema 2.3 se muestra la reacción entre 1,4-di-*iso*-propil-1,4,7-triazaciclono-nano con [LiBu] para dar un compuesto de estructura dímica, en el que se distingue un anillo  $\text{Li}_2\text{N}_2$ .



**Esquema 2.3.**

En el caso de los metales del Grupo 2, las combinaciones con triazas cíclicas son más escasas.<sup>[67]</sup> La figura 2.8 muestra un complejo en el que el ligando es capaz de estabilizar un catión dinuclear de magnesio con tres puentes metilo.

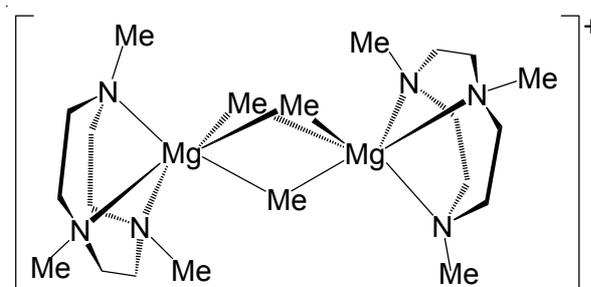


Figura 2.8.

Finalmente como muestra ilustrativa del comportamiento químico de un tetraaza se reseña el estudio sistemático de la coordinación del octametilciclotetrasilazano a los elementos del Grupo 1, que ha sido realizado por los grupos de Klingebiel y Stalke.<sup>[68]</sup> En los trabajos publicados se destaca que los metales más ligeros (litio, sodio y potasio) proporcionan estructuras dimeras u oligoméricas de pequeño tamaño (figura 2.9), mientras que los más pesados (rubidio y cesio) originan mayor complejidad estructural. Además, es destacable indicar el cambio en los índices de coordinación con respecto al tamaño de los metales, desde litio (tricoordinación) hasta rubidio y cesio (heptacoordinación).

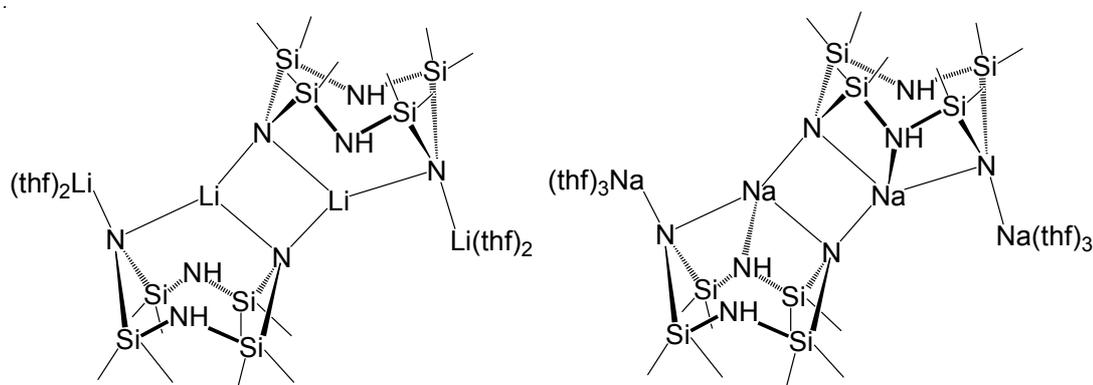
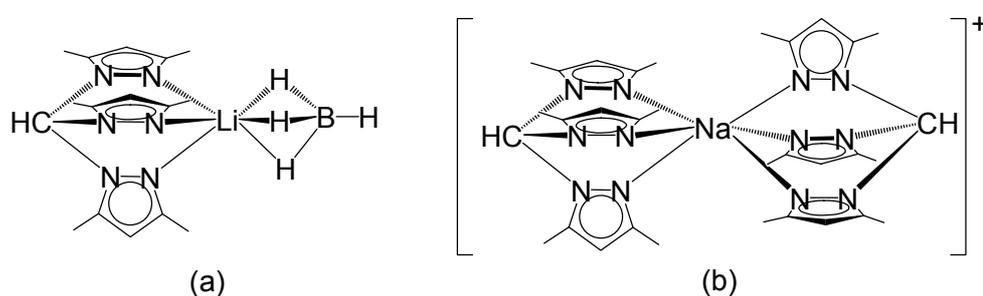


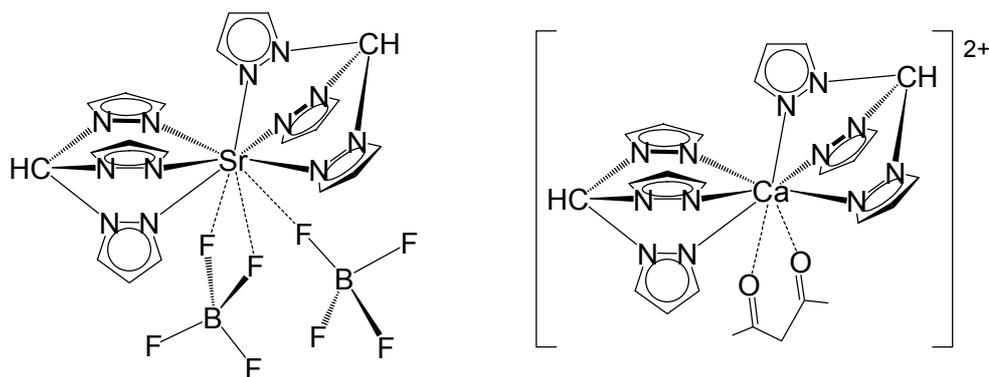
Figura 2.9.

Por otra parte, uno de los sistemas tridentados más utilizados son los ligandos basados en tres anillos pirazol. Los tris(pirazolil)alcanos, como se ha descrito en el Capítulo 1, son especies neutras que suelen unirse a los centros metálicos mediante tres enlaces dativos.<sup>[32]</sup> Los complejos tris(pirazolil)metano con elementos del Grupo 1 no son muy abundantes, y los ejemplos se reducen a derivados de litio, sodio y alguno de potasio.<sup>[69]</sup> En todos ellos el ligando actúa como tridentado, y proporciona especies neutras (figura 2.10a) o catiónicas tipo  $[M\{\eta^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}_2]^+$ , como las que se muestran en la figura 2.10b.



**Figura 2.10.**

Igualmente escasas son las combinaciones del ligando tris(pirazolil)metano con metales alcalinotérreos.<sup>[69c]</sup> Estas especies son catiónicas y la esfera de coordinación del metal se completa con otros ligandos, como se puede observar en la figura 2.11.



**Figura 2.11.**

Por el contrario, los complejos con el ligando tris(pirazolil)borato unido a elementos del bloque-s son más abundantes en la bibliografía. Como se

mencionó en el capítulo anterior se trata de un tipo de ligando aniónico que suele actuar como tridentado.

Las combinaciones de este ligando con los elementos alcalinos se centran en los metales más ligeros.<sup>[70,71]</sup> En algunos casos los compuestos presentan estructuras mononucleares, como la especie aniónica de la figura 2.12a, y en otros originan dímeros, donde se observa un anillo central plano  $M_2N_2$  (figura 2.12b).

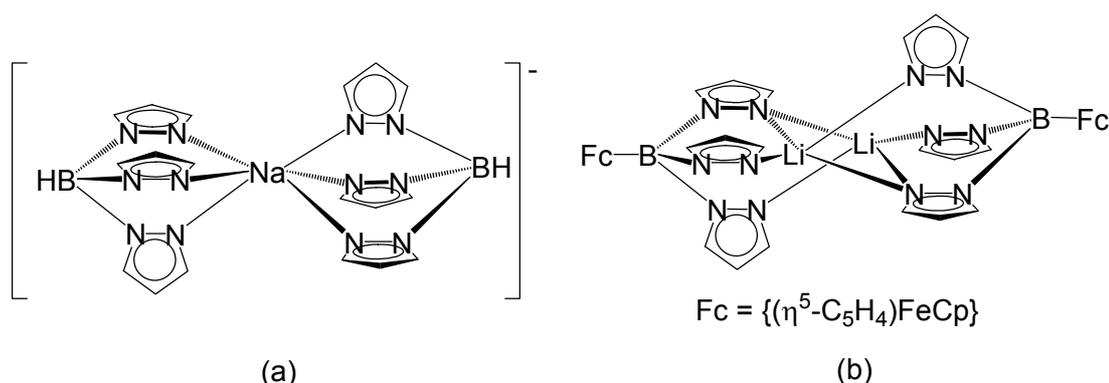
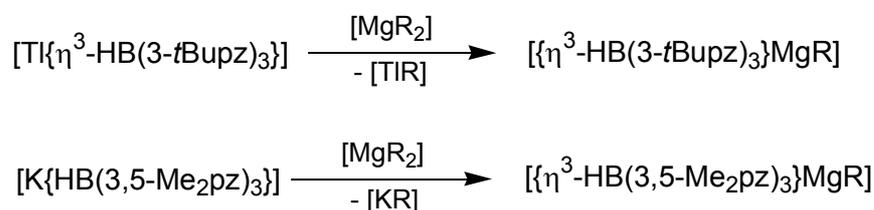


Figura 2.12.

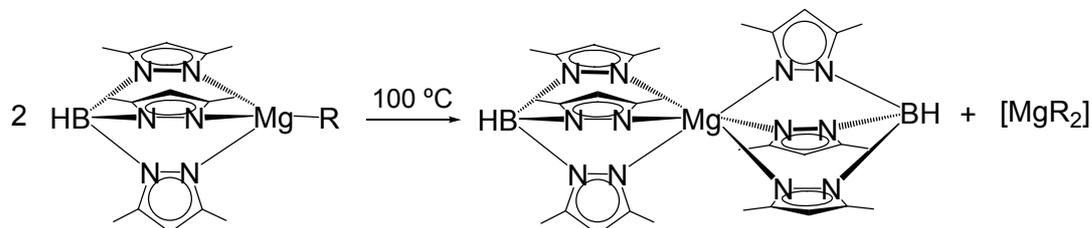
Los complejos que forman los elementos alcalinotérreos con este tipo de ligando son también numerosos. Parkin y colaboradores han estudiado ampliamente los derivados de magnesio,<sup>[72,73]</sup> cuya síntesis se realiza mediante la reacción del tris(pirazolil)borato de talio o de potasio con el dialquilo de magnesio correspondiente (esquema 2.4).



Esquema 2.4.

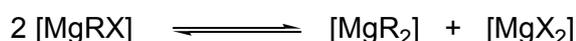
Estos compuestos tris(pirazolil)borato de magnesio son estables en disolución a temperatura ambiente, pero a temperaturas cercanas a 100 °C sufren una reacción de redistribución que origina el dialquilo de magnesio y un

complejo neutro donde el catión metálico queda encapsulado por dos ligandos tris(pirazolil)borato (esquema 2.5).<sup>[72b,d]</sup>



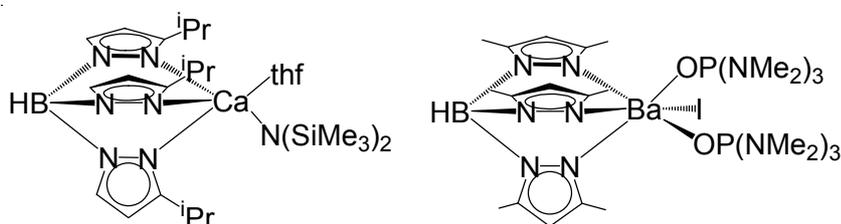
**Esquema 2.5.**

Dicho proceso se observa en las especies donde el ligando presenta menor volumen, como es el caso del sustituido en las posiciones 3 y 5 por grupos metilo, y no se produce en aquellas donde existe gran impedimento estérico, como en los complejos hidrottris(3-*terc*-butilpirazolil)borato. Esta reacción de redistribución es análoga al conocido equilibrio de Schlenk<sup>[74]</sup> que presentan los reactivos de Grignard en disolución (esquema 2.6).



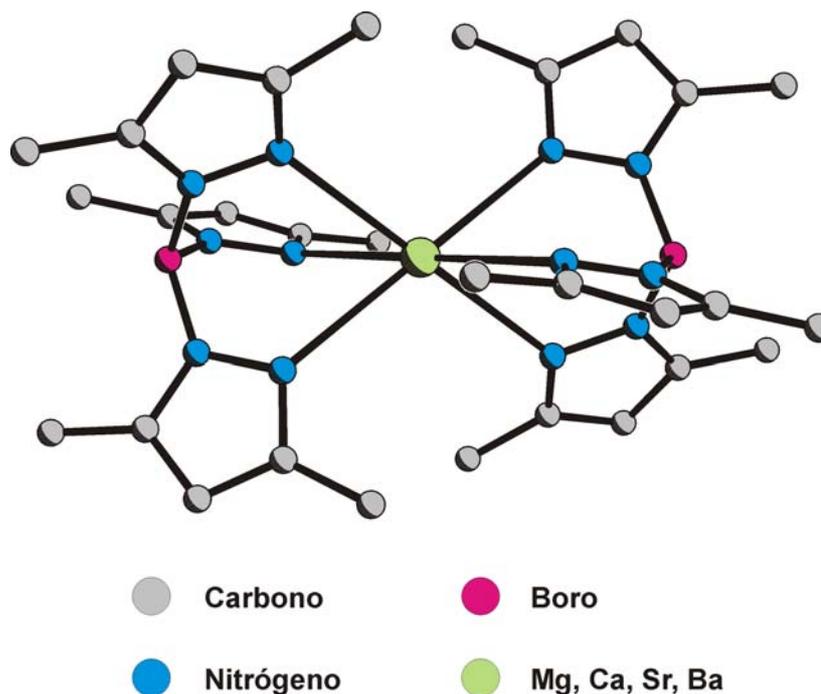
**Esquema 2.6.**

Para el resto de elementos alcalinotérreos, las combinaciones con el ligando tris(pirazolil)borato son menos abundantes y muchos de los complejos de fórmula general  $[\text{M}\{\eta^3\text{-HB(pz)}_3\}\text{L}_n]$  (figura 2.13)<sup>[57b,c,75]</sup> sufren también una reacción de redistribución para originar los derivados  $[\text{M}\{\eta^3\text{-HB(pz)}_3\}_2]$ .



**Figura 2.13.**

En la figura 2.14 se muestra la estructura cristalina de un compuesto bis{tris(pirazolil)borato}. Este tipo de complejos pueden sintetizarse más adecuadamente a partir de la sal de potasio del ligando poco voluminoso, como es el caso de  $[\text{HB}(\text{pz})_3]^-$  o  $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]^-$ , y un haluro metálico en proporción 2:1.<sup>[75,76]</sup>

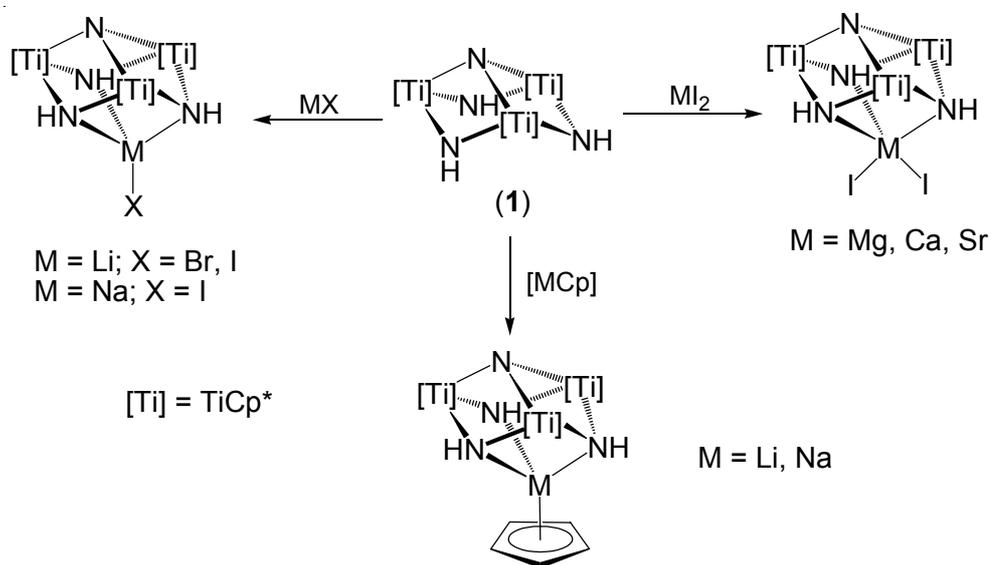


**Figura 2.14.** Estructura de los complejos tipo  $[\text{M}\{\eta^3\text{-HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]$ .

A la vista de los antecedentes expuestos, y dado que el sistema preorganizado  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) puede actuar también como ligando tridentado, nuestro grupo de investigación se planteó estudiar la incorporación de metales del bloque-s al vértice vacante de la estructura de cubo incompleto del azametaloligando **1**.

Inicialmente, y dentro de un estudio general con haluros de elementos representativos, se prepararon aductos en los que el ligando **1** actuaba como tridentado neutro con metales alcalinos y alcalinotérreos (esquema 2.7).<sup>[77]</sup> Igualmente se obtuvieron aductos tipo cubo en el tratamiento de **1** con

ciclopentadienuros de litio o de sodio en tolueno, mientras que no se producía reacción alguna con [KCp].<sup>[78]</sup>



**Esquema 2.7.**

Los azaheterometalocubanos que poseen grupos haluro o ciclopentadienuro unidos al centro metálico incorporado son estables en disolución incluso a alta temperatura (~100 °C) en atmósfera inerte.

De forma paralela a estos trabajos llevados a cabo por la Dra. María García Castro,<sup>[41]</sup> hemos realizado un estudio sistemático de la reactividad del ligando preorganizado **1** con derivados amido y alquilo de elementos del bloque-s, ampliamente utilizados por su capacidad para actuar como agentes deprotonantes. La descripción de las nuevas combinaciones sintetizadas, así como su caracterización y propiedades se recoge en los apartados siguientes.

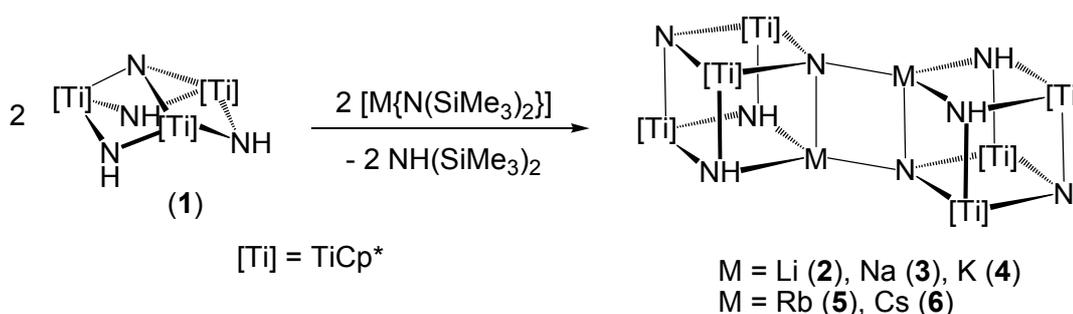
## 2.2. ESTUDIO PREPARATIVO

Como hemos mencionado anteriormente, en primer lugar vamos a describir la reactividad de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) con los disililamidos de metales del Grupo 1  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) y, a continuación, con derivados análogos de elementos del Grupo 2.

### 2.2.1. AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO CON METALES ALCALINOS

En los ensayos preliminares de las reacciones del compuesto **1** con los derivados bis(trimetilsilil)amido de los metales alcalinos en benceno- $\text{d}_6$  se observaba la formación de bis(trimetilsilil)amina, mediante RMN- $^1\text{H}$ , y la aparición de un precipitado.

Para llevar a cabo los procesos a escala preparativa, se adicionó una disolución del correspondiente disililamido en tolueno sobre otra disolución del metaloligando **1** en el mismo disolvente, y se dejaron difundir ambas lentamente. De esta forma se obtuvieron los complejos  $[\text{M}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ ,  $\text{M} = \text{Li}$  (**2**),  $\text{Na}$  (**3**), y  $\text{K}$  (**4**), como cristales naranjas o amarillos con rendimientos moderados (58 – 80%) (esquema 2.8).

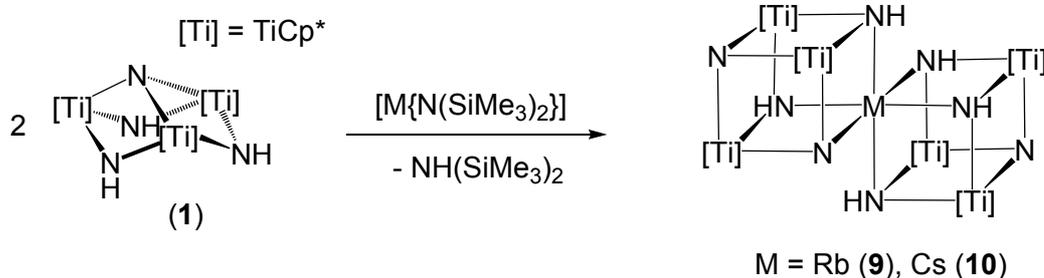


Esquema 2.8.

Para obtener combinaciones análogas de rubidio y cesio fue necesario aplicar a la mezcla de reacción una agitación vigorosa. Este procedimiento proporcionó los complejos  $[\text{M}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ ,  $\text{M} = \text{Rb}$  (**5**) y  $\text{Cs}$  (**6**), como sólidos amarillos pulverulentos con rendimientos en torno al 60% (esquema 2.8).

Los compuestos **2** - **6** son insolubles en disolventes apolares, como benceno o tolueno, y descomponen en cloroformo. Afortunadamente son bastante solubles en piridina-d<sub>5</sub>, lo que permitió su caracterización por espectroscopía de RMN en disolución. Estos azaheterometalocubanos son sumamente sensibles a trazas de humedad, y en disolución son estables durante días siempre que se mantengan las condiciones de atmósfera inerte.

A diferencia de los procesos de obtención de las especies **2**, **3** y **4**, la mezcla por difusión lenta de disoluciones del sistema trinuclear **1** y los disililamidos de rubidio o cesio daba lugar a sólidos cristalinos de color verde oscuro, que eran insolubles tanto en benceno o tolueno como en piridina. Los estudios de difracción de rayos-X y análisis elemental permitieron formular estos sólidos como  $[M(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ , M = Rb (**9**) y Cs (**10**). Cuando las reacciones se repitieron en proporción 2:1 se obtuvieron los productos con mejores rendimientos, 68 y 59% respectivamente (esquema 2.9).

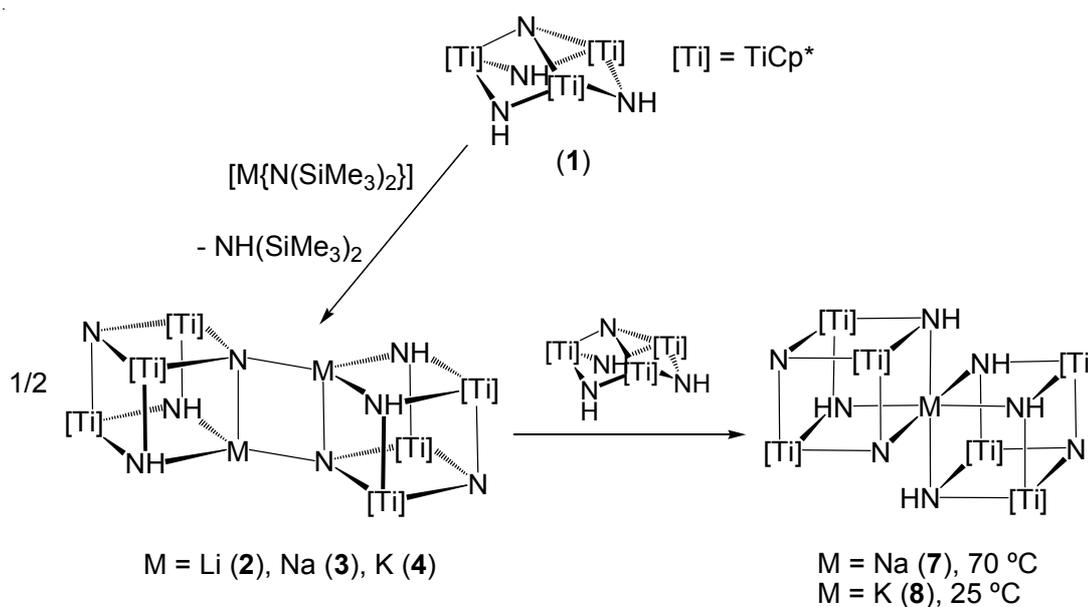


**Esquema 2.9.**

Teniendo en cuenta que los elementos más pesados podían proporcionar ambos tipos de especies, metalodiecubanos de vértice común y de arista unida, se pensó en estudiar esta posibilidad con los más ligeros. Si se probaba la reacción entre el sistema trinuclear **1** y  $[Li\{N(\text{SiMe}_3)_2\}]$  en proporción 2:1 se obtenía únicamente el compuesto **2**, incluso aunque se aumentara la temperatura hasta  $\sim 100$  °C. Además, la reacción de **2** con el ligando preorganizado no producía cambios en el medio a pesar de que se mantenía la mezcla a  $\sim 100$  °C durante varios días.

Por otro lado, el tratamiento de **1** con el disililamido de sodio en proporción 2:1 daba lugar al compuesto **3**; sin embargo, un aumento de la temperatura provocaba la desaparición del metaloligando en exceso y proporcionaba el azametalodicubano  $[\text{Na}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**7**) como un sólido pulverulento anaranjado con un rendimiento del 78% (esquema 2.10).

Asimismo, la reacción del compuesto **1** y  $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  en proporción 2:1 a temperatura ambiente originaba el dicubano  $[\text{K}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**8**) como cristales de color verde oscuro con un rendimiento del 75% (esquema 2.10). Esta misma especie se podía obtener a partir del tratamiento del complejo **4** con el metaloligando de partida a temperatura ambiente.

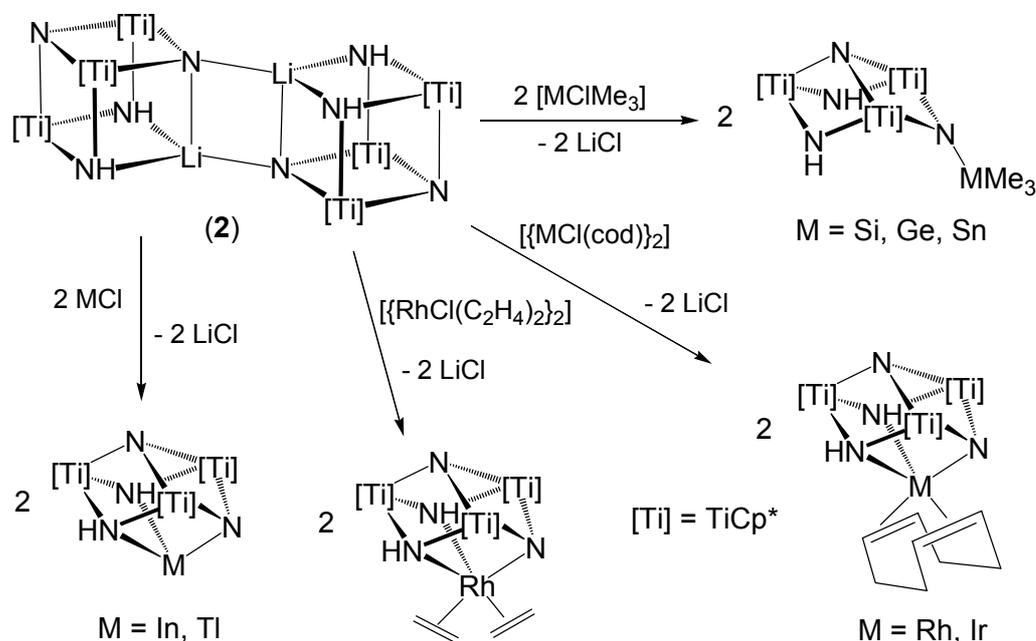


Esquema 2.10.

Los compuestos **7** - **10** son insolubles en benceno, tolueno, piridina y cloroformo, por lo que no pudieron ser caracterizados por espectroscopía de RMN en disolución; en cambio fue posible determinar la estructura de varios de ellos mediante difracción de rayos-X (pág. 63). Estos azametalodicubanos de vértice común son sensibles a la humedad, al igual que los de arista unida, aunque son estables en atmósfera inerte durante años.

A la vista de las experiencias realizadas se puede concluir que la formación de los compuestos  $[M(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ,  $M = \text{Na}$  (**7**),  $\text{K}$  (**8**), transcurre a través de los dicubanos de arista unida **3** y **4**, respectivamente. Sin embargo, no tenemos evidencias para afirmar que los azametalodicubanos de vértice común de rubidio (**9**) y cesio (**10**) se originen del mismo modo, puesto que no hay reacción entre los complejos **5** o **6** y el sistema trinuclear **1** a diversas temperaturas.\*

En el caso de litio, solo hemos podido sintetizar el dicubano de arista unida **2**, debido probablemente a la gran congestión estérica que produciría el acercamiento de dos metaloligandos para encapsular un catión tan pequeño, lo que impide la formación del doble cubo con vértice compartido. Sin embargo, el compuesto  $[\text{Li}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**2**) es un reactivo muy útil para transferir el sistema tridentado aniónico y así tener acceso a nuevas combinaciones como las que se muestran en el esquema 2.11, que han sido preparadas por nuestro grupo de investigación.<sup>[79,80]</sup>



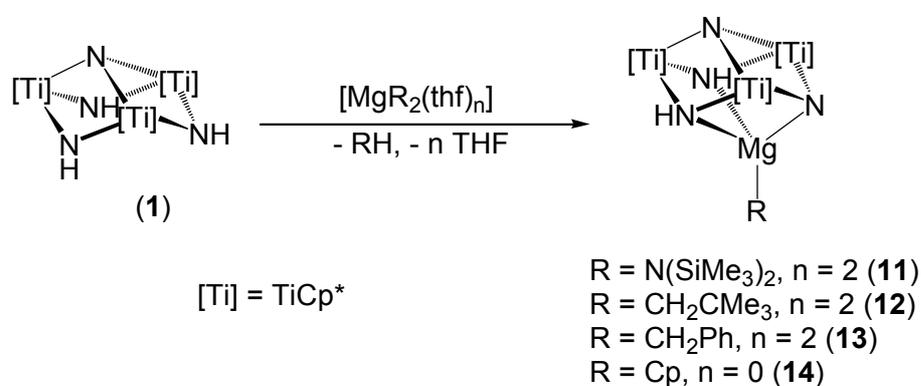
**Esquema 2.11.**

\* Tampoco se observó reacción alguna entre los azametalodicubanos de arista unida y 1,3,5-trimetil-1,3,5-triazaciclohexano en benceno- $d_6$  a distintas temperaturas.

## 2.2.2. AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO CON METALES ALCALINO-TÉRREOS

Las primeras pruebas de reactividad del ligando preorganizado **1** con derivados amido, alquilo y ciclopentadienilo de magnesio en benceno- $d_6$  ponían de manifiesto un cambio en el color de la disolución y la formación de la amina, el alcano o el ciclopentadieno correspondiente detectados mediante RMN- $^1\text{H}$ . En el caso de las reacciones con alquilos de magnesio también se observaba la aparición de un precipitado marrón rojizo con el transcurso del tiempo.

El tratamiento a escala preparativa del complejo **1** con  $[\text{MgR}_2(\text{thf})_n]$  originó la deprotonación de uno de los grupos imido del metaloligando de partida, y dio lugar a los azametalocubanos de fórmula general  $[\text{RMg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ , R =  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**11**),  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  (**12**),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (**13**) y Cp (**14**), como se muestra en el esquema 2.12. Todos ellos se obtuvieron como sólidos anaranjados con rendimientos altos (77 - 85%), salvo el compuesto **13**, que no pudo aislarse puro y se identificó mediante RMN de protón y carbono-13.

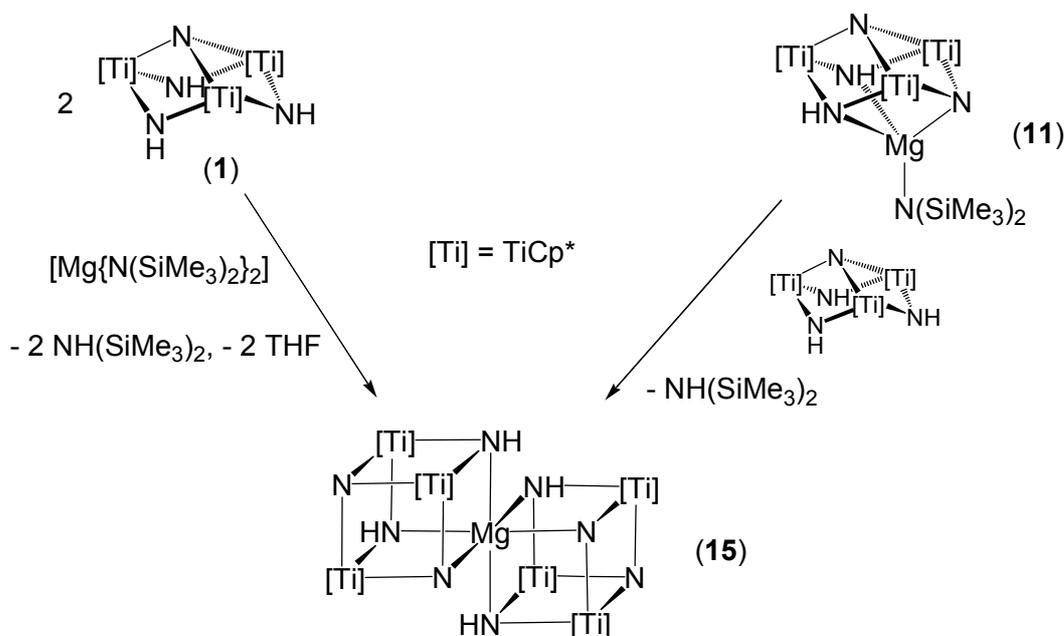


Esquema 2.12.

Los compuestos **11**, **12** y **14** se solubilizan bien en los disolventes de uso común, como tolueno o hexano. Las disoluciones de **11** y **14** son estables incluso a  $\sim 100$  °C en atmósfera inerte.

Por el contrario, los complejos **12** y **13** en disolución a temperatura ambiente descomponen para dar el azametalodicubano con magnesio  $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**15**) a las pocas horas (en el caso de **12**) o después

de unos minutos (si se trata de **13**). Este dicubano de vértice común **15** se puede sintetizar con mejores rendimientos a partir del complejo amido **11** y el ligando preorganizado **1** (48%) o por reacción del metaloligando y  $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  en proporción relativa 2:1 (41%) (esquema 2.13).

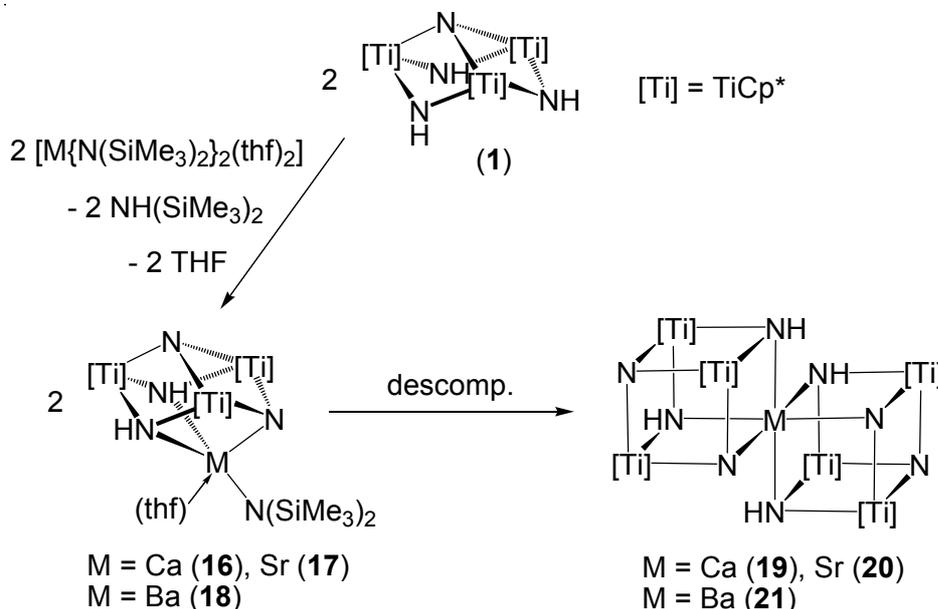


**Esquema 2.13.**

La evolución de los derivados alquilo  $[\text{RMg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ , **12** y **13**, para dar el dicubano **15** puede tener lugar mediante una reacción de redistribución, similar a la que se ha descrito para especies tris(pirazolil)borato de magnesio<sup>[72b,d]</sup> y de otros metales alcalinotérreos.<sup>[57c,75]</sup> Este proceso recuerda al que experimentan los reactivos de Grignard en disolución, conocido como equilibrio de Schlenk (pág. 30).<sup>[74]</sup>

Posteriormente se pensó en ampliar el estudio al resto de elementos del Grupo 2. El tratamiento del complejo **1** con los disililamidos  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  en tolueno a temperatura ambiente proporcionaba los metalocubanos  $[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ , M = Ca (**16**), Sr (**17**) y Ba (**18**) (esquema 2.14). Los compuestos **16** y **17** se aislaron como sólidos naranjas con rendimientos del 88 y 76%, respectivamente. En cambio el derivado **18** no pudo aislarse puro, puesto que evolucionaba rápidamente para

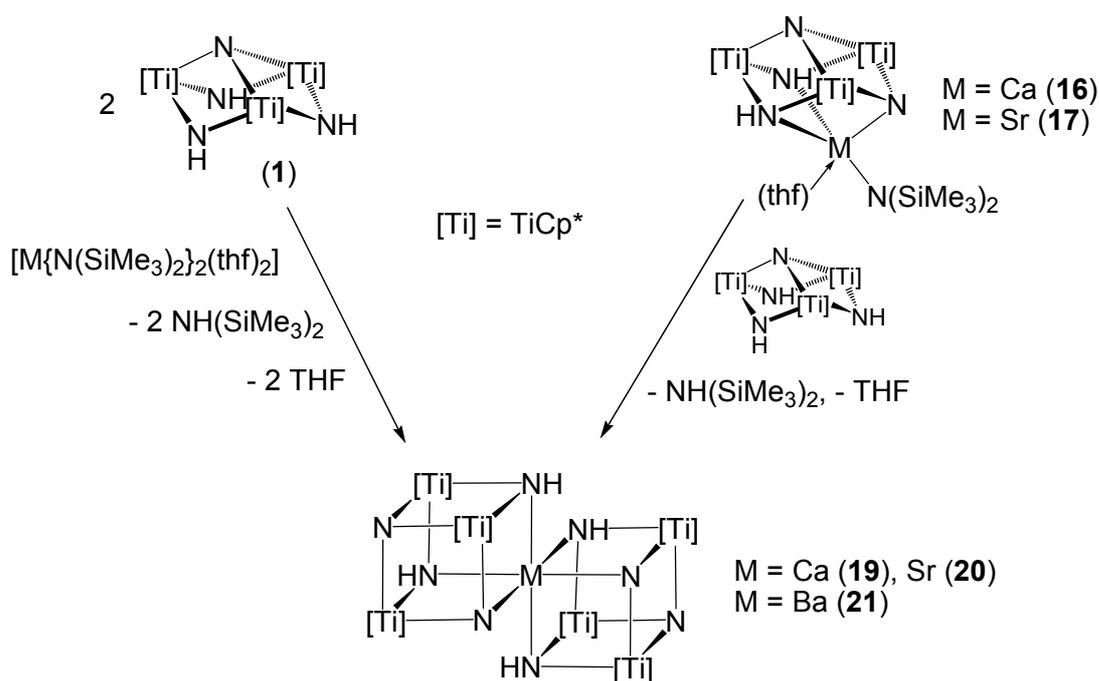
dar el complejo  $[\text{Ba}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**21**), por lo que solo se caracterizó mediante RMN.



**Esquema 2.14.**

Las combinaciones **16** y **17** son solubles en tolueno o benceno, aunque si se mantienen en disolución durante unas horas descomponen a los azametallocubanos  $[\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ , M = Ca (**19**), Sr (**20**), respectivamente. La evolución de las especies **16**, **17** y **18** a los correspondientes dicubanos de vértice común se produce a través de una reacción de redistribución, similar a la expuesta para los compuestos de magnesio **12** y **13**.

Los complejos **19**, **20** y **21** pueden sintetizarse fácilmente, con rendimientos en torno al 60%, a partir del ligando preorganizado **1** y los disililamidos correspondientes en proporción relativa 2:1. Los dicubanos con calcio o estroncio también pueden prepararse mediante el tratamiento de las especies **16** o **17** con el metaloligando **1**. (Esquema 2.15)

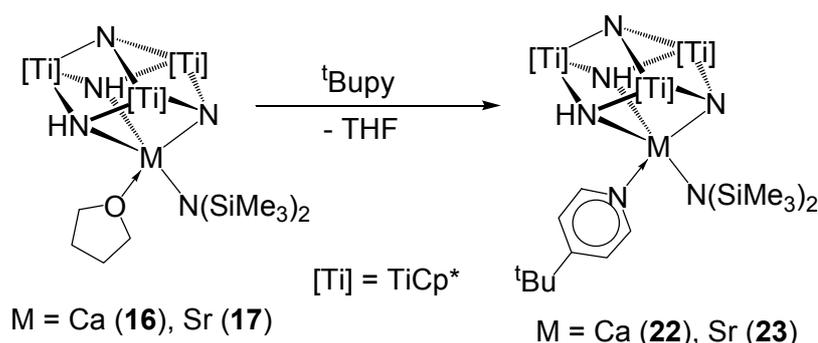


Esquema 2.15.

Los azaheterometalodiecubanos **15** y **19** – **21** son especies insolubles en benceno, tolueno y piridina, y descomponen en cloroformo, por lo que no se han caracterizado mediante RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Además, todos ellos pueden almacenarse durante largos periodos de tiempo si se mantienen en atmósfera inerte.

La búsqueda de combinaciones con estructura monocubana más estables para calcio, estroncio y bario nos llevó a intentar el intercambio del tetrahidrofurano coordinado en los complejos **16** – **18** por otros ligandos.

El tratamiento de los compuestos **16** y **17**, preparados *in situ*, con 4-*terc*-butilpiridina permitió aislar las especies  $[(t\text{Bupy})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}M\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ , M = Ca (**22**) y Sr (**23**), como sólidos naranjas con altos rendimientos (esquema 2.16). En cambio, todos los intentos de sustituir el tetrahidrofurano por 4-*terc*-butilpiridina, 2,6-dimetilpiridina o TMEN en el complejo de bario **18** originaba su evolución al metalodiecubano de bario **21**.

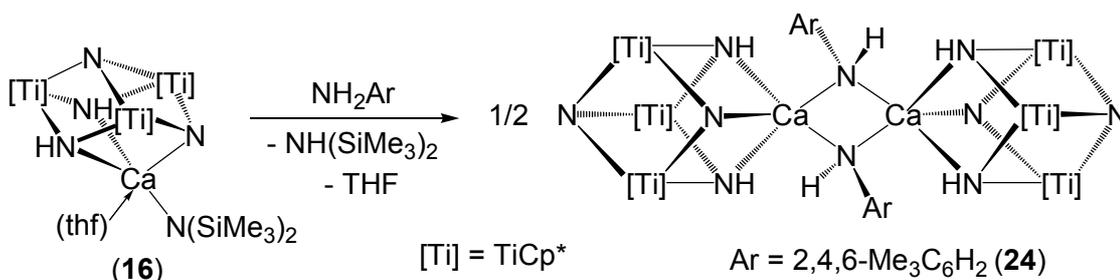


Esquema 2.16.

Las combinaciones **22** y **23** son solubles en tolueno o benceno, aunque también estas disoluciones descomponen en el transcurso de horas para proporcionar los dicubanos **19** y **20** respectivamente.

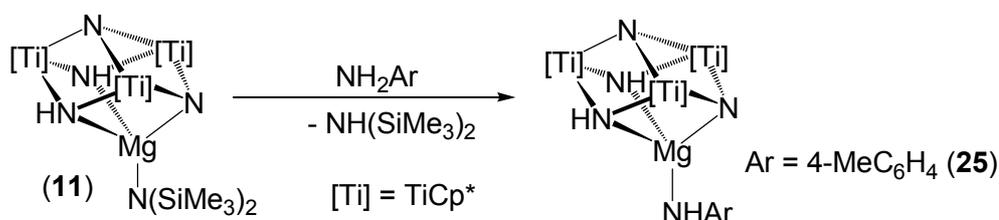
Posteriormente se pensó en la posibilidad de sustituir el fragmento “N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>” de las especies metalomonocubanas por otros grupos amido que pudieran suministrar combinaciones más estables. No obstante, las reacciones de los derivados de estroncio **17** y bario **18** con 2,4,6-trimetilanilina o 2,6-diisopropilanilina dieron como resultado los dicubanos de vértice común **20** y **21**, respectivamente.

En cambio, el tratamiento de **16** con 2,4,6-trimetilanilina, como se muestra en el esquema 2.17, permitió aislar el compuesto arilamido  $[\{\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**24**) en forma de cristales rojos con un rendimiento del 69%. Este derivado es insoluble en disolventes como tolueno o benceno, y no se solubiliza en presencia de piridina o tetrahidrofurano, incluso manteniendo la mezcla a reflujo durante una noche.



Esquema 2.17.

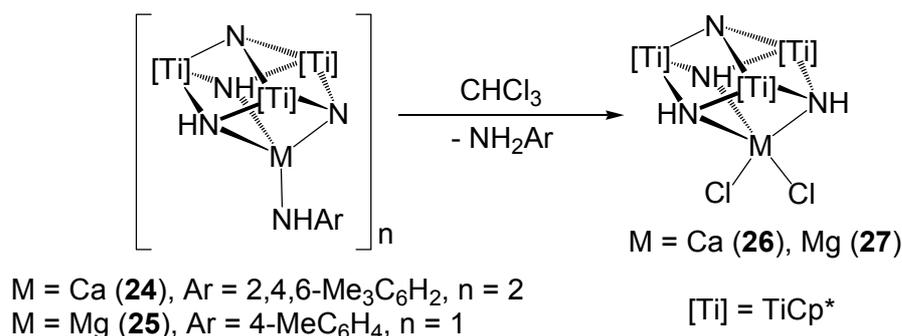
A la vista del novedoso compuesto de calcio, se investigó la posibilidad de sintetizar complejos arilamido de magnesio por este procedimiento. La reacción entre **11** y 2,4,6-trimetilanilina a escala de tubo de RMN dio lugar a una mezcla de productos que no se pudieron identificar. Sin embargo, el empleo de 4-metilanilina originó el complejo  $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HN}]_2\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**25**) como un sólido anaranjado con un rendimiento del 59% (esquema 2.18). El metalocubano **25** es muy soluble en disolventes apolares como tolueno o benceno y sus disoluciones se mantienen estables a temperatura ambiente durante varios días en atmósfera inerte.



**Esquema 2.18.**

El diferente comportamiento estructural de los complejos **24** y **25** puede estar relacionado con el mayor tamaño del calcio, que le permite saturar su esfera de coordinación mediante la dimerización de la especie arilamido inicial.

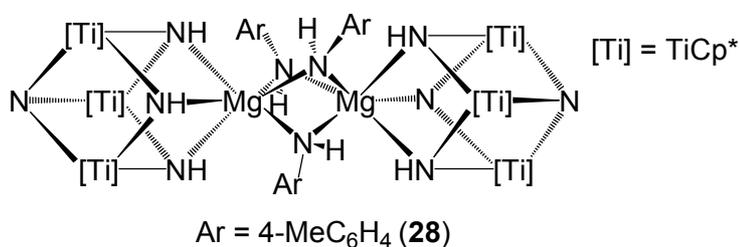
Cuando se intentaron disolver los derivados **24** y **25** en cloroformo o diclorometano se observó mediante RMN la eliminación de la anilina correspondiente. El estudio de la descomposición de los compuestos arilamido en  $\text{CDCl}_3$  llevó a la obtención de las especies  $[\text{Cl}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ,  $\text{M} = \text{Ca}$  (**26**) y  $\text{Mg}$  (**27**), como sólidos pulverulentos amarillos con rendimientos del 38% y 28%, respectivamente (esquema 2.19).



**Esquema 2.19.** Evolución de **24** y **25** en cloroformo.

Estos aductos son similares a los que forma el complejo **1** con otros dihaluros del Grupo 2, a partir del ligando preorganizado y la sal alcalino-térrica.<sup>[77]</sup> Al igual que ellos, son ligeramente solubles en tolueno o hexano, pero se solubilizan bien en cloroformo o diclorometano. Curiosamente, los complejos **26** y **27** no pueden sintetizarse por reacción directa de  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{CaCl}_2$  con el ligando de partida **1**.

Con la intención de obtener una muestra cristalina de  $[\{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HN}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**25**), se preparó una disolución de esta especie en hexano y se mantuvo a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Para nuestra sorpresa, después de siete días a esta temperatura, precipitó una pequeña cantidad de cristales rojos del compuesto  $[\{\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2]\}]$  (**28**), que se muestra en la figura 2.15. Dicho complejo pudo formarse por reacción de **25** con trazas de 4-metilanilina procedentes de la hidrólisis de una parte del arilamido inicial.



**Figura 2.15.**

Lamentablemente los ensayos realizados para sintetizar el compuesto **28** a escala preparativa fueron infructuosos. En todos ellos se obtenían sólidos anaranjados que eran insolubles en tolueno, benceno, hexano o piridina, y que evolucionaban al compuesto **27** con eliminación de 4-metilanilina cuando se intentaban disolver en cloroformo.

## 2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de la mayoría de los compuestos sintetizados se ha realizado a través del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (*ver Capítulo 4. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y carbono-13 en disolución, cuando las especies eran solubles. Los complejos con metales alcalinos **2**, **3** y **8 - 10**, y con alcalinotérreos **11**, **15**, **19 - 21**, **24** y **28** han sido estudiados mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Por otra parte, y debido a la baja volatilidad de las especies, no se han obtenido datos significativos en los espectros de masas realizados.

### 2.3.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Las principales bandas de absorción en los espectros de infrarrojo de los compuestos **1 - 12**, **14 -17** y **19 - 27** aparecen recogidas en las tablas 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4. En todos los registros de infrarrojo destaca la presencia de una o dos absorciones correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H,  $\nu_{st}(\text{NH})$ , de los grupos imido, con valores de número de onda similares o ligeramente menores que en el compuesto de partida **1** ( $3352 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup> Igualmente se señalan las bandas propias de los ligandos Cp\* y el enlace Ti-Cp\*,<sup>[81,82]</sup> como también unas absorciones que se asignan tentativamente a los fragmentos Ti-N-M, por comparación con el metaloligando libre **1**,<sup>[16]</sup> el azametalocubano  $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ ,<sup>[17]</sup> y otras especies que presentan estos fragmentos.<sup>[16,23]</sup>

Las bandas de infrarrojo más significativas de los azametalodicubanos de arista unida y de vértice común se recogen en las tablas 2.1 y 2.2, respectivamente. Los espectros de los dicubanos con elementos alcalinos son muy similares. Por ejemplo, se observa una única banda para los grupos imido (NH) y varias bandas intensas correspondientes a los fragmentos M-N-M. Sin embargo un examen minucioso de las absorciones comprendidas entre  $550$  y  $750 \text{ cm}^{-1}$ , permite comprobar la existencia de algunas bandas adicionales para las especies de vértice común (*ver Apéndice, pág. 247*).

**Tabla 2.1.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de **1** y  $[\text{M}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**2 - 6**).<sup>a</sup>

Compuesto	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	-
M = Li 2	3352 d	2906 f, 2855 f, 2718 d, 1495 m, 1436 f, 1375 f, 1024 m	415 f	719 mf, 695 f, 658 m, 643 f, 634 f, 621 m	1604 d ( <i>tolueno</i> ), 1065 d, 956 d, 839 d, 586 f, 464 m
M = Na 3	3336 m	2968 m, 2908 f, 2856 f, 2719 d, 1493 m, 1436 f, 1374 f, 1023 m	410 f	727 mf, 655 f, 636 f, 624 f	1064 d, 953 d, 802 d, 572 f, 438 d
M = K 4	3338 d	2907 f, 2855 f, 2716 d, 1495 m, 1434 f, 1372 f, 1020 m	405 f	738 mf, 704 f, 658 m, 611 mf	1065 d, 949 d, 804 d, 543 f, 436 d
M = Rb 5	3339 d	2908 f, 2856 f, 1496 d, 1437 m, 1373 m, 1021 d	406 m	739 mf, 705 f, 653 m, 616 f	1066 d, 541 m, 437 d
M = Cs 6	3342 d	2908 f, 2856 f, 1495 d, 1437 m, 1372 m, 1021 d	407 m	739 mf, 705 f, 656 m, 624 f	540 m, 438 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Por otro lado, los espectros de infrarrojo de los complejos **15** y **19 - 21** son análogos a los registrados para los derivados metalodicubanos de vértice común con elementos del Grupo 1, o con los metales de transición titanio, circonio, niobio y tántalo, sintetizados en nuestro grupo de investigación con anterioridad.<sup>[16,25,26]</sup>

Seguidamente, en la tabla 2.3 se muestran los datos de infrarrojo para las especies **11**, **12**, **14**, **16**, **17** y **22 - 25**. Además de las absorciones propias del metaloligando **1**, se señalan las bandas características de los otros grupos unidos al metal alcalinotérreo, que han sido asignadas por comparación con los espectros de los reactivos de partida.

Por un lado, los registros de infrarrojo de **11**, **16**, **17**, **22** y **23** muestran las absorciones típicas del grupo bis(trimetilsilil)amido, como son las bandas a  $1240 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de flexión  $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$ ,<sup>[83]</sup> y otras que se encuentran en el intervalo  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a la vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{NSi}_2)$ .<sup>[83]</sup>

**Tabla 2.2.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[\text{M}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**7 – 10**) y  $[\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**15 y 19 – 21**).<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
M = Na 7	3350 m	2906 f, 2854 f, 1495 m, 1432 m, 1375 m, 1024 d	423 m	735 mf, 704 f, 672 f, 656 f, 635 f, 623 f	1604 d ( <i>tolueno</i> ), 776 m, 578 m, 540 m
M = K 8	3337 d	2907 f, 2854 f, 1492 m, 1430 m, 1374 m, 1023 m	423 m	736 mf, 701 f, 670 f, 653 f, 623 f	1065 d, 572 m, 536 m
M = Rb 9	3338 m	2908 f, 2849 f, 1489 m, 1429 f, 1374 f, 1022 m	424 m	737 mf, 700 f, 672 f, 654 f, 624 f	1064 d, 571 m, 535 m, 399 f
M = Cs 10	3339 m	2908 f, 2854 f, 1489 m, 1429 f, 1374 f, 1022 m	426 m	737 mf, 700 f, 674 f, 655 f, 625 f	1064 d, 569 m, 534 m, 396 m
M = Mg 15	3354 m	2907 f, 2855 f, 1495 m, 1436 m, 1374 m, 1023 d	417 f	730 mf, 715 mf, 639 f, 618 f	1604 d ( <i>tolueno</i> ), 1261 d, 1080 d, 526 d, 464 d, 438 d
M = Ca 19	3341 d	2907 f, 2857 m, 1496 d, 1434 m, 1374 m, 1026 d	416 m	726 mf, 706 f, 655 m, 623 f	1606 d ( <i>tolueno</i> ), 593 f, 528 d, 464 d, 442 d
M = Sr 20	3333 d	2964 f, 2907 f, 2856 m, 1494 d, 1437 m, 1374 m, 1023 d	416 m	726 mf, 701 f, 656 m, 625 f	1606 d ( <i>tolueno</i> ), 1261 d, 588 m, 570 m, 531 d, 441 d
M = Ba 21	3318 d	2908 f, 2855 f, 2720 d, 1492 d, 1431 m, 1373 m, 1022 d	414 m	724 mf, 694 f, 653 m, 627 f, 618 f	1065 d, 575 m, 525 d, 439 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

El espectro de infrarrojo del derivado **12** incluye unas absorciones a 1350 y a 1224  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a las vibraciones  $\delta_s(\text{CH}_3)$  y  $\gamma(\text{CH}_3)$  del fragmento  $\text{CMe}_3$ .

**Tabla 2.3.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[(L)_x\text{RM}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  **11, 12, 14, 16, 17 y 22 - 25.**<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	R	Otras
M = Mg R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x = 0 11	3370 d, 3342 d	2944 f, 2910 f, 2859 f, 2724 d, 1493 d, 1438 m, 1377 m	426 m	786 m, 728 mf, 704 mf, 664 mf, 617 f	1239 f, 1004 f, 887 f, 828 f	844 f, 444 d
M = Mg R = CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> x = 0 12	3351 m	2913 f, 2853 f, 2756 m, 2723 d, 1489 d, 1436 m, 1376 f, 1023 m	425 f	730 mf, 703 mf, 662 mf, 622 f	1350 m, 1224 d	1063 d, 990 d, 533 m, 447 m
M = Mg R = Cp x = 0 14	3355 d, 3335 d	2910 f, 2858 f, 1492 d, 1437 m, 1375 m, 1024 d	426 f	765 mf, 730 mf, 705 mf, 661 mf, 624 mf	3086 d, 1116 d, 1006 m	955 d, 540 d, 446 m
M = Ca R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = thf, x = 1 16	3341 d	2941 f, 2909 f, 2860 f, 1491 d, 1437 m, 1375 m	418 m	762 m, 728 mf, 710 f, 661 f, 637 m, 623 f	1246 m, 1236 m, 1057 f, 879 m, 819 f	1033 m (thf), 587 m
M = Sr R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = thf, x = 1 17	3335 d	2940 f, 2909 f, 2860 f, 1492 d, 1436 m, 1375 m	417 m	727 mf, 704 f, 658 f, 637 m, 622 f, 603 m	1243 f, 1086 f, 879 m, 817 f	1035 m (thf), 573 m
M = Ca R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = tBupy, x = 1 22	3339 d	3028 d, 2949 f, 2909 f, 2861 f, 1498 m, 1437 m, 1375 m, 1024 d	418 m	762 f, 731 mf, 715 f, 660 f, 623 f	1245 m, 1231 m, 1065 f, 880 m, 819 f	1609 m (tBupy), 1542 d, 1009 m, 585 m, 572 m
M = Sr R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = tBupy, x = 1 23	3334 d	3023 d, 2944 f, 2909 f, 1497 m, 1436 m, 1374 m, 1023 d	418 m	728 mf, 708 f, 658 f, 637 m, 623 f	1242 m, 1095 f, 879 m, 818 f, 603 m	1607 m (tBupy), 1543 d, 1008 m, 572 m
M = Ca R = NHAr Ar = Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> x = 0 24	3337 d, 3324 d	2966 m, 2907 f, 2856 f, 1494 m, 1432 m, 1374 m, 1024 d	417 m	778 m, 722 mf, 698 f, 658 m, 621 f	1605 d, 1470 m, 1288 m, 1239 m	853 m, 573 m, 532 m
M = Mg R = NHAr Ar = MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> x = 0 25	3342 m, 3313 d	2908 f, 2858 f, 1504 f, 1433 m, 1376 m, 1024 d	423 f	732 mf, 711 mf, 652 mf, 626 f	1608 m, 1261 m, 1250 m	1066d, 819 f

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Por otra parte, el espectro del complejo **14** muestra las bandas del ligando ciclopentadienilo unido a magnesio, de las que se destaca una a  $3086\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión de los enlaces C-H,  $\nu(\text{C-H})$ , del anillo.<sup>[84]</sup> Además se observa una banda a  $540\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse, de forma tentativa, a la vibración de tensión del enlace Mg-Cp,  $\nu(\text{Mg-Cp})$ .<sup>[84]</sup>

En el caso de los complejos **24** y **25**, los espectros muestran dos bandas en el rango entre  $3300$  y  $3350\text{ cm}^{-1}$ , debidas a la vibración de tensión  $\nu(\text{N-H})$  tanto de los grupos imido como del ligando arilamido.

Para finalizar, la tabla 2.4 recoge las principales bandas de absorción de los aductos **26** y **27**. Además de las comunes a todos los metalocubanos que se presentan en la Memoria, en los espectros aparecen unas absorciones en torno a  $2470$  y  $2400\text{ cm}^{-1}$  que indican la presencia de deuterio en los grupos imido.<sup>[85]</sup> Este deuterio proviene del disolvente utilizado en la preparación de los complejos (ver Capítulo 4. Parte experimental, pág. 192).

**Tabla 2.4.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[\text{Cl}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**26** y **27**).<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
M = Ca 26	3342 d, 3330 m, 3221 d	2909 f, 2858 m, 1490 m, 1428 m, 1378 f, 1026 m	437 d	767 f, 728 f, 662 mf	2469 d, 2394 d, 1451 m, 1067 d, 533 d
M = Mg 27	3342 m, 3232 m	2909 f, 2858 f, 1492 m, 1429 f, 1377 f, 1026 m	428 m	764 m, 727 f, 671 mf, 638 f, 623 f	2477 d, 2406 d, 1067 d, 531 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Exceptuando las bandas correspondientes a enlaces nitrógeno-deuterio,  $\nu(\text{N-D})$ , los espectros de infrarrojo de **26** y **27** son análogos a los registrados para los aductos  $[\text{I}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  M = Mg, Ca, Sr, sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>[77]</sup>

### 2.3.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La caracterización de los complejos **7 - 10**, **15**, **19 - 21** y **24** mediante esta técnica no ha podido realizarse debido a la insolubilidad que presentan en los disolventes empleados.

La tabla 2.5 recoge los datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **1 - 6** en piridina- $d_5$  a temperatura ambiente.

**Tabla 2.5.** Datos de RMN de los complejos **1 - 6** en piridina- $d_5$  a 20 °C.<sup>a</sup>

Compuesto	Asignación	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<b>1</b>	NH $\text{C}_5\text{Me}_5$ $\text{C}_5\text{Me}_5$	13.89 (sa, 3H) 2.04 (s, 45H)	11.8 117.3
M = Li <b>2</b>	NH $\text{C}_5\text{Me}_5$ $\text{C}_5\text{Me}_5$	12.36 (sa, 2H) 2.17 (s, 30H), 2.07 (s, 15H)	12.0, 11.9 116.4, 115.0
M = Na <b>3</b>	NH $\text{C}_5\text{Me}_5$ $\text{C}_5\text{Me}_5$	12.83 (sa, 2H) 2.16 (s, 30H), 2.04 (s, 15H)	12.1, 12.0 115.2, 113.8
M = K <b>4</b>	NH $\text{C}_5\text{Me}_5$ $\text{C}_5\text{Me}_5$	13.14 (sa, 2H) 2.18 (s, 30H), 2.09 (s, 15H)	12.1, 12.0 114.9, 113.5
M = Rb <b>5</b>	NH $\text{C}_5\text{Me}_5$ $\text{C}_5\text{Me}_5$	13.20 (sa, 2H) 2.19 (s, 30H), 2.09 (s, 15H)	12.2, 12.1 114.8, 113.4
M = Cs <b>6</b>	NH $\text{C}_5\text{Me}_5$ $\text{C}_5\text{Me}_5$	13.25 (sa, 2H) 2.20 (s, 30H), 2.09 (s, 15H)	12.2, 12.1 114.7, 113.4

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ).

Los espectros de estos compuestos están en consonancia con una simetría molecular  $\text{C}_s$  en disolución y con la estructura azametalodicubana de

arista unida determinada en estado sólido para algunos de ellos. Sin embargo, la insolubilidad que presentan en benceno o tolueno, nos lleva a pensar en la posibilidad de que en piridina no se mantenga la estructura dímica, y se formen especies monómeras estabilizadas mediante la solvatación del catión alcalino con moléculas del disolvente.

Todas las especies presentan en el espectro de protón un singlete ancho a campo bajo correspondiente a los grupos imido, cuyo valor de desplazamiento químico (12.3 - 13.3 ppm) es menor que el del complejo **1** ( $\delta = 13.89$ ). Además, estos protones se encuentran más desapantallados a medida que se desciende en el Grupo 1.

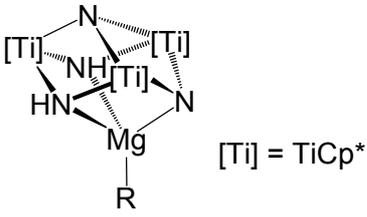
En carbono-13 destaca la variación a campo más alto de las resonancias de los carbonos *ipso* de los grupos Cp\* respecto a la del metaloligando libre. También es interesante señalar que, excepto en el complejo con litio, los valores de desplazamiento químico de dichos carbonos son muy parecidos en los demás casos entre sí.

Por otro lado, en la tabla 2.6 se muestran los datos de RMN obtenidos para las especies **1**, **11** - **14** y **25** en benceno-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente. Los espectros son coherentes con la deprotonación del ligando tridentado de partida y una simetría molecular C<sub>s</sub> en disolución para todos los complejos.

En los espectros de protón aparece una señal ancha a campo bajo (10.3 - 11.2 ppm) para los grupos imido, con un valor de desplazamiento químico menor que para el metaloligando libre ( $\delta = 13.80$ ).<sup>[16]</sup> Y en carbono-13, a diferencia de las combinaciones anteriores, las señales de los carbonos *ipso* de los grupos Cp\* se encuentran a campo más bajo que en el complejo **1** (117.1 ppm).<sup>[16]</sup>

Además, en los espectros también se reflejan las resonancias propias de los fragmentos R unidos a magnesio, que exhiben desplazamientos químicos próximos a los que aparecen en la bibliografía para complejos que contienen estos ligandos.<sup>[51a,53e,83,86]</sup>

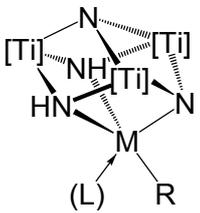
Tabla 2.6. Datos de RMN de los complejos **1**, **11** - **14** y **25** en benceno-d<sub>6</sub> a 20 °C.<sup>a</sup>

$[\text{RMg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ 			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
<b>1</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	13.80 (sa, 3H) 2.01 (s, 45H)	11.8 117.1
R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>11</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.91 (sa, 2H) 2.05 (s, 30H), 1.89 (s, 15H) 0.30 (s, 18H)	12.03, 11.98 119.6, 118.3 6.8
R = CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> <b>12</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	11.10 (sa, 2H) 2.06 (s, 30H), 1.87 (s, 15H) 1.27 (s, 9H) 0.17 (s, 2H)	11.8, 11.7 119.1, 117.9 37.3 31.9 25.3
R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <b>13</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.95 (sa, 2H) 2.02 (s, 30H), 1.86 (s, 15H) 1.65 (s, 2H) 7.38 - 6.81 (m, 5H)	11.8, 11.7 119.3, 117.8 18.9 No asignadas
R = Cp <b>14</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	10.31 (sa, 2H) 2.05 (s, 30H), 1.88 (s, 15H) 6.28 (s, 5H)	11.8, 11.7 118.9, 117.6 106.0
R = NHar Ar = MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <b>25</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me	11.16 (sa, 2H) 2.11 (s, 30H), 1.84 (s, 15H) 2.31 (s, 3H) 1.77 (s, 1H) 7.10 (m, 2H), 6.54 (m, 2H)	12.1, 11.7 118.5, 117.1 20.6 152.9, 130.0, 124.9, 120.4

<sup>a</sup>Desplazamiento químico (δ).

Seguidamente la tabla 2.7 recoge las señales de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los compuestos **16** - **18**, **22** y **23** en benceno-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente. Los espectros concuerdan también con una geometría molecular de simetría C<sub>s</sub> en disolución, en la que el metal alcalinotérreo exhibe un entorno de bipirámide trigonal.

Tabla 2.7. Datos de RMN de los complejos **16** - **18**, **22** y **23** en benceno-d<sub>6</sub> a 20 °C.<sup>a</sup>

$[(L)RM\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$		 [Ti] = TiCp*	
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
M = Ca R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = thf <b>16</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> thf	12.43 (sa, 2H) 2.10 (s, 30H), 2.05 (s, 15H)  0.25 (s, 18H) 3.73 (m, 4H), 1.32 (m, 4H)	12.3, 12.0 118.3, 116.4  6.0 69.9, 25.0
M = Sr R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = thf <b>17</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> thf	12.67 (sa, 2H) 2.11 (s, 30H), 2.03 (s, 15H)  0.24 (s, 18H) 3.64 (m, 4H), 1.31 (m, 4H)	12.3, 12.1 117.9, 116.1  5.9 69.3, 25.2
M = Ba R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = thf <b>18</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> thf	12.86 (sa, 2H) 2.11 (s, 30H), 2.00 (s, 15H)  0.24 (s, 18H) 3.56 (m, 4H), 1.37 (m, 4H)	12.1, 12.0 117.5, 115.8  5.6 67.9, 25.7
M = Ca R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = 4- <i>t</i> Bupy <b>22</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>3</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>3</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>3</sub>	12.57 (sa, 2H) 2.102 (s, 30H), 2.097 (s, 15H)  0.35 (s, 18H) 0.90 (s, 9H)  9.11 (m, 2H), 7.09 (m, 2H)	12.4, 12.0 118.4, 116.4  6.1 30.1 34.6 162.4, 152.0, 120.8
M = Sr R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L = 4- <i>t</i> Bupy <b>23</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>3</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>3</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>3</sub>	12.57 (sa, 2H) 2.103 (s, 30H), 2.098 (s, 15H)  0.35 (s, 18H) 0.89 (s, 9H)  9.17 (m, 2H), 7.11 (m, 2H)	12.4, 12.2 118.0, 116.1  6.0 30.2 34.7 162.2, 150.8, 121.2

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ).

Por un lado los espectros de protón presentan una señal ancha para los grupos imido, cuyo desplazamiento químico (12.4 – 12.9 ppm) es menor que el del complejo **1** (13.80 ppm),<sup>[16]</sup> aunque aparece a campo más bajo que en los derivados de magnesio analizados anteriormente (10.3 – 11.2 ppm). Del mismo modo que sucedía en los metalocubanos con elementos alcalinos, los protones

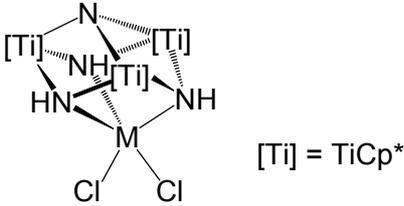
de los ligandos imido aparecen cada vez más desapantallados a medida que se desciende en el Grupo 2, como puede observarse claramente en las especies disililamido **11**, **16**, **17** y **18**.

Además, las señales de los carbonos *ipso* de los grupos pentametilciclopentadienilo se ven desplazadas a campo más intenso con respecto a las del amidocomplejo análogo de magnesio **11**, lo que podría relacionarse con la mayor deficiencia electrónica en los centros metálicos de este complejo.

En los espectros también se pueden observar las resonancias correspondientes a los ligandos sililamido, tetrahidrofurano o piridina unidos al metal alcalinotérreo, que exhiben valores de desplazamiento químico próximos a los descritos en la bibliografía para otros complejos.<sup>[51a,86a]</sup>

Por último en la tabla 2.8 se recogen los datos de RMN de las especies **1**, **26** y **27** en cloroformo-*d*<sub>1</sub> a temperatura ambiente.

**Tabla 2.8.** Datos de RMN de los complejos **1**, **26** y **27** en cloroformo-*d*<sub>1</sub> a 20 °C.<sup>a</sup>

$[\text{Cl}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ 			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
<b>1</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	13.40 (sa, 3H) 2.01 (s, 45H)	11.6 117.5
M = Ca <b>26</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	13.14 (sa, 3H) 2.09 (s, 45H)	12.1 121.2
M = Mg <b>27</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	12.06 (sa, 3H) 2.09 (s, 45H)	12.3 121.7

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ).

Los espectros de protón de **26** y **27** también exhiben un singlete ancho a campo bajo para los grupos imido, cuyo desplazamiento es menor que el que presenta el reactivo de partida **1** (13.40 ppm).<sup>[19]</sup> En cambio los carbonos *ipso* de los ligandos pentametilciclopentadienilo aparecen más desapantallados que los del complejo **1** (117.5 ppm).<sup>[16]</sup>

Los datos obtenidos permiten proponer la coordinación de los grupos N-H y la existencia de un comportamiento dinámico en disolución similar al que presentan los compuestos  $[L_2M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (M = Mg, Ca, Sr), sintetizados en nuestro grupo de investigación a partir del triaza y el diyoduro correspondiente.<sup>[77]</sup> Los cálculos teóricos (DFT) realizados sobre este tipo de aductos indican que el entorno geométrico más estable para el metal alcalinotérreo es de pirámide de base cuadrada, aunque la diferencia energética respecto a la disposición de bipirámide trigonal es pequeña y coherente con la interconversión rápida entre ambos entornos en disolución.<sup>[77]</sup>

### 2.3.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de la estructura cristalina de los complejos **2**, **3**, **8** - **11**, **15**, **19** - **21**, **24** y **28** se realizó mediante difracción de rayos-X.

Los monocristales de **2**, **3**, **8**, **15**, **19** - **21** y **24** exhibían forma de prisma cuadrangular oblicuo. Todos ellos eran anaranjados, salvo las muestras de **8**, **15** y **24**, que mostraban un color verdoso el primero y color rojo los otros dos. Los cristales aptos para los estudios por difracción se obtuvieron a partir de la lenta difusión a temperatura ambiente de disoluciones diluidas de los reactivos de partida en la proporción adecuada en tolueno como disolvente. Las redes cristalinas de las combinaciones **2**, **15**, **19** - **21** y **24** alojan en sus huecos dos moléculas de tolueno por cada unidad dicubana.

Por otra parte, los cristales de **9** y **10**, de color verde oscuro, presentaban la misma forma que los anteriores, y se consiguieron a partir de la lenta difusión a temperatura ambiente de una disolución diluida del disililamido

correspondiente en tolueno sobre otra concentrada del complejo **1** en tetrahidrofurano.

La cristalización del complejo **11** fue posible tras el enfriamiento a -40 °C de una disolución saturada del mismo en tolueno, y se aisló una fracción de monocristales adecuados de color naranja.

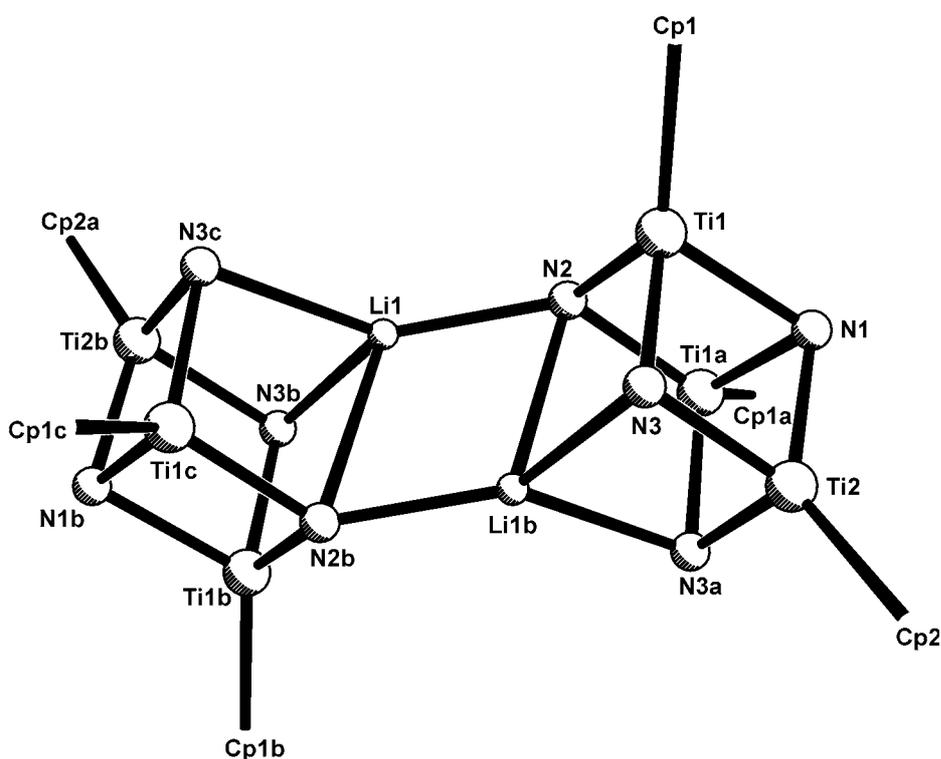
Finalmente, el enfriamiento a -40 °C durante varios días de una disolución en hexano del complejo **25** dio lugar a la formación de monocristales rojos de **28**. Los datos de difracción para este complejo revelaban la existencia de dos moléculas y media de hexano por cada unidad dicubana en la red cristalina.

### **2.3.3.A. Estudio de $[M(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ , M = Li (**2**) y Na (**3**)**

Las estructuras cristalinas de **2** y **3** se muestran en las figuras 2.16 y 2.20 (pág. 61), respectivamente. Ambas especies están formadas por dos cubos  $[MTi_3N_4]$  unidos a través de dos aristas mediante enlaces M-N, donde M es litio o sodio. La unidad cubana en el complejo **2** presenta ángulos con valores próximos a 90°, mientras que en el caso de **3** el cubo sufre una deformación en el vértice ocupado por el átomo de sodio, debido al mayor tamaño de este metal con respecto a litio. Por otro lado, las dos unidades " $M(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}$ " se sitúan en una disposición relativa alternada para minimizar la repulsión estérica entre los ligandos pentametilciclopentadienilo.

En la tabla 2.9 se recoge una selección de distancias y ángulos de los azametalodicubanos **2** y **3**. La estructura cristalina del complejo **2** posee un centro de inversión, localizado en el punto medio del segmento que une los dos átomos de litio, y un plano de simetría que contiene los átomos Li1, Li1b, N2, N2b, N1, N1b, Ti2 y Ti2b.

Los átomos de litio se encuentran tetracoordinados con ángulos de enlace entre 80 y 136°. Los ángulos N-Li-N dentro del *core* con forma de cubo [media: 82.6(6)°] son menores de 90°, al igual que sucede en otras unidades cúbicas que contienen litio.<sup>[87]</sup> En cuanto a las distancias Li-N dentro del cubo, las dos menores [2.13(1) Å] presentan un valor comparable al de otras distancias de enlace dativo Li←:N.<sup>[66,88]</sup> En cambio, la mayor [2.42(2) Å] exhibe un valor elevado e indicativo de una interacción a larga distancia.<sup>[89]</sup> Si tenemos en cuenta que la suma de los ángulos N3b-Li1-N3c, N3b-Li1-N2 y N3c-Li1-N2 es prácticamente 360°, podemos sugerir un entorno trigonal plano para el metal alcalino y una interacción débil con el nitrógeno N2b. De esta forma, los átomos Li1, N3b, N3c y N2 se encontrarían en la base y N2b en el vértice apical de una pirámide trigonal distorsionada.



**Figura 2.16.** Vista simplificada de la estructura molecular del complejo **2**.

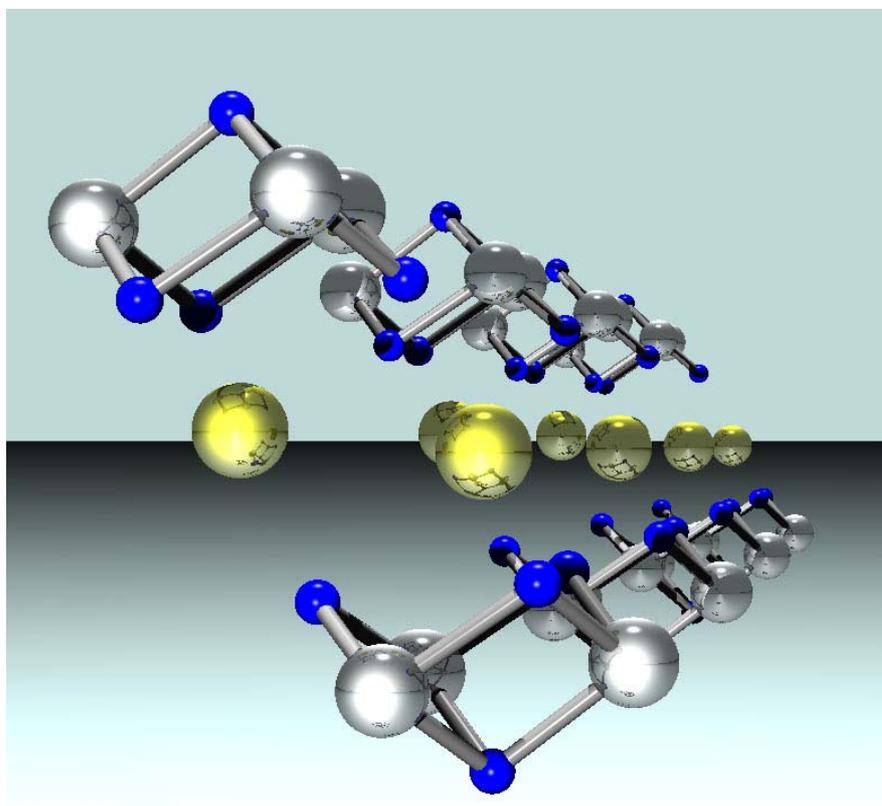
**Tabla 2.9.** Parámetros estructurales de los complejos **2** y **3**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Complejo 2		Complejo 3	
Li1-N2b	2.42(2)	Na1-N12	2.785(4)
Li1-N3b	2.13(1)	Na1-N13	2.477(4)
Li1-N3c	2.13(1)	Na1-N23	2.486(4)
Li1-N2	2.03(2)	Na1-N12a	2.337(4)
Li1...Li1b	2.64(3)	Na1...Na1a	3.118(4)
N-Ti	1.917(5)*	N-Ti	1.927(4)*
N1-Ti	1.925(6)*	N1-Ti	1.930(3)*
Ti...Ti	2.803(2)*	Ti...Ti	2.804(2)*
Li...Ti	2.90(1)*	Na...Ti	3.280(2)*
N2b-Li1-N3b	80.4(5)	N12-Na1-N13	69.2(1)
N2b-Li1-N3c	80.4(5)	N12-Na1-N23	69.3(1)
N3b-Li1-N3c	87.1(7)	N13-Na1-N23	75.1(1)
N2-Li1-N2b	107.8(8)	N12-Na1-N12a	105.6(1)
N2-Li1-N3b	136.3(4)	N23-Na1-N12a	145.7(1)
N2-Li1-N3c	136.3(4)	N13-Na1-N12a	136.5(1)
Li1-N2-Li1b	72.2(8)	Na1-N12-Na1a	74.4(1)
N-Ti-N	100.4(3)*	N-Ti-N	102.7(2)*
N1-Ti-N	86.1(3)*	N1-Ti-N	86.5(2)*
Ti-N-Ti	93.8(3)*	Ti-N-Ti	93.3(2)*
Ti-N-Li(en el cubo)	88.1(4)*	Ti-N-Na(en el cubo)	92.1(1)*
Ti-N-Li(entre cubos)	128.3(3)*	Ti-N-Na(entre cubos)	130.4(2)*

\*Valores medios.

Los dos cubos de la estructura del complejo **2** se asocian mediante dos enlaces litio-nitrógeno, cuya distancia [2.03(2) Å] es menor que las distancias Li-N dentro del cubo, aunque se encuentra en el rango normal para este tipo de enlaces.<sup>[44]</sup> La unión de los dos cubos forma un romboide central Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub> plano cuyos ángulos [72.2(8) y 107.8(8)°] son muy próximos a los que exhiben estas unidades romboidales en otros compuestos.<sup>[46c,d,66,71c,88b,c]</sup> Por otro lado, la distancia Li...Li en el fragmento Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [2.64(3) Å] es similar a la encontrada en la

especie diatómica  $\text{Li}_2$  [2.67 Å],<sup>[90]</sup> por lo que la red cristalina de la especie **2** podría entenderse formalmente como resultado de la intercalación de unidades  $\text{Li}_2$  entre capas del nitruro molecular (figura 2.17).



**Figura 2.17.** Vista simplificada de un fragmento de la red de **2**.

La disposición molecular que exhibe la especie **2** es similar a la encontrada para el compuesto  $[\text{Li}(i\text{Pr}_2\text{-tacn})]_2$  (figura 2.18), sintetizado independientemente por los grupos de J. Arnold y de J. C. Peters.<sup>[66]</sup> La estructura del derivado triazaciclononano está formada por dos fragmentos “ $\text{Li}(i\text{Pr}_2\text{-tacn})$ ” unidos mediante enlaces litio-nitrógeno. Pero a diferencia con el metalodicubano **2**, cada fragmento presenta dos distancias largas [2.10 Å] y una corta [1.96 Å], y los ángulos N-Li-N son más cercanos a 90°. Estas discrepancias se explican si se tiene en cuenta la rigidez del complejo **1** en comparación con el tacn, ya que el ligando orgánico puede adaptarse más fácilmente al tamaño del metal incorporado.

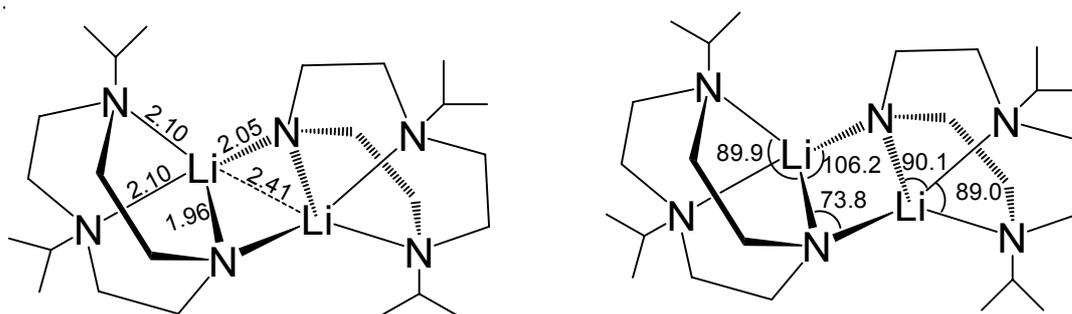


Figura 2.18. Esquema estructural del complejo  $[\text{Li}(\text{iPr}_2\text{-tacn})]_2$ .

La escasa variación en los parámetros de enlace del ligando preorganizado “ $(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ ” respecto al de partida **1** estaría de acuerdo con su rigidez estructural (figura 2.19).

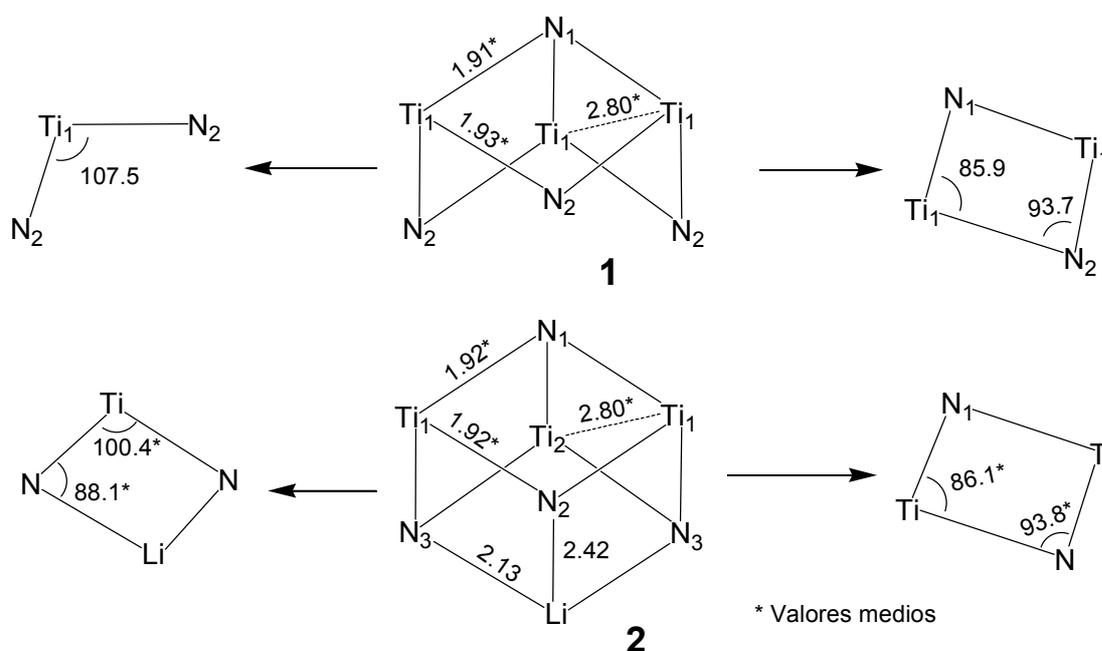


Figura 2.19. Esquemas estructurales de los complejos **1** y **2**. Se han eliminado los ligandos  $\text{Cp}^*$  y la estructura dímica del derivado **2** para simplificar el dibujo.

Si nos fijamos en el ángulo N-Ti-N, en el metalodicubano [media:  $100.4(3)^\circ$ ] se observa una pequeña disminución con respecto al valor encontrado en el ligando de partida [media:  $107.5^\circ$ ]; sin embargo, los ángulos de enlace N1-Ti-N y Ti-N-Ti o las distancias N-Ti y N1-Ti no varían con la coordinación al metal alcalino. Además, el entorno geométrico que exhiben los

átomos de titanio es, como en el metaloligando **1**, de taburete de piano de tres patas, con valores de distancias y ángulos usuales.<sup>[81]</sup>

Por otra parte, la estructura cristalina del complejo **3** (figura 2.20) exhibe solo un centro de inversión y las diferencias existentes respecto al metalodicubano **2** son consecuencia del mayor tamaño de sodio.

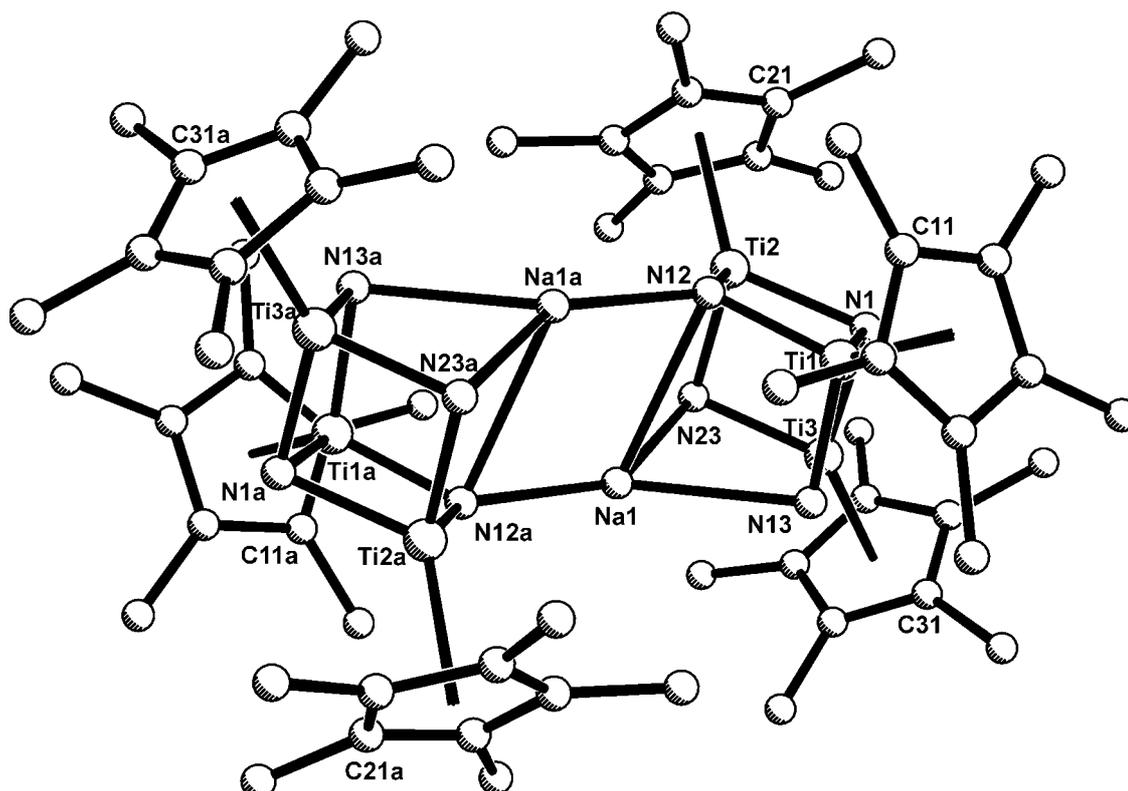


Figura 2.20. Estructura cristalina del complejo **3**.

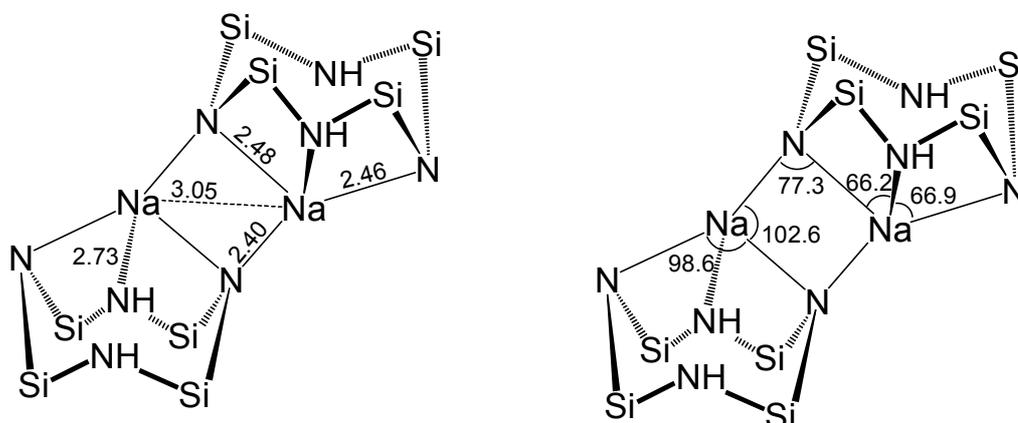
El metal alcalino posee un entorno tetracoordinado con ángulos de enlace entre 69.2(1) y 105.6(1)°. Al igual que en la especie **2** se observan dos valores significativamente diferentes para las distancias Na-N dentro del cubo. El menor de ellos [media: 2.482(4) Å] es habitual,<sup>[44,54c,91]</sup> mientras que el mayor [2.785(4) Å] es elevado, aunque existen algunos ejemplos en la bibliografía de compuestos con valores tan altos.<sup>[54a,92]</sup>

Adicionalmente la suma de los ángulos N13-Na1-N23, N13-Na1-N12a y N23-Na1-N12a [357°] presenta un valor muy próximo a 360°, por lo que, al igual que en el compuesto anterior, podría describirse una pirámide trigonal

distorsionada en cuyo vértice apical estaría el átomo N12, mientras que Na1, N13, N23 y N12a ocuparían la base.

Los cubos de la estructura cristalina de **3** se asocian mediante dos enlaces sodio-nitrógeno, cuyas distancias [2.337(4) Å] son menores que los valores de las distancias Na-N dentro del cubo, aunque no difieren de los hallados en otros derivados de sodio.<sup>[44,54c,91]</sup> Esos dos enlaces forman parte de un romboide central plano Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, con una distancia Na...Na [de 3.118(4) Å] y unos ángulos de enlace [de 74.4(1) y 105.6(1)°] próximos a los encontrados en la bibliografía para otros fragmentos análogos.<sup>[47,55,93]</sup>

El esqueleto estructural del compuesto **3** es similar al que exhibe el complejo [Na<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>SiN(H)Me<sub>2</sub>SiN}<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (figura 2.21), preparado por Klingebiel y colaboradores a partir del ligando octametilciclotetrasilazano (OMCTS) y sodio metal.<sup>[68b]</sup>



**Figura 2.21.** Esquema estructural del complejo [Na<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>SiN(H)Me<sub>2</sub>SiN)<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Se han omitido los grupos metilo unidos a silicio y las unidades “Na(thf)<sub>3</sub>” para simplificar el dibujo.

Esta especie está constituida principalmente por dos fragmentos “Na(OMCTS)” que presentan distancias y ángulos de enlace comparables a las determinadas en nuestro metalocubano. Además las unidades “Na(OMCTS)” están asociadas mediante dos enlaces Na-N, lo que implica la formación de un romboide Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub> cuyos parámetros estructurales son muy próximos a los observados en el complejo **3**.

Por último, y al igual que ocurría en el derivado de litio **2**, las distancias y ángulos del sistema trinuclear “ $(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ ” sufren pocas variaciones con respecto al ligando de partida neutro.

**2.3.3.B. Estudio de los complejos  $[\text{M}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ , M = K (8), Rb (9), Cs (10), y  $[\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ , M = Mg (15), Ca (19), Sr (20), Ba (21)**

Debido a la semejanza en la geometría molecular de los complejos **8** - **10**, **15** y **19** - **21**, se hará una discusión conjunta que ponga de manifiesto las tendencias observadas en algunos de los parámetros de enlace más significativos.

*Azametallocubanos de titanio con vértice común de metales alcalinos*

La figura 2.22 muestra la estructura cristalina simplificada del complejo **8**, que es análoga a la que poseen los compuestos **9** y **10**. El núcleo de estas combinaciones está constituido por una unidad  $[\text{MTi}_6\text{N}_8]$  en forma de dos cubos que comparten un vértice, el cual se encuentra ocupado por el metal alcalino M. El core con geometría de doble cubo está rodeado por ligandos orgánicos pentametilciclopentadienilo que se sitúan de forma alternada, como puede observarse en el metalodicubano **9** (figura 2.23), para minimizar las repulsiones estéricas. Los grupos Cp\* con esta disposición envuelven eficazmente el metal alcalino, como se pone de manifiesto en el diagrama de Van der Waals de la especie **10** (figura 2.24, pág. 66), en el que el átomo de cesio se representa de color amarillo.

Las tres estructuras tienen un centro de inversión localizado en el vértice común y un eje ternario  $C_3$  que atraviesa el metal del Grupo 1 y los dos nitrógenos apicales N1. El entorno geométrico que presenta el metal alcalino es de antiprisma trigonal.

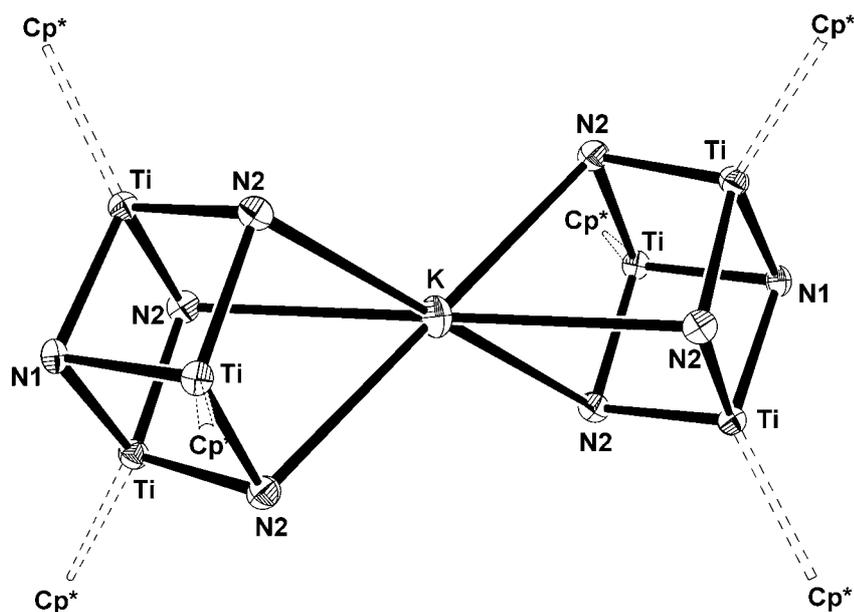


Figura 2.22. Vista simplificada de la estructura molecular del complejo 8.

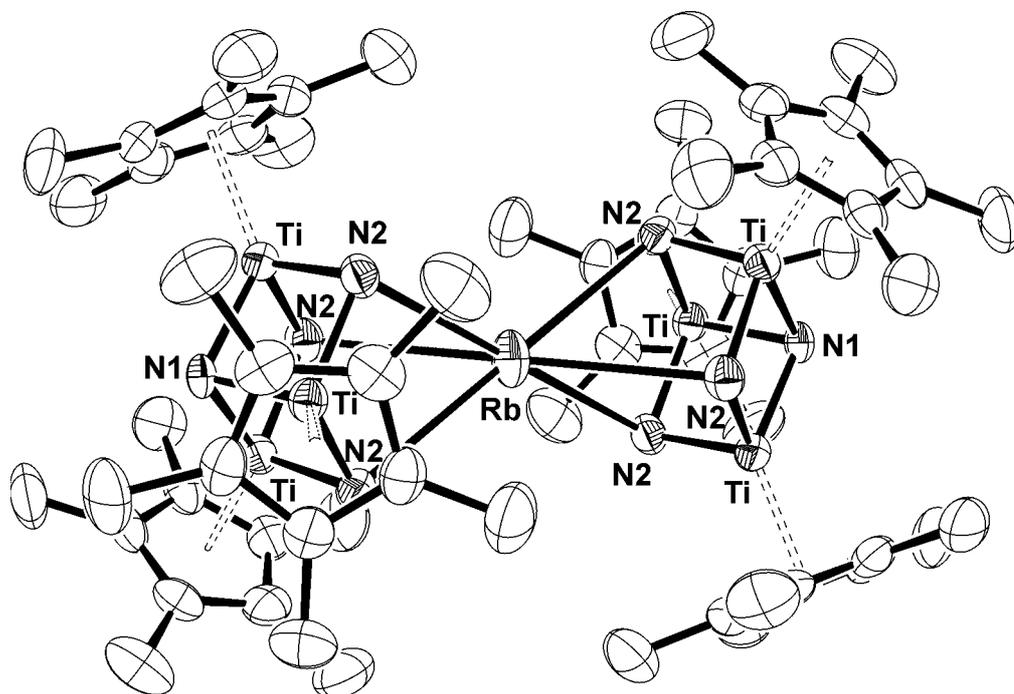


Figura 2.23. Estructura cristalina del complejo 9.

En la tabla 2.10 se recoge una selección de parámetros estructurales para los compuestos 8, 9 y 10. Las distancias de enlace M-N aumentan a medida que se desciende en el grupo [K: 2.958(2) Å; Rb: 3.070(3) Å; Cs:

3.219(4) Å], debido al incremento en el tamaño del metal. Por otra parte, las diferencias entre los valores para potasio y rubidio [0.112 Å], y para rubidio y cesio [0.149 Å] son cercanas a las variaciones entre sus radios iónicos en entornos hexacoordinados.<sup>[94]</sup> Además, las distancias metal alcalino-nitrógeno son similares a las halladas en la bibliografía para combinaciones de potasio, rubidio y cesio con ligandos aniónicos polidentados,<sup>[7,54d,56a,b,68b,c,70]</sup> y tridentados neutros.<sup>[58b,c,59d,61,95]</sup>

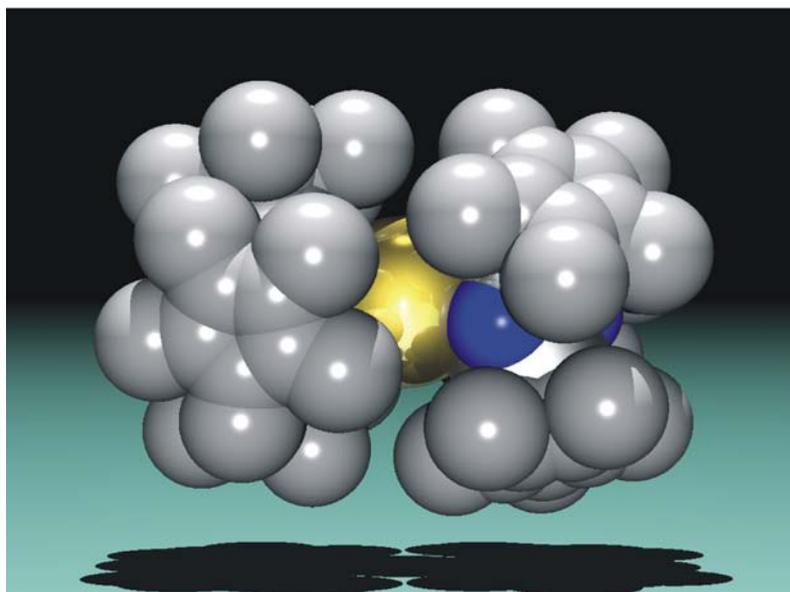
**Tabla 2.10.** Parámetros estructurales de los complejos **8** - **10**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
	<b>8</b> M = K	<b>9</b> M = Rb	<b>10</b> M = Cs
M-N	2.958(2)	3.070(3)	3.219(4)
Ti-N	1.930(2)*	1.918(3)*	1.925(4)*
M...Ti	3.682(1)	3.808(2)	3.968(1)
Ti...Ti	2.802(1)	2.795(1)	2.800(1)
Ti-N-Ti	93.1(1)*	93.6(1)*	93.3(2)*
N1-Ti-N2	86.6(1)	86.2(1)	86.5(1)
N2-Ti-N2	104.1(1)	103.8(2)	104.1(2)
N-M-N(en el cubo)	62.0(1)	58.8(1)	56.2(1)
N-M-N( <i>cis</i> -entre cubos)	118.0(1)	121.2(1)	123.8(1)
Ti-N-M	95.4(1)	96.8(1)	97.8(1)

\*Valores medios.

También las variaciones que experimentan los ángulos N-M-N son consecuencia del cambio en el tamaño del metal alcalino M. De esta forma, los ángulos N-M-N dentro del cubo [K: 62.0(1)°; Rb: 58.8(1)°; Cs: 56.2(1)°] disminuyen al descender en el Grupo 1, y los ángulos N-M-N entre cubos [K: 118.0(1)°; Rb: 121.2(1)°; Cs: 123.8(1)°] se hacen mayores.

Por otro lado, y al igual que ocurría en los dicubanos de arista unida **2** y **3**, los parámetros estructurales del ligando organometálico en estos complejos no se modifican significativamente respecto a los del compuesto de partida **1**.

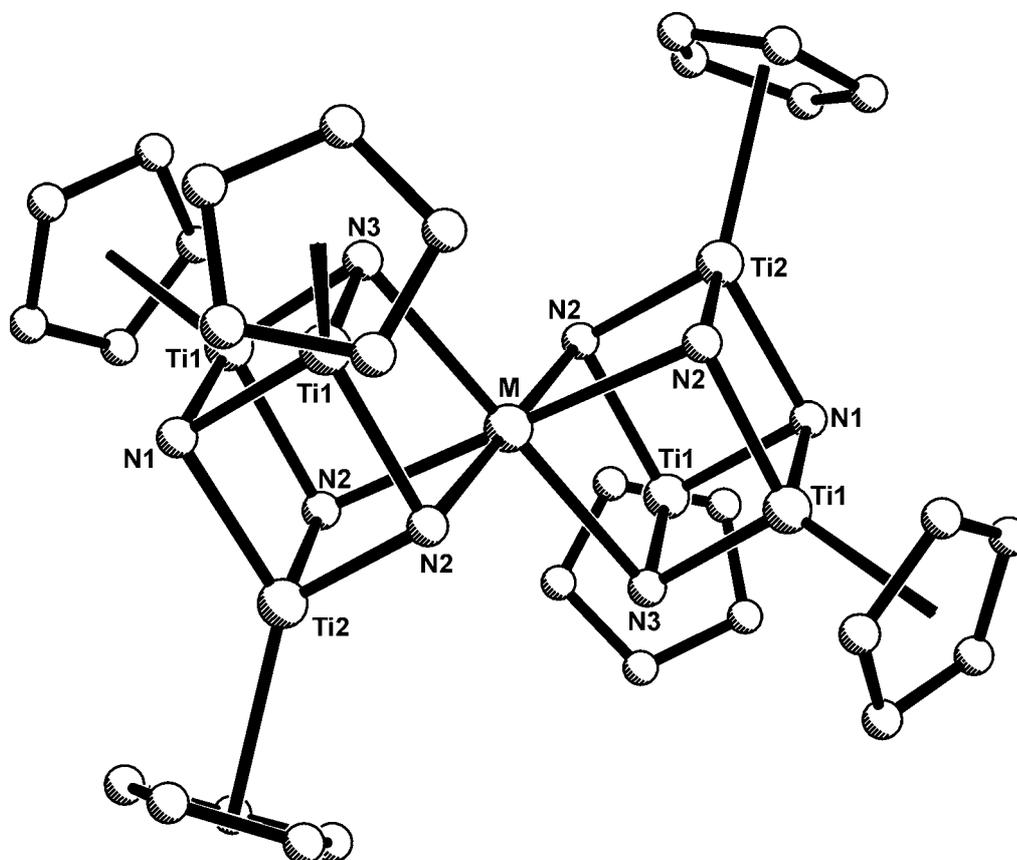


**Figura 2.24.** Diagrama de Van der Waals del complejo  $[\text{Cs}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2\}]$  (**10**). Los hidrógenos de los grupos  $\text{Cp}^*$  se han omitido para simplificar la figura.

Azametallocubanos de titanio con vértice común de metales alcalinotérreos

La figura 2.25 muestra la geometría que comparten los complejos **15**, **19**, **20** y **21**. En el *Apéndice* se recoge cada una de las estructuras cristalinas de estos derivados. Todas ellas están constituidas por una unidad  $[\text{MTi}_6\text{N}_8]$  en forma de doble cubo con un vértice común ocupado por el metal alcalinotérreo M. Dicha unidad se encuentra rodeada por ligandos  $\text{Cp}^*$  situados de forma alternada para minimizar las interacciones estéricas.

Las estructuras presentan un centro de inversión que coincide con el vértice compartido por ambos cubos, y un plano de simetría definido por los átomos N1, Ti2 y M. El entorno geométrico que presenta este último es de antiprisma trigonal, tanto más elongado cuanto mayor es el tamaño del elemento que ocupa el vértice común.



**Figura 2.25.** Estructura cristalina de los complejos **15** (M = Mg), **19** (M = Ca), **20** (M = Sr) y **21** (M = Ba). Se han omitido los grupos metilo de los ligandos Cp\* para simplificar el dibujo.

En la tabla 2.11 se expone una selección de los parámetros de enlace más representativos para las especies **15** y **19** – **21**. De forma general, y como en los derivados alcalinos análogos, también aquí se pone de manifiesto que un aumento en el tamaño del metal alcalinotérreo origina un incremento en los valores medios de las distancias M-N [Mg: 2.304(8) Å; Ca: 2.518(11) Å; Sr: 2.686(6) Å; Ba: 2.821(9) Å], una disminución de los ángulos N-M-N dentro de cada cubo [Mg: 77.6(3)°; Ca: 70.7(3)°; Sr: 67.4(2)°; Ba: 63.3(2)°] y una apertura de los ángulos N-M-N de posiciones *cis* entre los cubos [Mg: 102.4(3)°; Ca: 109.3(3)°; Sr: 112.6(2)°; Ba: 116.7(2)°].

Tabla 2.11. Parámetros estructurales de los complejos **15** y **19** - **21**.

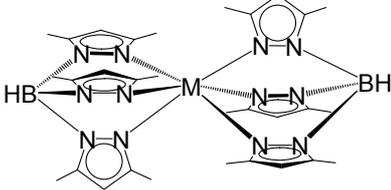
Selección de distancias* (Å) y ángulos* (°)				
	<b>15</b> M = Mg	<b>19</b> M = Ca	<b>20</b> M = Sr	<b>21</b> M = Ba
M-N	2.304(8)	2.518(11)	2.686(6)	2.821(9)
Ti-N	1.933(8)	1.924(10)	1.946(5)	1.925(9)
M...Ti	3.059(2)	3.282(2)	3.453(1)	3.594(2)
Ti...Ti	2.815(3)	2.797(3)	2.817(2)	2.790(3)
Ti-N-Ti	93.2(4)	93.1(5)	92.5(3)	92.8(4)
N1-Ti-N	86.7(3)	86.8(4)	87.3(2)	87.0(4)
N-Ti-N	97.0(4)	98.7(5)	100.1(3)	100.7(4)
N-M-N(en el cubo)	77.6(3)	70.7(3)	67.4(2)	63.3(2)
N-M-N( <i>cis</i> -entre cubos)	102.4(3)	109.3(3)	112.6(2)	116.7(2)
Ti-N-M	92.2(3)	94.4(4)	95.2(2)	96.7(3)

\*Valores medios.

Al igual que ocurría en las estructuras analizadas anteriormente, los parámetros de enlace correspondientes al sistema preorganizado “ $(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})$ ” no varían sustancialmente con respecto a los que se encuentran para el metaloligando libre **1**.

La geometría de los complejos **15**, **19**, **20** y **21** recuerda a la que exhiben los derivados bis{tris(pirazolil)borato}, en los que los grupos pirazol se sitúan en disposición alternada como los ligandos pentametilciclopentadienilo en los azametalodicubanos.<sup>[72d,76]</sup> Seguidamente, en la tabla 2.12 se recogen algunos datos estructurales de las especies  $[\text{M}\{\eta^3\text{-HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]$  y observamos que las distancias M-N son ligeramente inferiores a las de los metalocubanos correspondientes, lo que provoca una diferencia de  $\sim 10^\circ$  en los ángulos N-M-N. La variación que se produce en estos parámetros de enlace podría relacionarse con la congestión estérica que producen los grupos  $\text{Cp}^*$ .

**Tabla 2.12.** Parámetros de enlace para los derivados  $[M\{\eta^3\text{-HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]$   
 $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ .

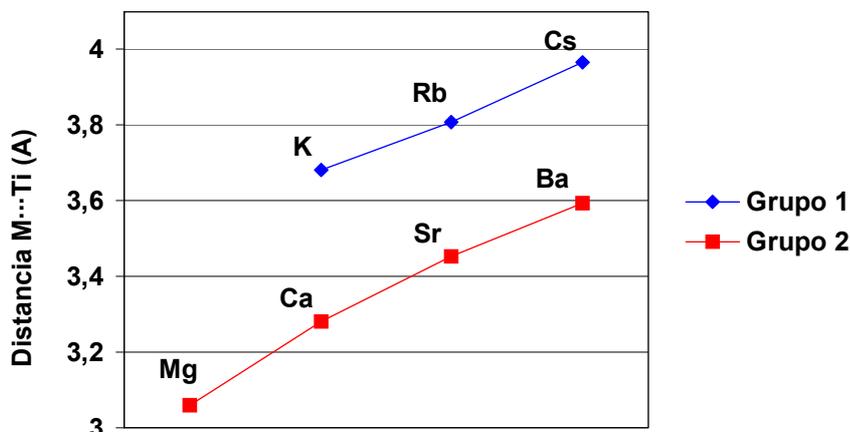
				
Selección de distancias* (Å) y ángulos* (°)				
	M = Mg	M = Ca	M = Sr	M = Ba
M-N	2.19	2.45	2.60	2.75
N-M-N(en un mismo ligando)	86.1	80.0	74.4	71.3
N-M-M( <i>cis</i> -entre ligandos)	93.9	100.0	105.6	108.7

\*Valores medios.

### Distancias metal-titanio en los azametallocubanos de vértice común

A la vista de las tendencias generales observadas en los parámetros estructurales para los complejos **8** - **10**, **15** y **19** - **21**, nos pareció interesante considerar también las distancias metal-titanio en estos sistemas. En la figura 2.26 se muestra la variación de la distancia  $M\cdots\text{Ti}$  en los metalodicubanos con vértice común de los Grupos 1 y 2. Así se observa que los valores del parámetro escogido crecen al descender en un mismo grupo [K: 3.682(1) Å; Rb: 3.808(2) Å; Cs: 3.968(1) Å; y Mg: 3.059(2) Å; Ca: 3.282(2) Å; Sr: 3.453(1) Å; Ba: 3.594(2) Å], lo que está de acuerdo con el aumento del tamaño del metal alcalino o alcalinotérreo.

Por otro lado, las diferencias entre las distancias  $M\cdots\text{Ti}$  para potasio y rubidio [0.126 Å], rubidio-cesio [0.160 Å], magnesio-calcio [0.223 Å], calcio-estroncio [0.171 Å], y estroncio-bario [0.141 Å] son próximas a las diferencias que encontramos entre los radios iónicos de estos elementos en entornos hexacoordinados [ $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ : 0.14 Å;  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ : 0.15 Å.  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ : 0.28 Å;  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ : 0.18 Å;  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ : 0.17 Å].<sup>[94]</sup>



**Figura 2.26.** Variación de la distancia media M...Ti en azaheterometalocubanos de vértice común M.

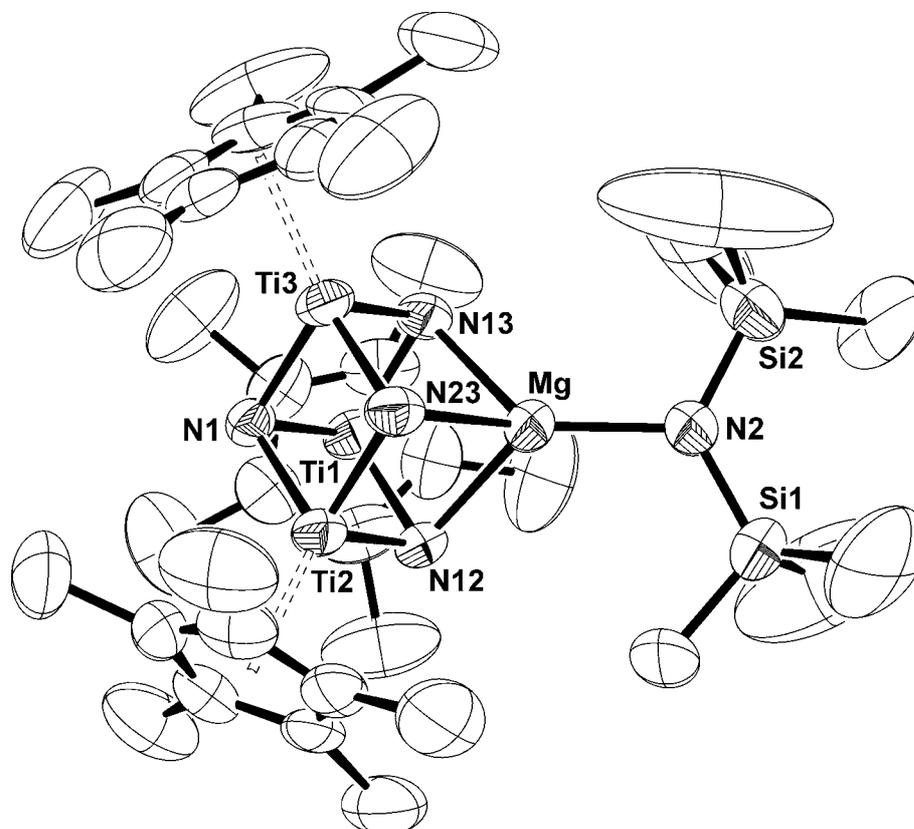
Si se compara la distancia M...Ti en los derivados de elementos del mismo periodo, se observa que los valores disminuyen con el tamaño del metal M. Así, las diferencias entre las distancias M...Ti para potasio y calcio [0.400 Å], rubidio-estroncio [0.355 Å], y cesio-bario [0.374 Å] son similares a las diferencias entre los radios iónicos de estos metales en entornos hexacoordinados [ $K^+ \rightarrow Ca^{2+}$ : 0.38 Å;  $Rb^+ \rightarrow Sr^{2+}$ : 0.34 Å;  $Cs^+ \rightarrow Ba^{2+}$ : 0.32 Å].<sup>[94]</sup>

### 2.3.3.C. Estudio de $\{[(Me_3Si)_2N]Mg\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}$ (11)

La figura 2.27 muestra la estructura cristalina del complejo **11**, en la que se destaca una unidad  $[MgTi_3N_4]$  en forma de cubo rodeada de ligandos pentametilciclopentadienilo y bis(trimetil)sililamido. Los grupos trimetilsililo del amido se encuentran en una disposición pseudoalternada con respecto a los  $Cp^*$  para minimizar las repulsiones estéricas.

Los parámetros estructurales más significativos de **11** se recogen en la tabla 2.13. El entorno que presenta el átomo de magnesio es tetraédrico distorsionado, con ángulos entre 81 y 139°. El valor medio del ángulo N-Mg-N dentro del cubo [82.3(2)°] es mayor que el encontrado en el metalodicubano **15** [77.6(3)°], y ligeramente inferior al que se observa en derivados

tris(pirazolil)borato de magnesio [entre 87 y 94°],<sup>[72c,d,73,96]</sup> como [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Mg{η<sup>3</sup>-HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>}] o [MeMg{η<sup>3</sup>-PhB(3-*t*Bupz)<sub>3</sub>}]



**Figura 2.27.** Estructura cristalina del complejo **11**.

Las distancias Mg-N dentro del cubo [media: 2.197(6) Å] son inferiores a las distancias magnesio-nitrógeno del dicubano **15** [media: 2.304(8) Å], y ligeramente superiores a las que se encuentran en la bibliografía para los complejos tris(pirazolil)borato citados anteriormente [entre 2.01 y 2.17 Å].<sup>[72c,d,73,96]</sup> Sin embargo, la distancia Mg-N2 [1.986(6) Å] es claramente menor, aunque se trata de un valor habitual para enlaces magnesio-nitrógeno que contienen el fragmento disililamido.<sup>[52a,53d,97]</sup>

Por otro lado, tampoco en este caso hay variaciones importantes en las distancias y ángulos de enlace del metaloligando trinuclear con respecto al precubano de partida **1**.

Tabla 2.13. Parámetros estructurales del complejo 11.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Mg-N12	2.183(6)	Mg-N23	2.211(6)
Mg-N13	2.197(7)	Mg-N2	1.986(6)
N2-Si1	1.698(6)	N2-Si2	1.683(6)
N-Ti	1.933(6)*	N1-Ti	1.925(5)*
Mg...Ti	2.931(3)*	Ti...Ti	2.813(2)*
N12-Mg-N13	82.9(2)	N12-Mg-N2	126.2(3)
N12-Mg-N23	82.5(2)	N13-Mg-N2	125.9(3)
N13-Mg-N23	81.6(2)	N23-Mg-N2	138.9(3)
Mg-N2-Si1	119.1(3)	Mg-N2-Si2	117.0(3)
Si1-N2-Si2	123.8(4)	Ti-N-Ti	93.6(2)*
N-Ti-N	96.8(3)*	N1-Ti-N	86.4(2)*
Ti-N-Mg	90.2(2)*		

\*Valores medios.

### 2.3.3.D. Estudio del complejo $[\{\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ (24)

La figura 2.28 muestra la estructura cristalina del complejo **24**, la cual está constituida por dos unidades  $[\text{CaTi}_3\text{N}_4]$  en forma de cubo asociadas a través de dos puentes arilamido. Cada cubo está ligeramente elongado por el vértice que ocupa el átomo de calcio. Los grupos fenilo de los ligandos amido se sitúan en una disposición aproximadamente perpendicular al segmento que une los dos átomos alcalinotérreos para aliviar las repulsiones estéricas con los grupos pentametilciclopentadienilo.

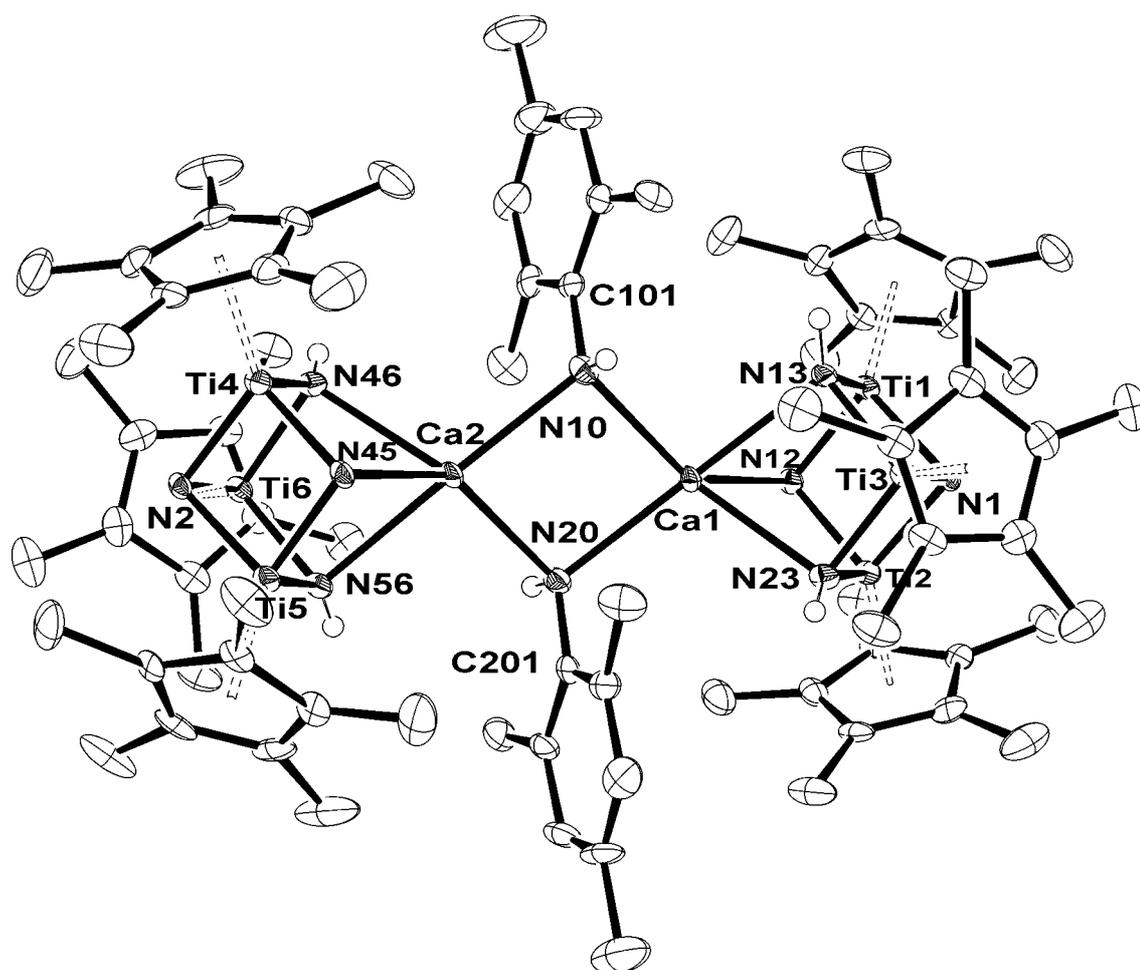


Figura 2.28. Estructura cristalina del complejo **24**.

En la tabla 2.14 se han seleccionado los parámetros estructurales más representativos de **24**. Los átomos de calcio presentan un entorno de bipirámide trigonal distorsionada, en la que las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los átomos N10, N12 y N23 en torno a Ca1, y N20, N45 y N46 para Ca2. En las posiciones de coordinación axiales de Ca1 se encuentran los átomos N20 y N13, y en el caso de Ca2 los átomos de N10 y N56.

Los ángulos entre posiciones ecuatoriales en cada bipirámide trigonal exhiben dos valores bien diferenciados [medias: 72.4(1) y 137.9(1)°], mientras que el ángulo medio entre axiales es de 166.6(1)°. Por otro lado los ángulos entre las posiciones axiales y ecuatoriales presentan valores comprendidos entre 71 y 121°.

Tabla 2.14. Parámetros estructurales del complejo **24**.

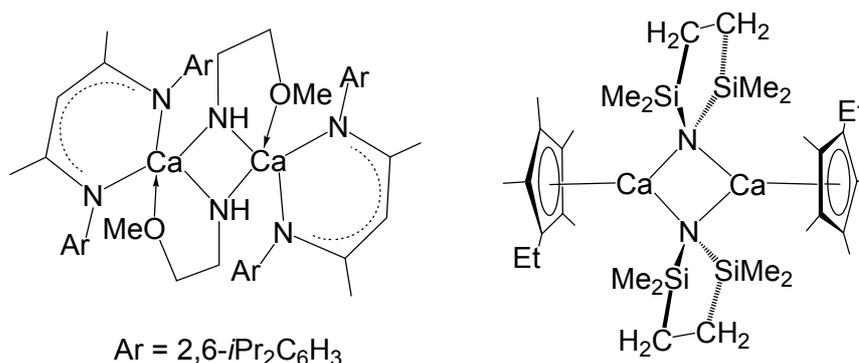
Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Ca1-N12	2.467(3)	Ca2-N45	2.477(3)
Ca1-N23	2.496(3)	Ca2-N46	2.487(3)
Ca1-N13	2.525(3)	Ca2-N56	2.543(3)
Ca1-N10	2.438(3)	Ca2-N10	2.442(3)
Ca1-N20	2.447(3)	Ca2-N20	2.438(3)
Ca1...Ti	3.259(1)*	Ca2...Ti	3.263(1)*
Ca1...Ca2	3.642(1)	Ti-N	1.932(3)*
N12-Ca1-N13	72.0(1)	N45-Ca2-N46	72.4(1)
N13-Ca1-N23	71.4(1)	N45-Ca2-N56	71.9(1)
N12-Ca1-N23	72.5(1)	N46-Ca2-N56	71.6(1)
N10-Ca1-N20	83.4(1)	N10-Ca2-N20	83.5(1)
N10-Ca1-N12	138.1(1)	N10-Ca2-N45	119.8(1)
N10-Ca1-N13	90.0(1)	N10-Ca2-N46	107.3(1)
N10-Ca1-N23	137.9(1)	N10-Ca2-N56	167.7(1)
N20-Ca1-N12	121.0(1)	N20-Ca2-N45	137.3(1)
N20-Ca1-N13	165.5(1)	N20-Ca2-N46	138.3(1)
N20-Ca1-N23	105.2(1)	N20-Ca2-N56	89.5(1)
Ca1-N10-Ca2	96.6(1)	Ca1-N20-Ca2	96.4(1)
Ca1-N10-C101	119.6(2)	Ca2-N10-C101	118.7(2)
Ca1-N20-C201	118.3(2)	Ca2-N20-C201	119.5(2)
Ti-N-Ti	92.8(1)*	N1-Ti-N	87.4(1)*
N-Ti-N	98.8(1)*	N2-Ti-N	87.6(1)*

\*Valores medios.

Si nos centramos en las unidades tipo cubo, podemos destacar que los ángulos N-Ca-N [media: 72.0(1)°] tienen un valor muy próximo al del azametalodicubano de calcio **19** [media: 70.7(3)°], y menor que los determinados en derivados tris(pirazolil)borato de calcio.<sup>[76b,c]</sup> Además las distancias Ca-N dentro de cada cubo [entre 2.467(3) y 2.543(3) Å, media:

2.499(3) Å] son comparables a las de los compuestos que acabamos de mencionar.

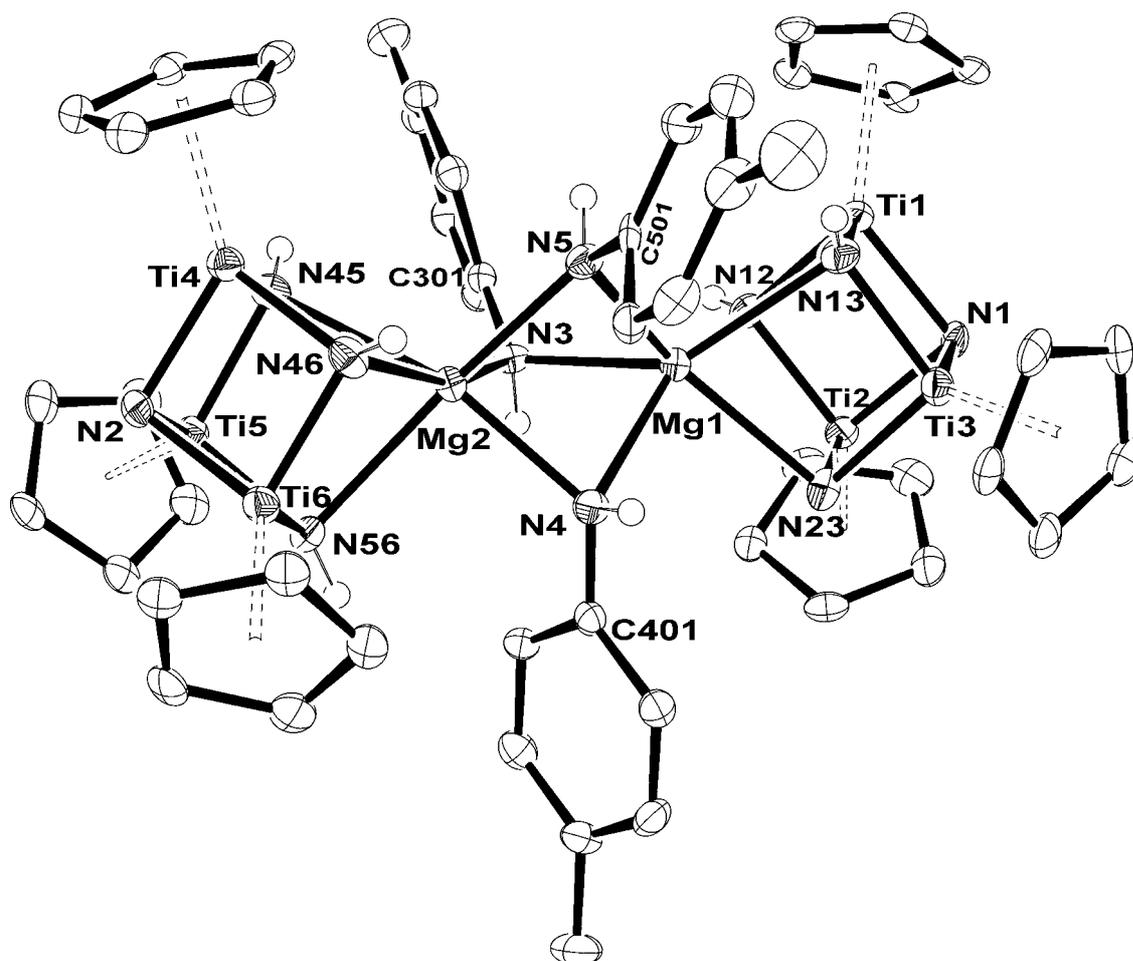
Los cubos se encuentran unidos mediante un fragmento  $\text{Ca}_2(\text{NHAr})_2$  en el que se distingue un rombo  $\text{Ca}_2\text{N}_2$  con ángulos medios N-Ca-N y Ca-N-Ca de  $83.5(1)$  y  $96.5(2)^\circ$ , respectivamente. Los valores de las distancias Ca-N<sub>punte</sub> [media: 2.441(3) Å] son tan próximos entre sí que no permiten distinguir el enlace sencillo y el dativo. Además la distancia Ca...Ca en el romboide [3.642(1) Å] es inferior a la distancia entre átomos en la variedad  $\alpha$  de calcio elemental [3.94 Å].<sup>[98]</sup> Todos estos parámetros estructurales son similares a los de unidades planas  $\text{Ca}_2\text{N}_2$  que contienen otros complejos<sup>[99]</sup> como los que se muestran en la figura 2.29.



**Figura 2.29.** Esquema estructural de complejos con la unidad  $\text{Ca}_2\text{N}_2$ .

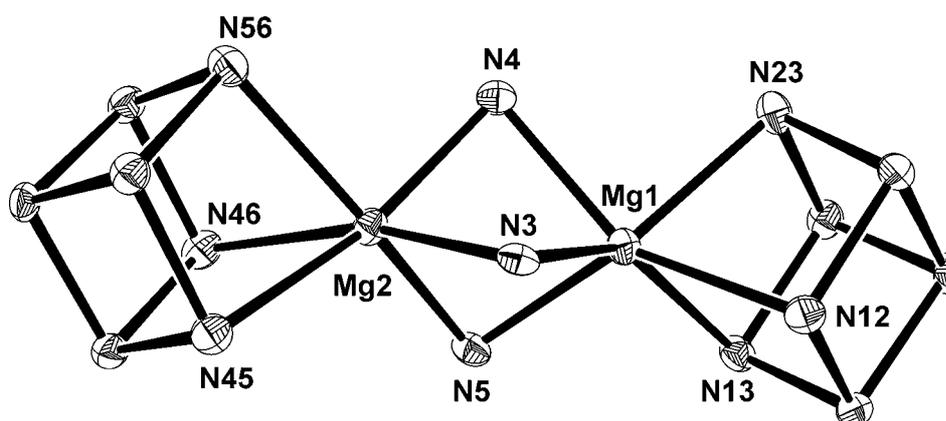
### 2.3.3.E. Estudio del complejo $[\{\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2]\}]$ (**28**)

En la figura 2.30 se muestra la estructura cristalina del complejo **28**, que está establecida por dos unidades  $[\text{MgTi}_3\text{N}_4]$  con geometría de cubo, asociadas mediante tres puentes arilamido. Los grupos arilo de estos puentes exhiben una disposición en hélice y se encuentran alternados con respecto a los ligandos  $\text{Cp}^*$  que rodean la molécula, lo que provoca que los grupos pentametilciclopentadienilo de los cubos se sitúen de forma aproximadamente eclipsada.



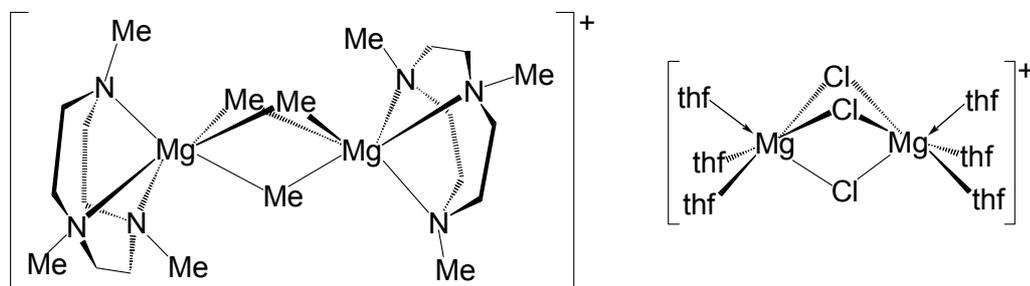
**Figura 2.30.** Estructura cristalina del complejo **28**. Los metilos de los ligandos Cp\* se han omitido para simplificar el dibujo.

Los átomos de magnesio se hallan hexacoordinados, aunque en entornos geométricos diferentes. El átomo Mg1 ocupa el centro de un prisma trigonal, mientras que el entorno de Mg2 se puede describir como un antiprisma trigonal. En ambos casos una de las caras triangulares del prisma o el antiprisma estaría ocupada por los nitrógenos basales del ligando preorganizado y la otra por los tres puentes arilamido. La figura 2.31 recoge una vista del esqueleto de **28** en la que se observan más claramente la diferente geometría de la esfera de coordinación de los átomos de magnesio.



**Figura 2.31.** Vista simplificada de los entornos geométricos de los átomos de magnesio en **28**.

En la bibliografía no se han encontrado compuestos dinucleares de magnesio con tres grupos amido puente, aunque la estructura de **28** recuerda a las que presentan los cationes que se muestran en la figura 2.32.<sup>[67b,100]</sup> Sin embargo, en estas combinaciones el entorno geométrico que exhiben los átomos de magnesio es de octaedro distorsionado.



**Figura 2.32.** Complejos dinucleares de magnesio con tres ligandos puente.

A continuación, la tabla 2.15 recoge una selección de los parámetros estructurales más representativos del complejo **28**. El valor medio de los ángulos N-Mg-N dentro de los cubos [75.6(1)°] es comparable al que se observa en el metalodicubano **15** [media: 77.6(3)°] e inferior al del complejo **11** [media: 82.3(2)°], lo que estaría de acuerdo con el menor índice de coordinación y congestión estérica alrededor del átomo de magnesio de este último compuesto. Las distancias Mg-N<sub>cubo</sub> presentan valores similares a los que se encuentran en la bibliografía para otros complejos.<sup>[54b,101]</sup>

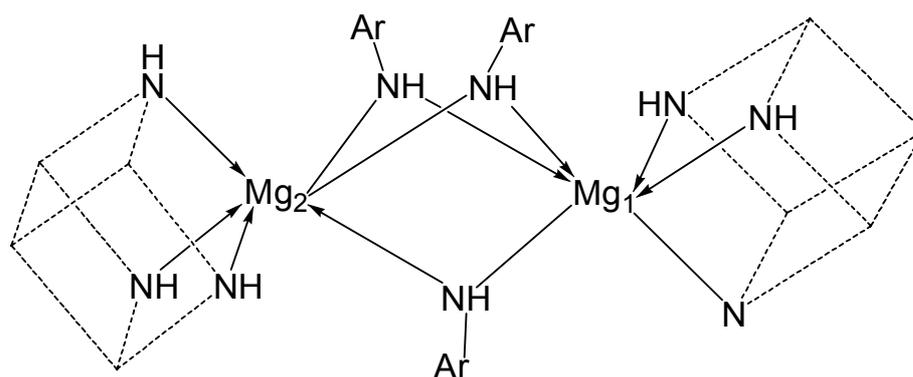
Tabla 2.15. Parámetros estructurales del complejo 28.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Mg1-N12	2.419(3)	Mg2-N45	2.424(3)
Mg1-N23	2.350(3)	Mg2-N46	2.406(3)
Mg1-N13	2.375(3)	Mg2-N56	2.400(3)
Mg1-N3	2.208(3)	Mg2-N3	2.174(3)
Mg1-N4	2.226(3)	Mg2-N4	2.175(3)
Mg1-N5	2.224(3)	Mg2-N5	2.180(3)
Mg1...Mg2	2.826(2)	Ti-N	1.931(3)*
Mg1...Ti	3.125(2)*	Mg2...Ti	3.148(2)*
N12-Mg1-N13	75.3(1)	N45-Mg2-N46	75.1(1)
N12-Mg1-N23	75.8(1)	N45-Mg2-N56	74.7(1)
N13-Mg1-N23	76.8(1)	N46-Mg2-N56	75.6(1)
N3-Mg1-N12	85.3(1)	N3-Mg2-N45	91.3(1)
N3-Mg1-N13	143.5(1)	N3-Mg2-N46	163.0(1)
N3-Mg1-N23	128.2(1)	N3-Mg2-N56	110.9(1)
N4-Mg1-N12	144.5(1)	N4-Mg2-N45	163.3(1)
N4-Mg1-N13	130.5(1)	N4-Mg2-N46	112.0(1)
N4-Mg1-N23	86.4(1)	N4-Mg2-N56	92.1(1)
N5-Mg1-N12	129.9(1)	N5-Mg2-N45	112.1(1)
N5-Mg1-N13	86.0(1)	N5-Mg2-N46	90.9(1)
N5-Mg1-N23	144.3(1)	N5-Mg2-N56	163.0(1)
N3-Mg1-N4	82.0(1)	N3-Mg2-N4	83.9(1)
N3-Mg1-N5	83.1(1)	N3-Mg2-N5	84.9(1)
N4-Mg1-N5	81.2(1)	N4-Mg2-N5	83.4(1)
Mg1-N3-C301	124.1(2)	Mg2-N3-C301	127.3(2)
Mg1-N4-C401	123.7(2)	Mg2-N4-C401	126.9(2)
Mg1-N5-C501	123.9(2)	Mg2-N5-C501	125.8(2)
Mg1-N3-Mg2	80.3(1)	Mg1-N4-Mg2	79.9(1)
Mg1-N5-Mg2	79.9(1)	Ti-N-Ti	93.5(1)*
N-Ti-N	98.8(1)*	N1-Ti-N	86.7(1)*
N2-Ti-N	86.3(1)*		

\*Valores medios.

Si nos centramos en la unidad central  $Mg_2(NHAr)_3$ , los ángulos N-Mg-N [media:  $83.1(1)^\circ$ ] y Mg-N-Mg [media:  $80.0(1)^\circ$ ] son inferiores a los determinados en complejos dinucleares de magnesio con dos grupos arilamido puente.<sup>[53]</sup> Las distancias Mg1-N<sub>puente</sub> [media:  $2.219(4) \text{ \AA}$ ] y Mg2-N<sub>puente</sub> [ $2.176(3) \text{ \AA}$ ] son levemente superiores a las halladas en unidades  $Mg_2(NRAr)_2$ , mientras que el valor para la distancia Mg $\cdots$ Mg [ $2.826(2) \text{ \AA}$ ] es inferior.<sup>[53]</sup>

Por otro lado, las distancias Mg1-N<sub>cubo</sub> [media:  $2.381(3) \text{ \AA}$ ] son ligeramente menores que las longitudes de enlace Mg2-N<sub>cubo</sub> [media:  $2.410(3) \text{ \AA}$ ] y es significativo que el valor medio de las distancias Mg1-N<sub>puente</sub> [ $2.219(4) \text{ \AA}$ ] sea mayor que el de Mg2-N<sub>puente</sub> [ $2.176(3) \text{ \AA}$ ]. Estos datos son coherentes con una situación de enlace en la molécula de **28** como la que se indica en la figura 2.34.



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

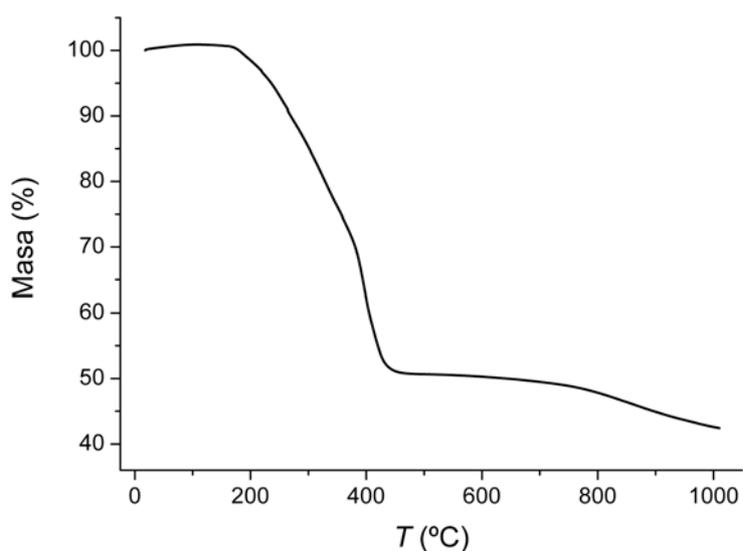
## 2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE 3, 9 Y 15

Una vez estudiadas las vías de síntesis y la caracterización de estos azaheterometalodicubanos, y puesto que son insolubles en los disolventes de uso común, se decidió evaluar la estabilidad térmica de algunos de ellos mediante análisis termogravimétrico. Por este motivo contactamos con la Dra. Rosa María Rojas, del Instituto de Ciencia de los Materiales del CSIC, quien llevó a cabo los experimentos en condiciones de atmósfera inerte de  $N_2$  desde

temperatura ambiente hasta 1000 °C (las condiciones específicas están detalladas en el *Capítulo 4. Parte experimental*, apartado 4.2.5).

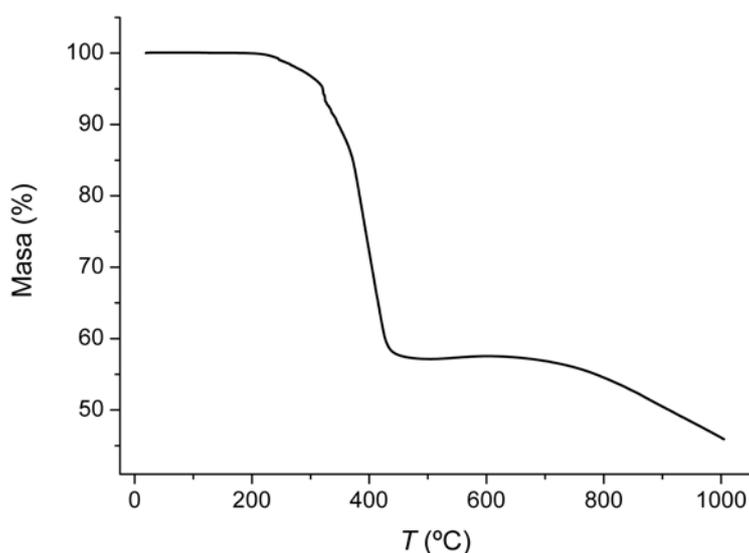
Como ejemplos representativos elegimos el complejo con estructura de doble cubo de arista unida  $[\text{Na}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**3**), y los derivados dicubanos de vértice común  $[\text{Rb}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**9**), con un metal alcalino, y  $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**15**), con un elemento alcalinotérreo.

La figura 2.35 muestra el termograma del complejo de sodio **3** en atmósfera de nitrógeno. En el gráfico se observa que a una temperatura inferior a 200 °C comienza a darse una pérdida de peso, manteniéndose de forma continua hasta ~450 °C. En el rango de temperatura entre 200-450 °C se pierde en torno al 50% del peso inicial, lo que podría relacionarse con la salida de entre cuatro y cinco grupos pentametilciclopentadienilo (teóricamente, cada grupo Cp\* equivale a una pérdida de peso del ~11%). A partir de ~700 °C la disminución de peso se produce de forma paulatina, y una vez concluido el proceso a 1000 °C queda un residuo que corresponde al 42% del peso de partida, que se ajusta a una estequiometría aproximada  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_8\text{Na}_2\text{Ti}_6$  ( $x \leq 7$ ).



**Figura 2.35.** Termograma del complejo  $[\text{Na}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**3**).

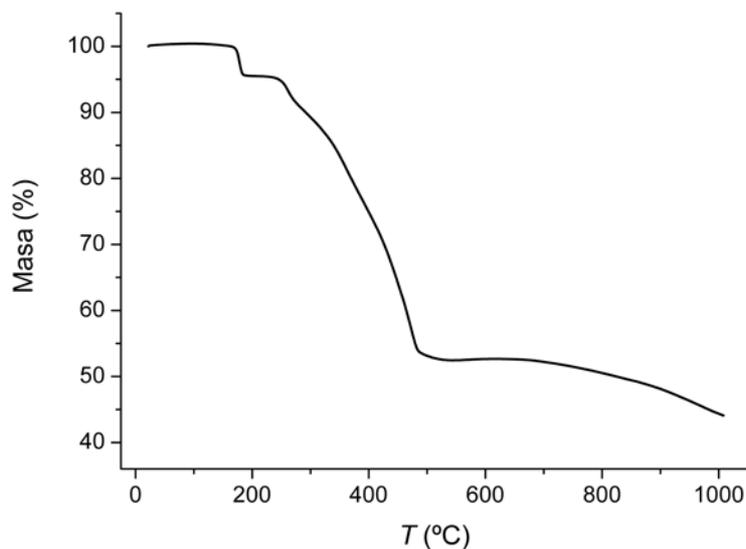
Por otra parte, el termograma del derivado de rubidio **9** en atmósfera de  $N_2$  se recoge en la figura 2.36. En este caso la pérdida de peso se inicia a una temperatura ligeramente superior a 200 °C. En el intervalo 200-450 °C se produce una disminución de manera continua del 43% del peso inicial, lo que podría referirse a la eliminación de entre cuatro y cinco grupos  $Cp^*$  (teórico, un ligando  $Cp^* \approx 10\%$ ). A partir de  $\sim 700$  °C la disminución se produce de forma paulatina, y una vez concluido el proceso a 1000 °C, el residuo final corresponde con un 46% del peso de partida y con una composición aproximada de  $C_xH_yN_8RbTi_6$  ( $x \leq 9$ ).



**Figura 2.36.** Termograma del complejo  $[Rb(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**9**).

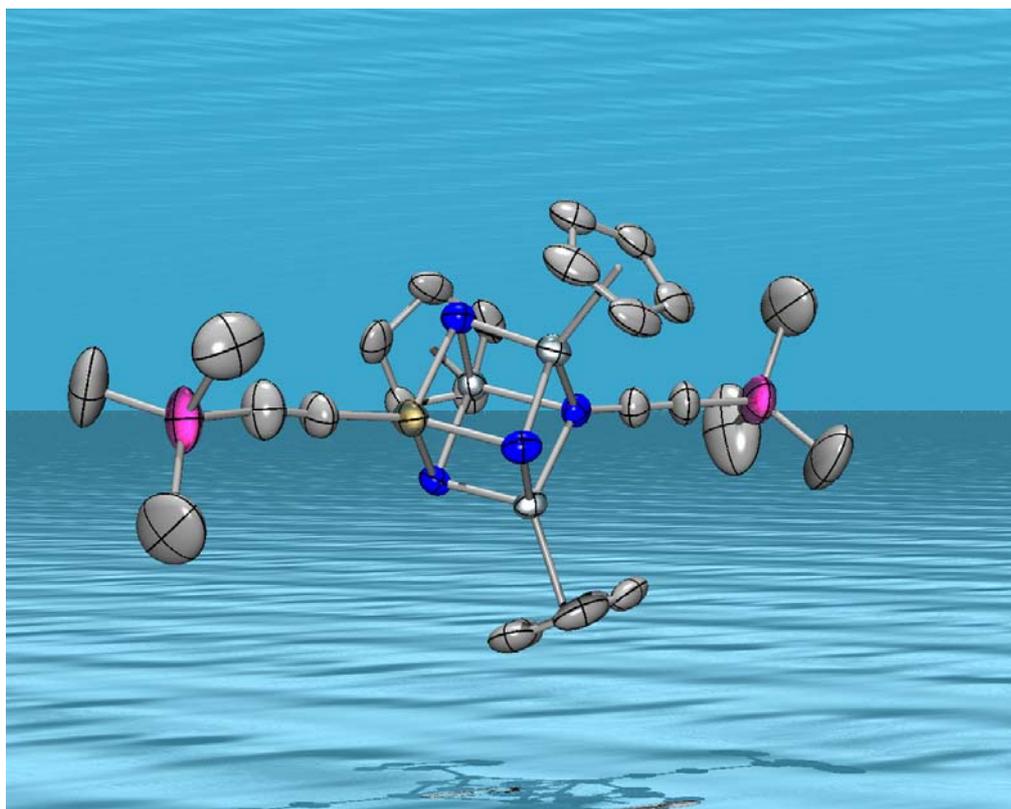
Finalmente, en el termograma del dicubano de magnesio (**15**), que se muestra en la figura 2.37, se observa cómo a una temperatura ligeramente inferior a 200 °C tiene lugar una pérdida del  $\sim 5\%$  del peso, lo que puede deberse a la eliminación de una molécula de tolueno de cristalización (teórico, una molécula de tolueno  $\approx 7\%$ ), ausente en la especie de rubidio **9**. Posteriormente en el rango entre 200-500 °C se produce una disminución adicional del 43%, lo que equivale a la salida de cuatro fragmentos pentametilciclopentadienilo (teóricamente, un grupo  $Cp^* \approx 10\%$ ). A partir de  $\sim 700$  °C la pérdida de peso se produce lentamente, y una vez finalizado el

experimento a 1000 °C, el residuo que queda corresponde al 42% del peso inicial con una estequiometría de  $C_xH_yMgN_8Ti_6$  ( $x \leq 11$ ).



**Figura 2.37.** Termograma del complejo  $[Mg\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**15**).

También se ha realizado el análisis termogravimétrico de otros complejos con estructura azaheterometalocubana sintetizados en nuestro laboratorio,<sup>[41]</sup> y sus termogramas ponen de manifiesto un comportamiento similar al contemplado para las combinaciones **3**, **9** y **15**, que es característico de este tipo de sistemas.



## CAPÍTULO 3

**Azaheterometallocubanos de titanio  
con elementos del Grupo 12**



### 3.1. INTRODUCCIÓN

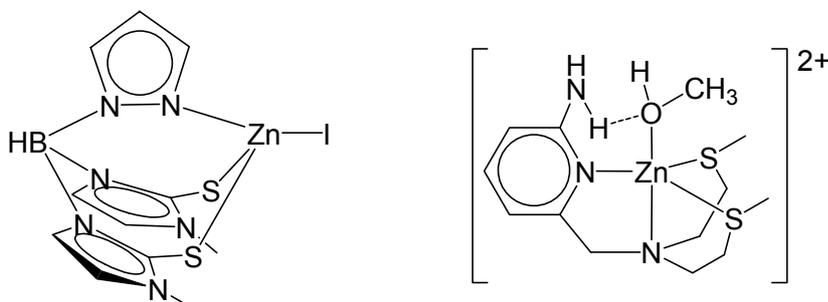
Después de comprobar que el sistema trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (1) podía actuar como ligando tridentado frente a los metales alcalinos y alcalinotérreos, decidimos investigar la incorporación de los metales del Grupo 12 a su estructura preorganizada. A la vista de los antecedentes y relaciones ya comentadas anteriormente (ver *Capítulo 1*, pág. 13), la revisión bibliográfica que hemos realizado se centra fundamentalmente en combinaciones de estos elementos con ligandos tridentados que contienen nitrógeno como átomo dador.

La Química de Coordinación de estos metales con ligandos sencillos es considerablemente más amplia que la de los elementos del bloque-s, aunque la estabilidad de sus orbitales  $(n-1)d$  limita la formación de especies que contengan ligandos aceptores- $\pi$  (CO, NO, olefinas,...).<sup>[43]</sup> Zinc y cadmio proporcionan numerosos compuestos de coordinación con ligandos que poseen átomos dadores de oxígeno, nitrógeno y azufre, así como haluros y cianuros. Por su parte, mercurio presenta una mayor tendencia a formar especies covalentes y exhibe gran afinidad por ciertos ligandos con nitrógeno y otros que contienen fósforo y/o azufre como átomos dadores. Además, los compuestos organometálicos de estos elementos tienen gran relevancia histórica e importantes aplicaciones.<sup>[74]</sup>

En las últimas décadas la química de coordinación de zinc, cadmio y mercurio ha experimentado un importante desarrollo asociado a la utilización de ligandos polidentados. El impacto medioambiental que presentan estos metales, principalmente los más pesados del grupo, ha impulsado numerosos estudios sobre la formación de complejos que permitan extraer de forma selectiva sus iones de una disolución,<sup>[102,103]</sup> así como la detección de los mismos.<sup>[104]</sup>

En estos trabajos se han empleado diversos agentes quelato (ditiocarbamatos, ácidos aminopolicarboxílicos,...), pero son algunos ligandos macrocíclicos los más efectivos para los metales del Grupo 12, debido a su mayor especificidad.<sup>[105]</sup> La selectividad que exhiben dichos ligandos viene determinada por la capacidad de adaptación al tamaño del metal,<sup>[103]</sup> junto con el conocido efecto macrocíclico.

Por otra parte, el creciente interés en el diseño de compuestos discretos simuladores del comportamiento y la estructura de sistemas biológicos que contienen alguno de estos metales o se ven afectados por ellos, ha supuesto un gran avance en la Química de la Coordinación de los mismos.<sup>[106]</sup> Multitud de metaloenzimas con diversas propiedades catalíticas presentan átomos de zinc unidos a aminoácidos que actúan como ligandos a través de sus heteroátomos.<sup>[107,108]</sup> Entre los complejos modelo más empleados se encuentran los ligandos tripodales con átomos dadores de oxígeno, nitrógeno o azufre (figura 3.1).<sup>[106b,109]</sup>



**Figura 3.1.**

Habitualmente la toxicidad de cadmio se debe a la sustitución de los átomos de zinc en las metaloproteínas por este metal, inhibiendo o modificando los procesos en los que intervienen las enzimas, por lo que se ha estudiado el efecto que tiene en ellas y en los complejos modelo.<sup>[110]</sup> A diferencia de zinc, cadmio-113 es activo en resonancia magnética nuclear, de ahí que la sustitución del átomo de zinc por cadmio en las metaloproteínas y en los complejos modelo se haya utilizado como herramienta para investigar la

estructura de estos sistemas en disolución y en estado sólido, así como sus mecanismos de actuación.<sup>[111]</sup>

En estas líneas de trabajo, desde los años setenta, muchos grupos de investigación exploran las posibilidades de coordinación de poliaminas a elementos del Grupo 12. Los ligandos triamina de cadena abierta suelen unirse al metal a través de los tres nitrógenos, dejando la cara opuesta libre para incorporar otros ligandos. Por ejemplo, en las figuras 3.2a, b, y c se representan algunos compuestos en los que la especie orgánica actúa como ligando neutro tridentado al mismo centro metálico,<sup>[112]</sup> aunque existen también ejemplos con otro tipo de situaciones (figura 3.2d).<sup>[113]</sup>

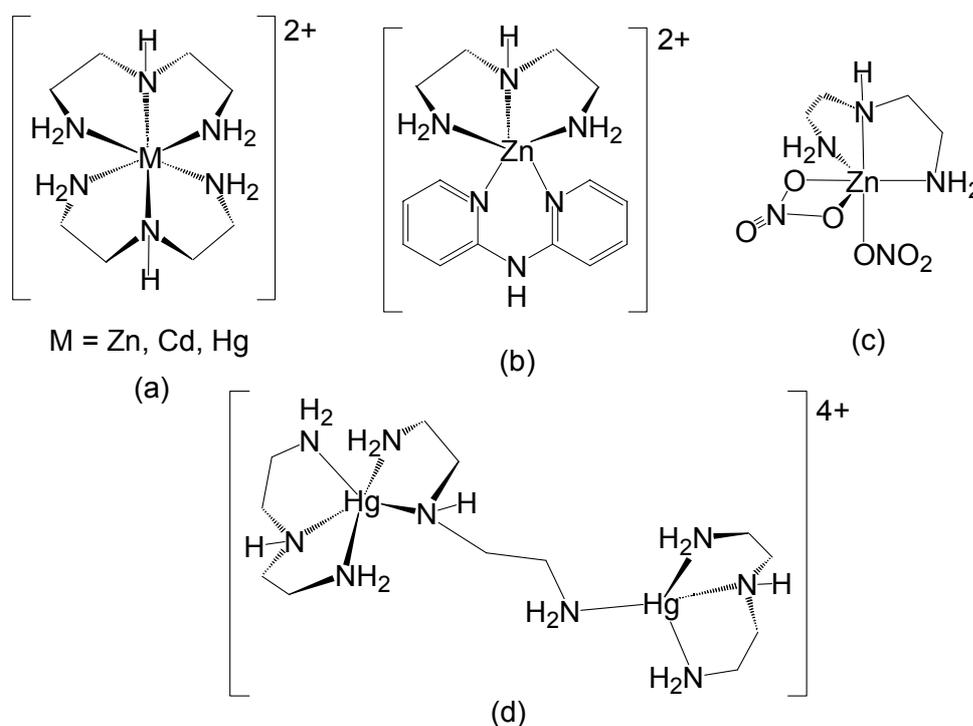
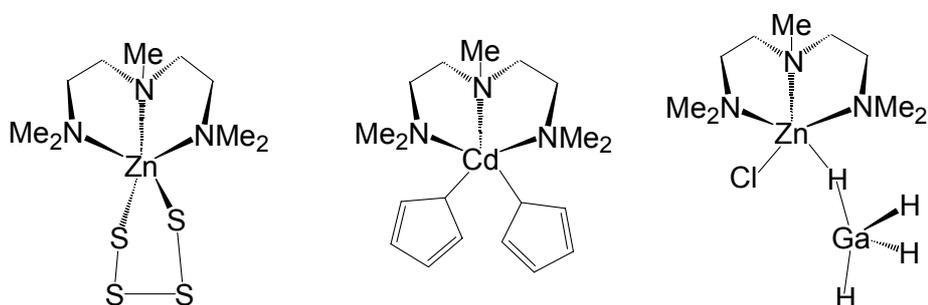


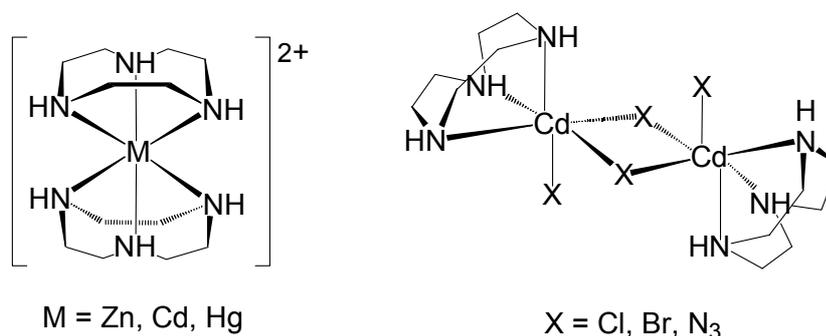
Figura 3.2.

En muchos casos, las triaminas orgánicas se utilizan como ligandos espectadores o soporte para investigar el comportamiento químico del metal del Grupo 12 o de otras especies coordinadas a este (figura 3.3).<sup>[114]</sup>



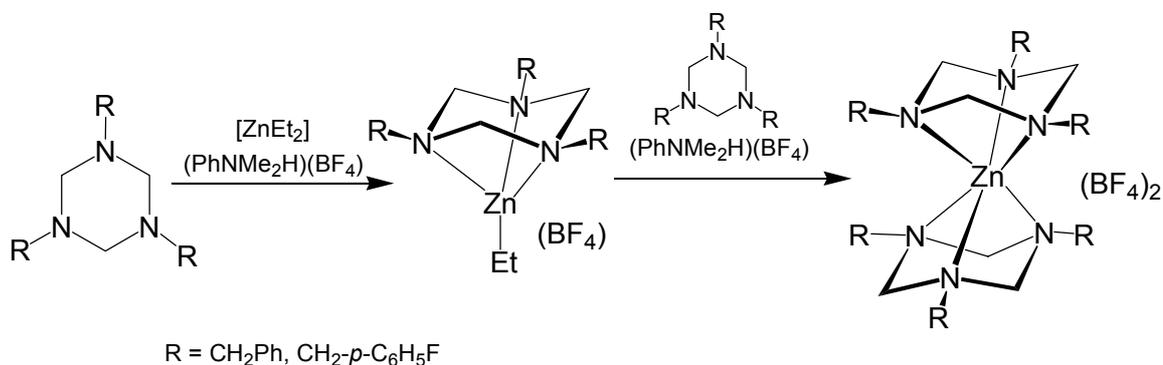
**Figura 3.3.**

Al igual que las triaminas de cadena abierta, los ligandos triaza cíclicos suelen coordinarse a estos metales de forma tridentada (figura 3.4),<sup>[115]</sup> dando lugar a combinaciones más estables a causa del efecto macrocíclico.



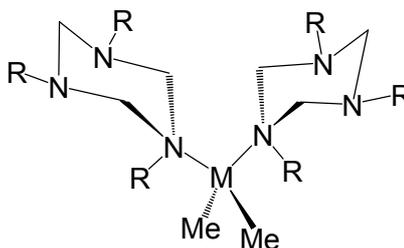
**Figura 3.4.**

Particularmente, Köhn y colaboradores han investigado la formación de combinaciones de zinc con el ligando 1,3,5-tribencil-1,3,5-triazaciclohexano (esquema 3.1),<sup>[116]</sup> siguiendo la química que habían desarrollado con cobre. En los compuestos sintetizados el triaza se une al átomo de zinc a través de los tres nitrógenos mediante enlaces dativos, para dar complejos catiónicos que contienen uno o dos de estos ligandos.



**Esquema 3.1.**

A pesar de que en la mayoría de estos compuestos los ligandos cíclicos actúan de modo tridentado quelato, también hay ejemplos en los que se unen al centro metálico a través de un único átomo de nitrógeno (figura 3.5).<sup>[117]</sup>



M = Zn, Cd  
R = Me, Et, *i*Pr

**Figura 3.5.**

Otros grupos de investigación han preparado derivados de zinc con sistemas triazaciclononano como modelos de diversas enzimas (figura 3.6).<sup>[118]</sup> La N-sustitución de los ligandos triaza con grupos amino, carboxilato, etc... permite la obtención de un gran número de complejos cuyas estructuras recuerdan a muchas metaloproteínas de zinc.<sup>[119]</sup>

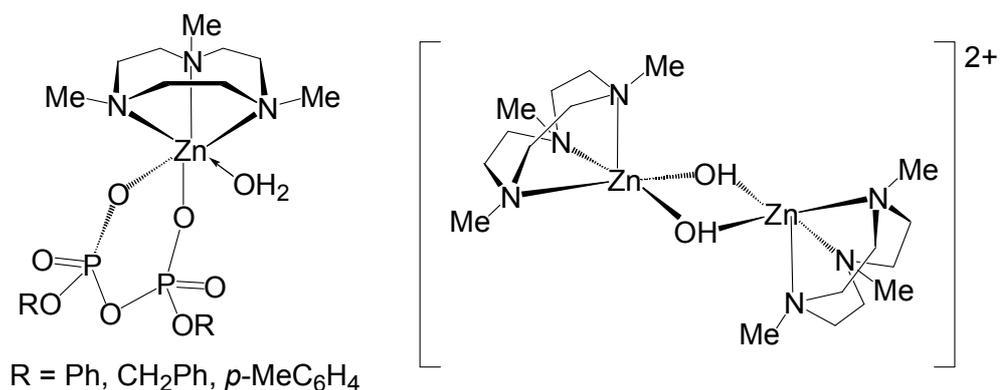
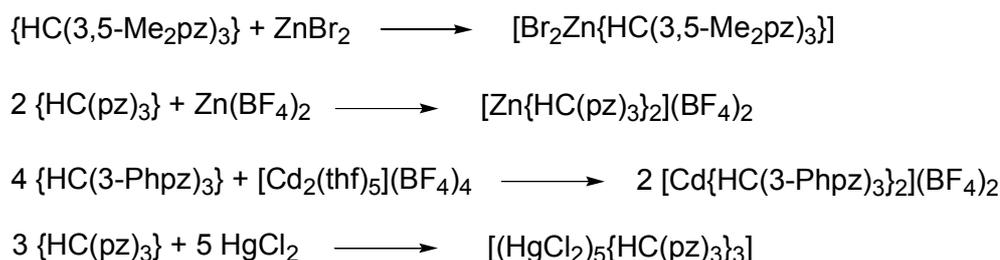


Figura 3.6.

En este sentido, se han estudiado extensamente las combinaciones de poli(pirazolil)metano y, sobre todo, poli(pirazolil)borato de estos elementos como modelos de sistemas biológicos.<sup>[109,120]</sup> Respecto a la primera familia de ligandos, se trata de sistemas neutros no cíclicos con nitrógeno como átomo dador, y el más empleado es el tris(pirazolil)metano.<sup>[32]</sup> Los compuestos de zinc, cadmio o mercurio son relativamente escasos y se preparan a partir del ligando y un derivado que contiene el metal correspondiente (esquema 3.2).<sup>[121,122]</sup> En la mayoría de estos compuestos se desconoce la hapticidad que presenta la especie tris(pirazolil)metano, salvo en algunos casos en los que se ha podido determinar la estructura cristalina mediante difracción de rayos-X de monocristal.



Esquema 3.2.

En la síntesis de los complejos tris(pirazolil)metano, la elección de la sal de partida es crucial para preparar especies con uno o dos ligandos unidos al elemento del Grupo 12, de tal forma que si el anión presenta escasa capacidad coordinativa se obtienen compuestos en los que el catión metálico se

encuentra encapsulado entre dos ligandos tris(pirazolil)metano en un entorno octaédrico (figura 3.7).<sup>[122]</sup>

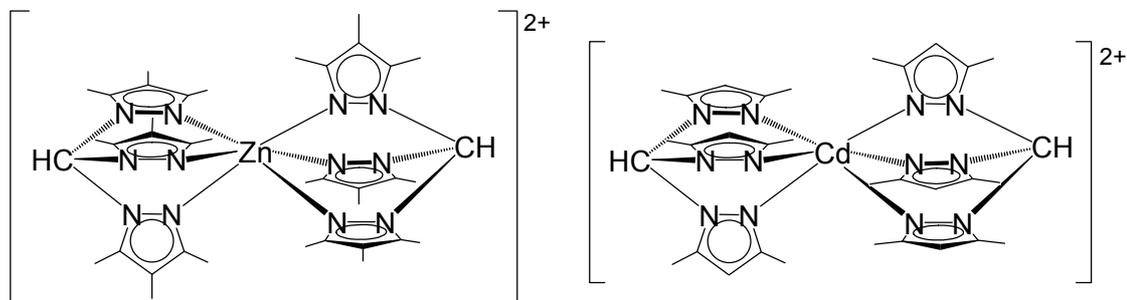


Figura 3.7.

Sin embargo, si el anión se mantiene en la esfera de coordinación del metal, la especie tris(pirazolil)metano puede actuar como ligando tridentado o bidentado.<sup>[122b]</sup> Por ejemplo, Vahrenkamp y colaboradores han determinado la estructura en estado sólido del derivado tris(pirazolil)metano de zinc que se muestra en la figura 3.8. En ella se observa que el ligando se une mediante dos grupos pirazol, lo que confiere al metal un entorno tetraédrico. No obstante en disolución este mismo complejo exhibe un comportamiento fluxional, de forma que en los experimentos de RMN realizados a temperatura ambiente los tres grupos pirazol son equivalentes.

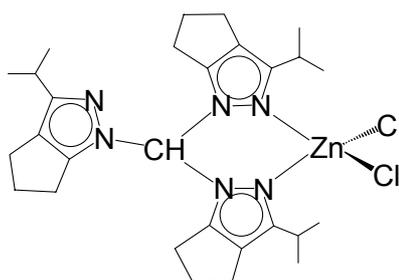
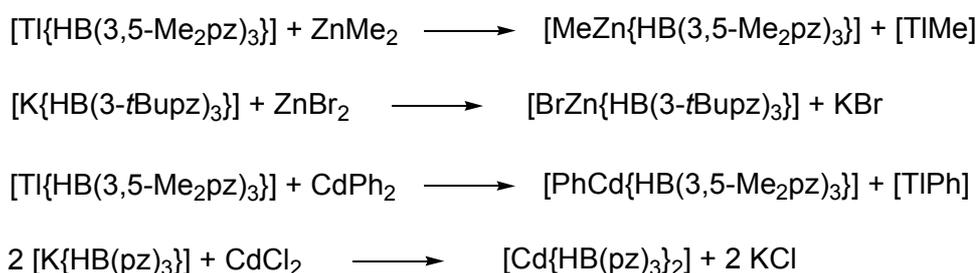


Figura 3.8.

Por su parte, los ligandos poli(pirazolil)borato originan una gran cantidad de complejos con elementos del Grupo 12 y especialmente derivados hidrottris(pirazolil)borato de zinc.

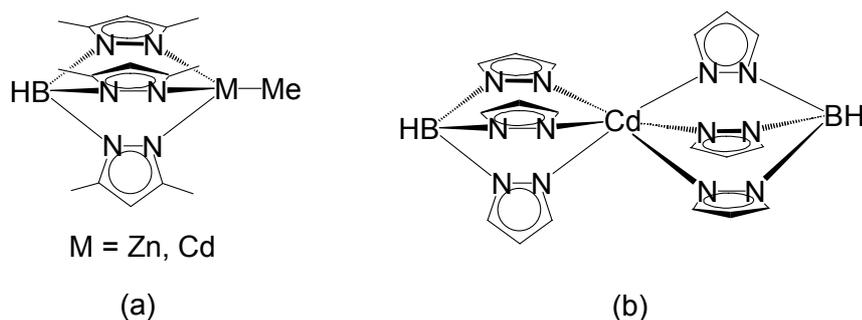
Como continuación del trabajo realizado sobre la química de coordinación de magnesio con estos ligandos,<sup>[72c,d,73]</sup> Parkin y colaboradores han extendido sus estudios a zinc,<sup>[73,123,124]</sup> mientras que el grupo de investigación de Reger se ha interesado por los análogos de cadmio.<sup>[125,126,127]</sup>

El método general seguido para preparar estas combinaciones consiste en la reacción entre la sal de talio(I) o de potasio del ligando y un derivado de zinc o de cadmio, como se muestra en los ejemplos del esquema 3.3.



**Esquema 3.3.**

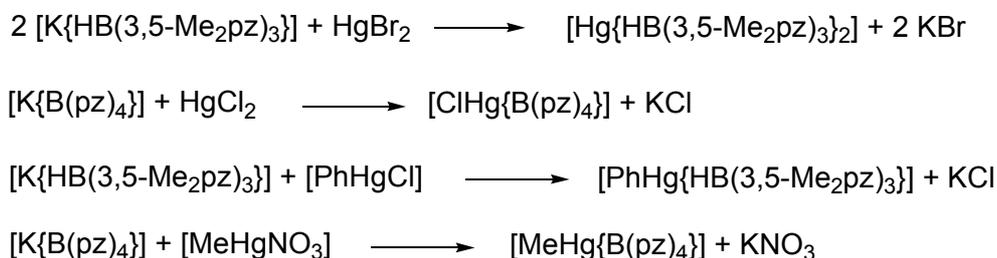
En todos los casos el ligando actúa como tridentado quelato, de forma que la cara opuesta del metal queda libre para unirse a otras especies (figura 3.9a). Así, la incorporación de otra unidad tris(pirazolil)borato deja al átomo de zinc o de cadmio encapsulado en un entorno octaédrico (figura 3.9b).



**Figura 3.9.**

En comparación con zinc y cadmio, la investigación sobre complejos tris(pirazolil)borato de mercurio es muy reducida. Los grupos de Canty<sup>[128]</sup> y Gioia Lobbia<sup>[129]</sup> han sintetizado este tipo de compuestos a partir de la sal de

potasio del ligando y un derivado de mercurio, como puede verse en los ejemplos del esquema 3.4.



#### Esquema 3.4.

Los estudios realizados sugieren diferentes hapticidades para el ligando tris(pirazolil)borato, así como distintos entornos geométricos alrededor del metal, si bien la mayoría de estas propuestas están avaladas únicamente por datos de espectrofotometría infrarroja o espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Por ejemplo, mientras que para el complejo  $[\text{Hg}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]$  (figura 3.10a) se indica que cada ligando se une a mercurio mediante dos pirazoles, en el compuesto  $[\text{MeHg}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$  (figura 3.10b) se propone que lo hace por uno solo.

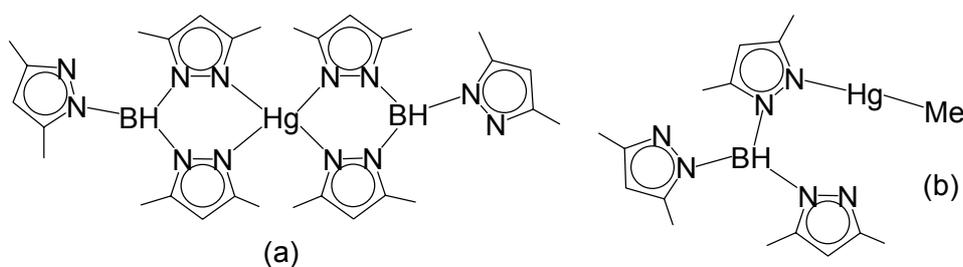
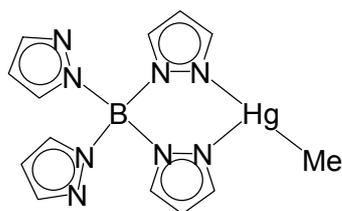


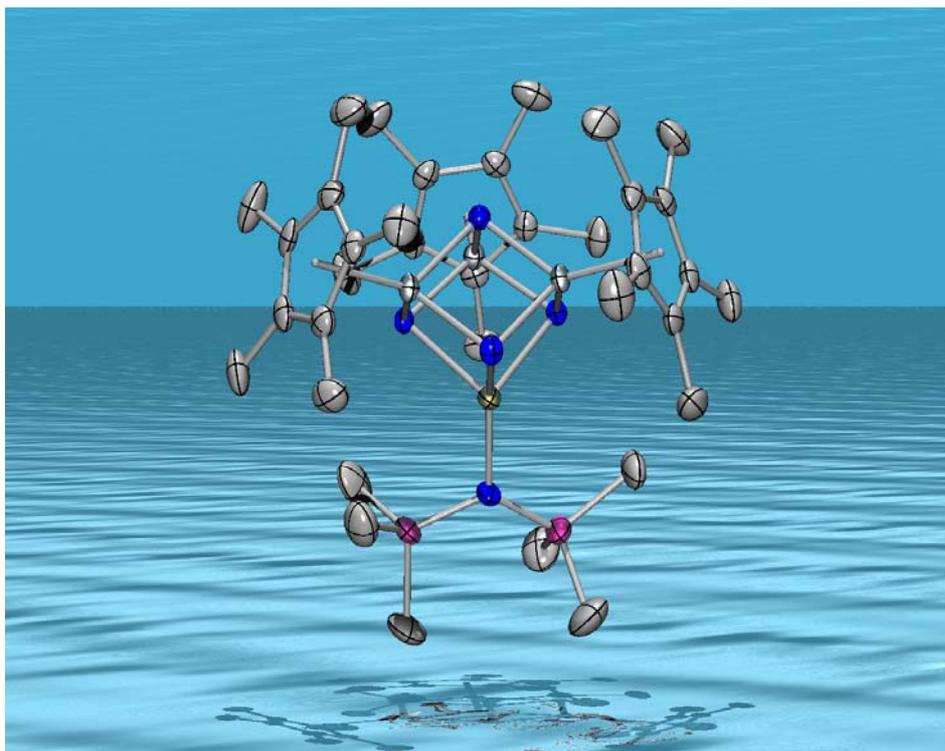
Figura 3.10.

En cambio, la estructura cristalina del compuesto  $[\text{MeHg}\{\text{B}(\text{pz})_4\}]$  muestra que el ligando se une a mercurio mediante dos unidades pirazol, proporcionando un entorno geométrico en forma de T para el centro metálico (figura 3.11).<sup>[128b]</sup> Desafortunadamente en la mayoría de los casos no se puede distinguir si el ligando actúa como mono-, di- o tridentado.



**Figura 3.11.**

Estos antecedentes sobre complejos de elementos del Grupo 12 con ligandos tridentados que contienen nitrógeno como átomo dador, nos serán de utilidad a la hora de comentar los resultados obtenidos con el sistema trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y diversos derivados de estos metales. Para facilitar la exposición y lectura de los resultados obtenidos, el capítulo se ha dividido en dos secciones. Por un lado se detalla la síntesis y la caracterización de los compuestos que contienen zinc (*Parte I*), y seguidamente las experiencias realizadas con derivados de cadmio y mercurio (*Parte II*).



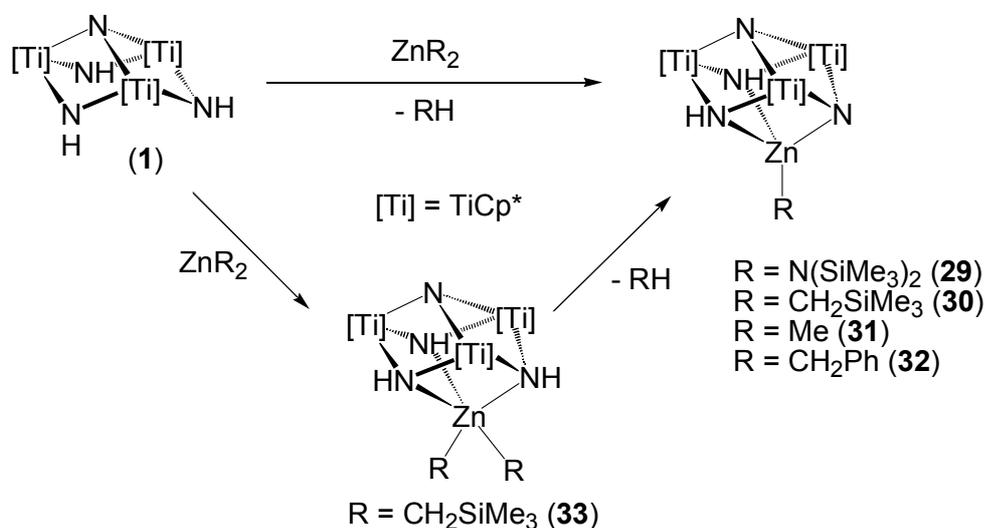
***PARTE I :***

***AZAHETEROMETALOCUBANOS DE TITANIO CON ZINC***



### 3.2. ESTUDIO PREPARATIVO

Inicialmente se probó la reactividad del sistema trinuclear **1** con complejos amido y alquilo de zinc, observándose mediante RMN-<sup>1</sup>H la eliminación de la amina o el alcano correspondiente. De esta forma, el tratamiento del complejo **1** con [ZnR<sub>2</sub>] en tolueno a temperatura ambiente dio lugar a los compuestos [RZn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}], R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**29**), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**30**), Me (**31**) y CH<sub>2</sub>Ph (**32**), como sólidos rojos con rendimientos elevados (esquema 3.5).



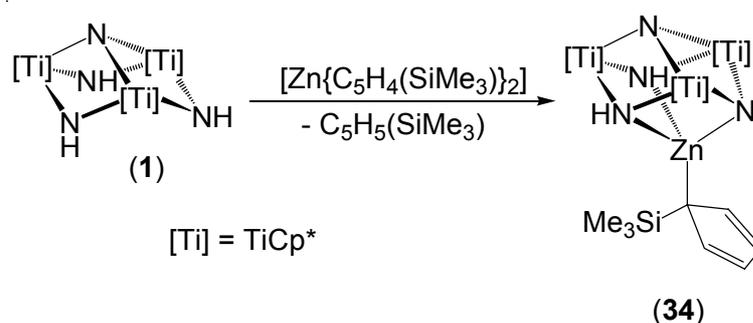
**Esquema 3.5.**

En la formación de estos azametalocubanos, el primer paso debe ser la coordinación del sistema trinuclear al disililamido o dialquilo de zinc, seguido de la deprotonación de uno de los grupos imido y la eliminación de amina o alcano. El camino de reacción propuesto solo pudo verificarse para el caso de la especie **30**. Así, la reacción entre el complejo **1** y [Zn(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] permitió identificar el complejo [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**33**), que evolucionaba en el transcurso de minutos al derivado **30** y tetrametilsilano (esquema 3.5).\*

\* El aducto **33** es análogo al metalocubano [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Al{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}], obtenido en nuestro grupo de investigación a partir de **1** y [Al(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Además, dicho metalocubano con aluminio es estable a temperatura ambiente y descompone al aumentar la temperatura para proporcionar [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Al{(μ<sub>3</sub>-N)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-NH)Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] y tetrametilsilano.<sup>[167]</sup>

También se examinó el comportamiento del ligando preorganizado frente a  $[Zn(C_5H_5)_2]$  en benceno- $d_6$ , pero no se observó cambio alguno en la mezcla incluso después de calentar hasta  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante varios días. La ausencia de reacción puede explicarse si se tiene en cuenta la insolubilidad del reactivo bisciclopentadienilzinc en el disolvente utilizado, debido al carácter polimérico que presenta su estructura.<sup>[130]</sup>

Los resultados de estas pruebas nos sugirieron utilizar otro derivado ciclopentadienilo de zinc soluble en los disolventes de uso común. El tratamiento del complejo **1** con  $[Zn\{C_5H_4(SiMe_3)\}_2]$ ,<sup>[131]</sup> en tolueno a temperatura ambiente permitió aislar la especie  $\{[(Me_3Si)C_5H_4]Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}$  (**34**) como un sólido rojo con un rendimiento del 98% (esquema 3.6).

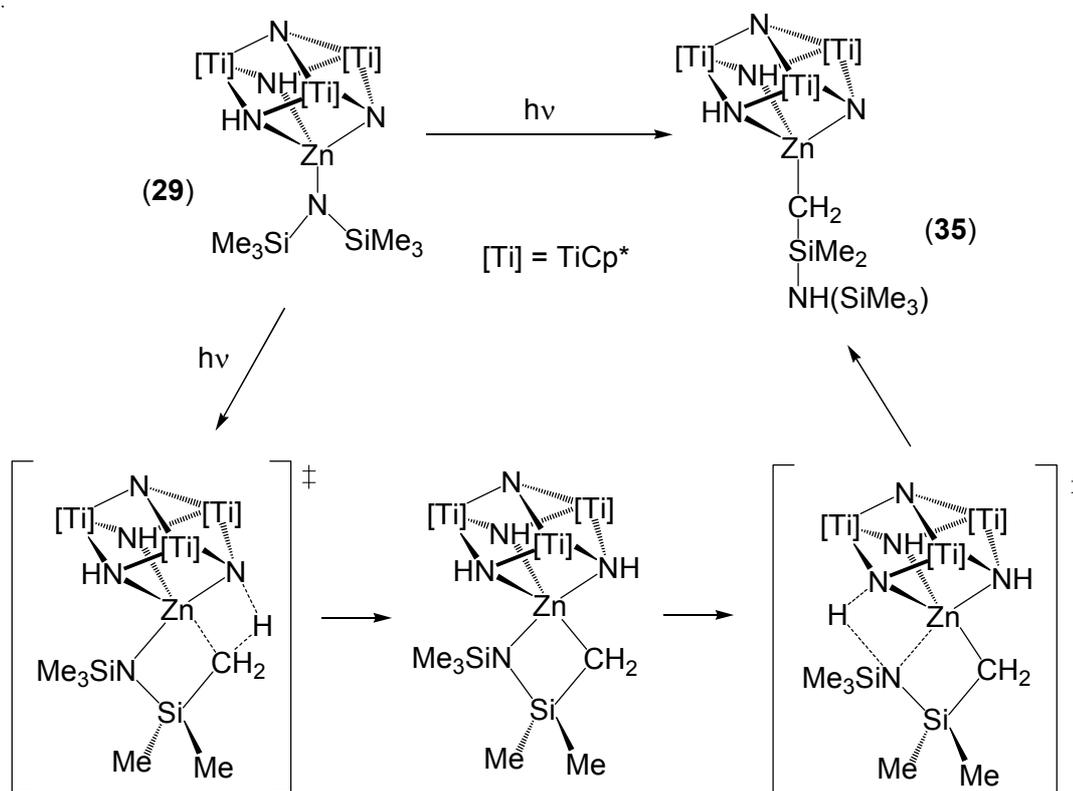


**Esquema 3.6.**

Los compuestos **29** - **32** y **34** son solubles en tolueno, hexano o benceno, y se pueden almacenar en estado sólido durante largos periodos de tiempo si se mantienen en atmósfera inerte. Las disoluciones de los derivados alquilo **30** - **32** y ciclopentadienilo **34** son estables a temperaturas de  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante varios días, y al contrario de lo que ocurría con las combinaciones **12** y **13** de magnesio, no dan lugar al correspondiente metalodicubano con zinc.

En cambio  $\{[(Me_3Si)_2N]Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}$  (**29**) en disolución y a temperatura ambiente evoluciona sin eliminación de amina ni otros subproductos. Este proceso se puede evitar en gran medida mediante el empleo de material de vidrio color topacio, y se acelera si la disolución se expone a la luz solar o a un aumento de temperatura. Teniendo en cuenta esos

factores, la irradiación con luz solar de una disolución en tolueno del complejo amido **29** permitió aislar el derivado alquilo  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{Me})_2\text{SiCH}_2]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**35**) como un sólido marrón con un 79% de rendimiento (esquema 3.7).



**Esquema 3.7.** Propuesta de mecanismo de formación de **35**.

El proceso que tiene lugar podría seguir el mecanismo que se representa en el esquema 3.7. El intermedio de reacción estaría constituido esencialmente por el cubo  $[\text{Ti}_3\text{ZnN}_4]$ , y un metalaciclo de cuatro eslabones, análogo al que presenta el complejo de la figura 3.12,<sup>[132]</sup> que es común en procesos de activación de enlaces C-H en posición  $\gamma$  de ligandos amido.<sup>[133]</sup> La formación de este intermedio y su posterior evolución se produciría a través de estados de transición de cuatro centros en los que se verían implicados los grupos imido de la unidad cubana.

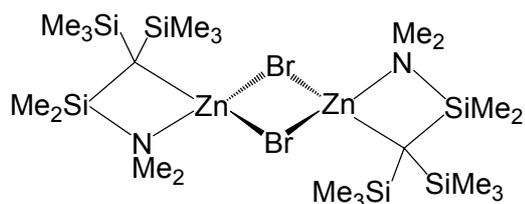
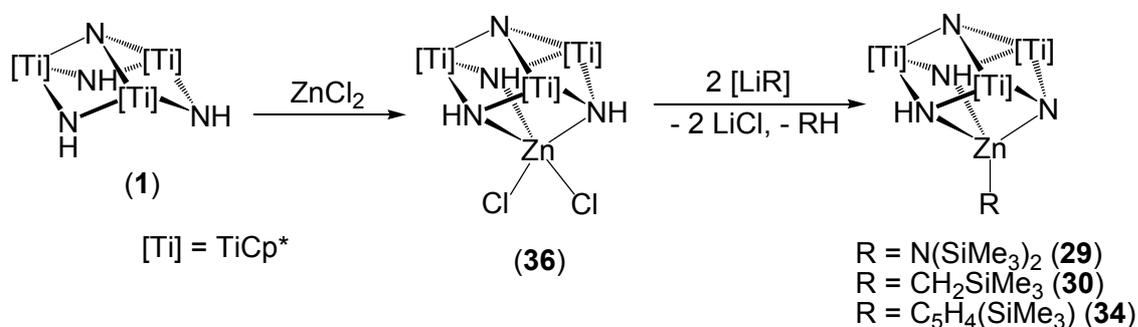


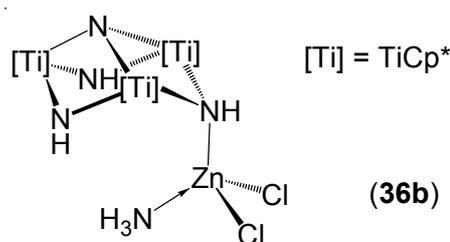
Figura 3.12.

La vía sintética anteriormente expuesta resultó muy apropiada para la obtención de azametalocubanos de titanio con zinc, aunque era necesaria la preparación de los reactivos de partida de zinc, que en algunos casos es laboriosa. Junto a este inconveniente se encuentra el hecho de que el reactivo de zinc pudiera ser insoluble, como ocurre con  $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , y entonces no tenga lugar la reacción.

Por otro lado el tratamiento del complejo **1** con  $\text{ZnCl}_2$  dio lugar al aducto  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**) como un sólido pulverulento amarillo con un rendimiento del 68% (esquema 3.8). Este derivado es similar a los azametalocubanos de calcio (**26**) y magnesio (**27**) descritos en el capítulo anterior, así como a otras combinaciones con elementos alcalinotérreos sintetizadas en nuestro grupo de investigación.<sup>[77]</sup> El compuesto **36** es insoluble en tolueno o hexano, pero se disuelve fácilmente en cloroformo. En disolución es estable a temperatura ambiente durante horas, aunque con el paso del tiempo o al aumentar la temperatura evoluciona para dar precipitados que no han podido ser caracterizados. Por el contrario en estado sólido puede almacenarse durante largos periodos de tiempo bajo atmósfera inerte.

Esquema 3.8. Vía alternativa para la síntesis de **29**, **30** y **34**.

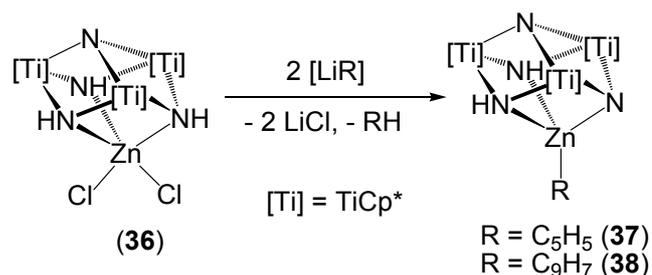
Todas las pruebas realizadas para obtener monocristales adecuados para la determinación de la estructura cristalina de  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  fueron infructuosas. En cambio el enfriamiento de una disolución del aducto **36** en diclorometano dio lugar a una pequeña fracción de monocristales amarillos del complejo  $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36b**), que se muestra en la figura 3.13. La descomposición parcial del aducto con dicloruro de zinc podría proporcionar una pequeña cantidad de amoníaco, que reaccionaría con las moléculas de **36** en disolución. Los intentos para sintetizar el aducto  $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  por amonólisis de **36** o a partir del sistema trinuclear **1** y  $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,<sup>[134]</sup> no dieron resultado.



**Figura 3.13.** Estructura del complejo **36b**.

El derivado dicloruro **36** puede utilizarse como reactivo de partida para obtener otros compuestos de zinc. Así se pueden preparar las especies **29**, **30** y **34** con rendimientos moderados a partir del aducto  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  y las sales de litio  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ,  $[\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  y  $[\text{LiCp}^*]$  respectivamente en tolueno y a temperatura ambiente, como se muestra en el esquema 3.8.

Siguiendo un procedimiento análogo, el tratamiento de **36** con  $[\text{LiCp}]$  y  $[\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)]$  permitió aislar los compuestos  $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5$  (**37**) y  $\text{C}_9\text{H}_7$  (**38**), como sólidos rojos con rendimientos en torno al 70% (esquema 3.9).

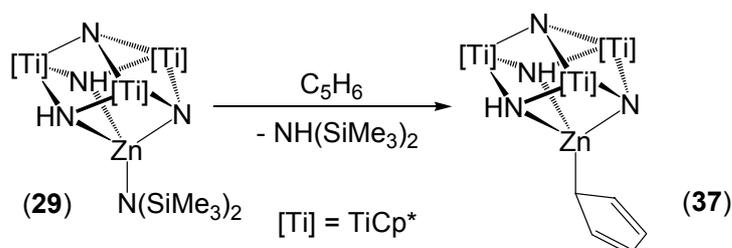


Esquema 3.9.

Los derivados **37** y **38** son solubles en tolueno y hexano, y sus disoluciones son estables aunque se calienten a temperaturas de  $\sim 90^\circ\text{C}$  durante varios días. En estado sólido pueden almacenarse durante años si se mantienen en atmósfera inerte.

Por otra parte, es bien conocido que muchos complejos amido pueden utilizarse en procesos de metátesis,<sup>[44,135]</sup> por lo que decidimos emplear el derivado **29** como reactivo de partida para la síntesis de otros azametallocubanos de titanio con zinc, mediante la eliminación de la amina correspondiente.

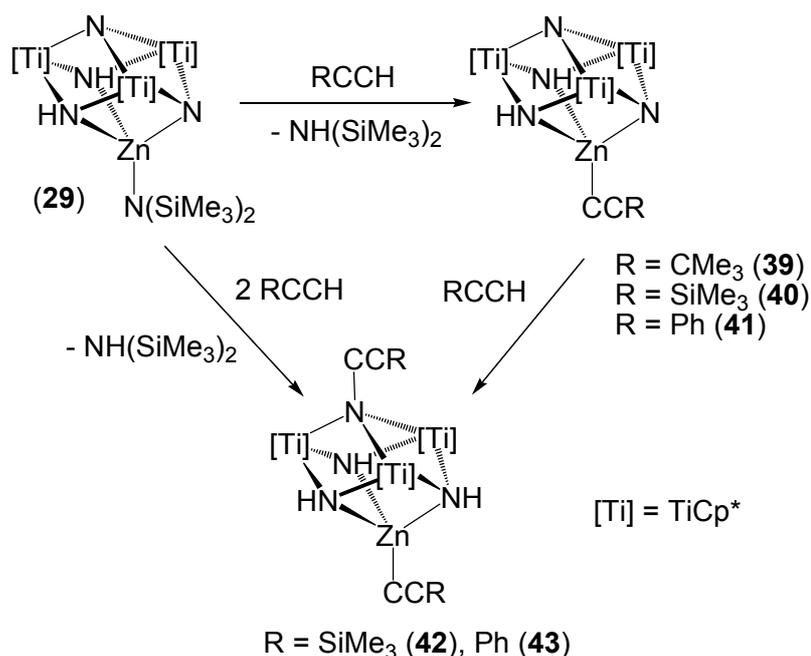
Las experiencias preliminares de la reacción entre  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**29**) y ciclopentadieno en benceno- $d_6$  permitieron observar (RMN- $^1\text{H}$ ) la formación del complejo **37** y  $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ . En las pruebas a escala preparativa se emplearon recipientes de vidrio color topacio para evitar la evolución del complejo amido **29**, y se obtuvo la especie **37** con un rendimiento del 96% (esquema 3.10). Por el contrario, no se observó ninguna reacción entre  $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  y ciclopentadieno incluso aumentando la temperatura hasta  $\sim 90^\circ\text{C}$ .



Esquema 3.10.

Posteriormente se comprobó que los ensayos de reactividad entre el derivado amido **29** y el sistema trinuclear **1** no originaban el compuesto metalodibicubano análogo a  $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**15**), sino la aparición del complejo **35** a medida que transcurría el tiempo o se aumentaba la temperatura de reacción. Tampoco dio ningún resultado el tratamiento de las especies alquilo **30** y **31** o ciclopentadienilo **37** con el ligando preorganizado.

Por otro lado, las reacciones entre  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**29**) y alquinos terminales,  $\text{RC}\equiv\text{CH}$ , en proporción 1:1 dieron lugar a los complejos alquinilo  $[(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ,  $\text{R} = \text{CMe}_3$  (**39**),  $\text{SiMe}_3$  (**40**) y  $\text{Ph}$  (**41**), como sólidos rojos, los dos primeros, o marrón, el último, con rendimientos entre 78 y 87% (esquema 3.11). Para el compuesto **41** fue necesario emplear una temperatura próxima a  $90^\circ\text{C}$ .



Esquema 3.11.

En cambio al variar las proporciones de los reactivos de partida a 1:2 (esquema 3.11) se obtenían los derivados alquinilimido  $[(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CR})\}]$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  (**42**) y  $\text{Ph}$  (**43**), como sólidos de color negro con rendimientos elevados. En el caso de *tert*-butilacetileno no se

observaba la formación de la especie análoga a pesar del empleo de un gran exceso de alquino.

El primer paso en la formación de los complejos alquinilimido debe ser la liberación del fragmento amido como  $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$  para dar los compuestos **40** o **41**. Seguidamente la reacción con más alquino provoca la protonación del grupo nitruro unido a zinc, junto con la transformación del nitrógeno apical en un fragmento alquinilimido ( $>\text{NC}\equiv\text{CR}$ ). Esta propuesta está en consonancia con la posibilidad de obtener el producto **43** a partir de  $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  y etinilbenceno (74% de rendimiento), como se recoge en el esquema 3.11. Asimismo la adición de  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  sobre una disolución de **40** y posterior calentamiento a  $\sim 70$  °C también produce el correspondiente alquinilimido **42**.

Los compuestos **39** – **43** son solubles en tolueno y hexano, y descomponen lentamente en cloroformo a temperatura ambiente. Las disoluciones de **39** – **42** en tolueno son estables aunque se mantengan a temperaturas próximas a 90 °C durante varios días. Por el contrario, el complejo **43** a esta temperatura evoluciona para dar el derivado alquino **41**.

Además, cuando seguimos por RMN los procesos de obtención de las especies **42** y **43** no se observó ningún intermedio de reacción, por lo que contactamos con el grupo del Profesor J.-M. Poblet, del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat de Rovira i Virgili con la intención de buscar a nivel teórico (DFT) una propuesta de mecanismo para la formación de las especies alquinilimido.

El estudio teórico se realizó sobre la reacción del complejo modelo  $[(\text{HC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**40'**) y  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  para dar  $[(\text{HC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CH})\}]$  (**42'**). Inicialmente se examinó la posibilidad de que se produjera la protonación del grupo nitruro basal, seguido del ataque nucleofílico del fragmento  $\text{HCC}^-$  sobre el nitruro apical del complejo

40'. Sin embargo, los cálculos llevados a cabo muestran que esta vía supone requerimientos energéticos elevados.\*

Alternativamente se consideró que la reacción podía transcurrir mediante un proceso concertado de adición 1,2-RH, en el que se produciría la activación del enlace C-H del alquino por el grupo nitruro basal junto con la formación de una especie alquinilo de titanio. De hecho, hay precedentes con cierta analogía en la bibliografía; así el complejo  $[\text{TiCp}^*_2(=\text{NPh})]$  es capaz de romper el enlace  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$  de fenil- y trimetilsililacetileno para dar la correspondiente combinación alquinilo-fenilamido de titanio(IV).<sup>[136]</sup>

La figura 3.14 representa los resultados obtenidos en el análisis teórico del mecanismo que se propone. En ella se observan dos intermedios de reacción (Ca y Cb), en los que el grupo alquinilo se encuentra unido a uno de los átomos de titanio. Como se puede observar en la figura 3.15, el fragmento alquinilo está en *trans* respecto al grupo nitruro en el intermedio Ca, mientras que en Cb presenta una disposición *cis*.

A partir del intermedio Cb, la migración del fragmento alquinilo del átomo de titanio al grupo nitruro apical daría el producto final. Sin embargo, la barrera de energía calculada para la formación del intermedio Cb a través del estado de transición ET1b es mucho mayor que la del intermedio Ca a través del estado de transición ET1a, por lo que la reacción probablemente transcurra por este último a temperatura ambiente.

La especie Ca se transformaría en Cb mediante un reordenamiento intramolecular de los ligandos alquinilo y ciclopentadienilo, como se muestra en la figura 3.15. Posteriormente, se produciría la migración del grupo alquinilo al nitruro, acompañada de la reducción en dos electrones del sistema  $\text{Ti}_3$  (ver Apartado 3.3.4.D, pág. 136).

---

\* La consideración de los efectos del disolvente disminuye el requerimiento energético. Aún así serían necesarios disolventes muy polares para que la reacción fuera favorable a temperatura ambiente, y en el caso que nos ocupa se utiliza tolueno, por lo que esta propuesta no parece factible en estos sistemas.

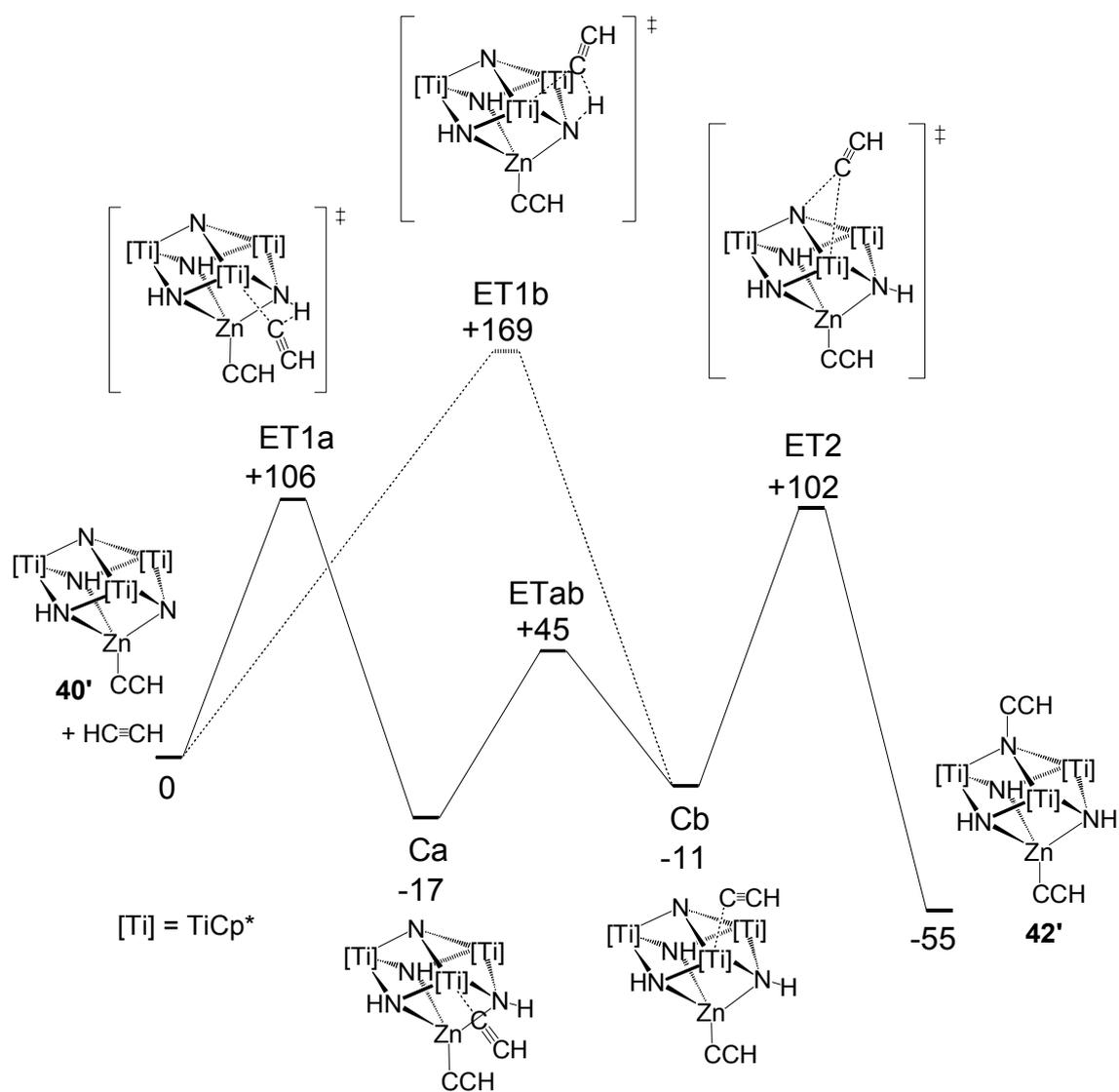


Figura 3.14. Propuesta de mecanismo (energías en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

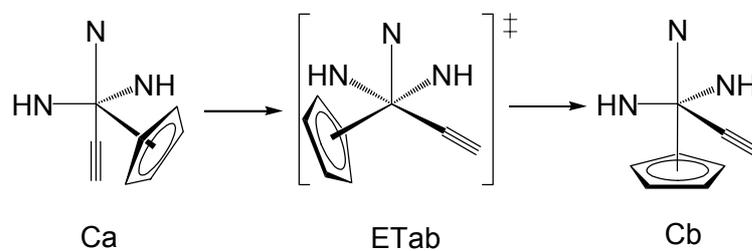
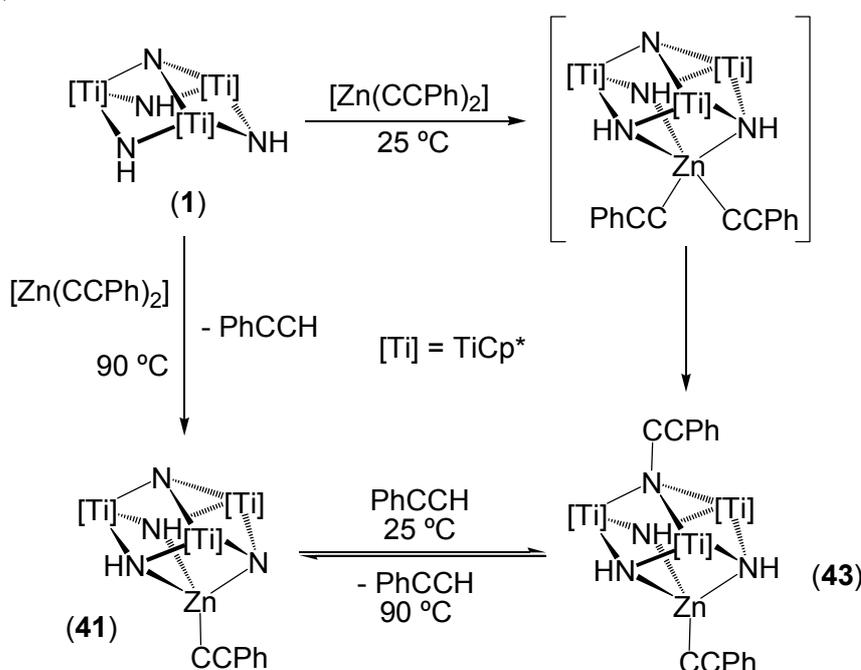


Figura 3.15.

Adicionalmente, los estudios teóricos realizados indican que los procesos de formación son exotérmicos y sugieren que las especies alquinilimido se estabilizan si el fragmento  $\text{NC}\equiv\text{CR}$  presenta un grupo electroatractor, lo que estaría de acuerdo con la ausencia de reactividad del *tert*-butilacetileno frente al complejo **39**.

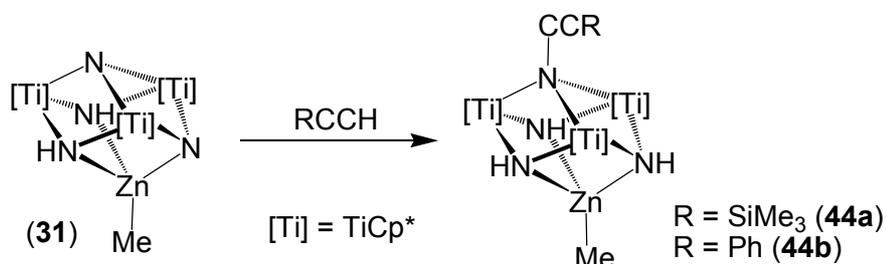
Por otra parte, los azametalocubanos **41** y **43** también pueden sintetizarse con elevados rendimientos a través del tratamiento del ligando de partida **1** con  $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ ,<sup>[137]</sup> en proporción 1:1, tal y como se representa en el esquema 3.12. En este procedimiento, la temperatura es crucial para obtener una u otra especie, de forma que a temperatura ambiente la reacción da lugar al derivado alquinilimido **43** después de agitar la mezcla durante 3 h, mientras que a  $\sim 90^\circ\text{C}$  proporciona el complejo alquinilo  $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{\mu_3\text{-N}(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**41**). Además se ha comprobado que la especie **41** puede prepararse a partir del calentamiento de una disolución de **43** a  $\sim 90^\circ\text{C}$  (81% de rendimiento), e igualmente, como se mencionó con anterioridad, el complejo **41** también reacciona con fenilacetileno a temperatura ambiente para dar el alquinilimido **43**.



**Esquema 3.12.** Formación de **41** y **43** a partir del complejo **1** y  $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ .

En este caso, en el que se emplea el derivado dialquinilzinc como reactivo de partida, inicialmente debe darse la coordinación del compuesto organometálico de zinc al ligando preorganizado (esquema 3.12). Atendiendo al mecanismo propuesto en la figura 3.14 (pág. 106) para los procesos entre las especies alquinilo y alquinos, parece razonable que después de formarse el aducto tenga lugar una migración de uno de los grupos  $C\equiv CPh$  del átomo de zinc a uno de los átomos de titanio para dar el intermedio Ca, mediante la asistencia de un grupo imido. Una vez alcanzado este intermedio se darían los pasos que siguen hasta obtener el derivado alquinilimido.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos con los derivados alquinilo, se probó la reacción entre la especie **31** y  $RC\equiv CH$  en benceno- $d_6$ . El seguimiento mediante RMN permitió identificar los complejos  $[MeZn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CR)\}]$ , R =  $SiMe_3$  (**44a**) y Ph (**44b**), a 70 °C y temperatura ambiente respectivamente (esquema 3.13). Desafortunadamente el proceso no se completaba en ningún caso, y con el transcurso del tiempo se obtenían mezclas de productos en las que predominaban los derivados alquinilimido.



**Esquema 3.13.**

Por último, y a diferencia del comportamiento observado para el derivado metilo **31**, los ensayos de reactividad entre  $[(C_5H_5)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**37**) y alquinos terminales en benceno- $d_6$  daban lugar a la formación de ciclopentadieno y el complejo alquinilo correspondiente.

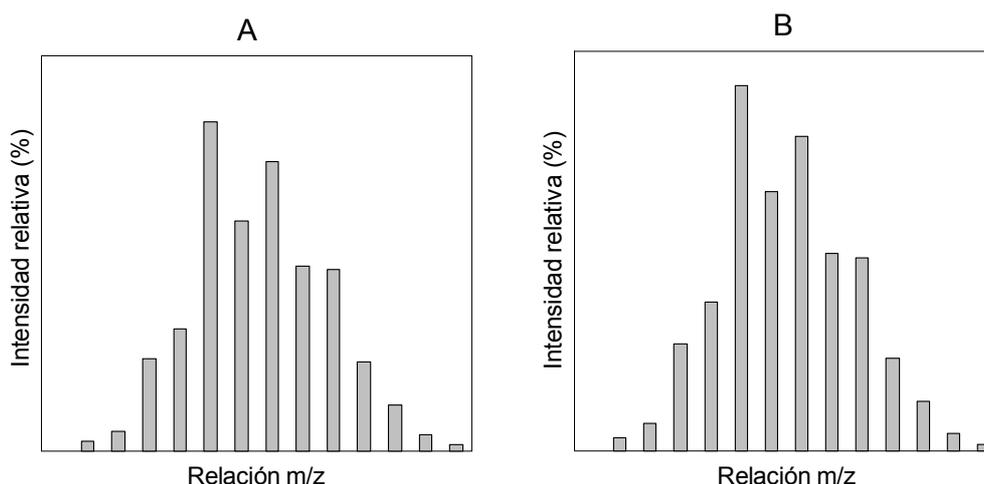
### 3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados se ha realizado mediante el análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (*ver Capítulo 4. Parte experimental*), espectrometría de masas, espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución. Los complejos **33**, **44a** y **44b** solo han podido identificarse mediante RMN de protón y carbono-13. Además las estructuras de los azaheterometalocubanos **29**, **34**, **36b** y **42** han sido establecidas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

#### 3.3.1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En las tablas 3.1 y 3.2 se recogen las asignaciones realizadas para los picos de mayor relación  $m/z$  que aparecen en los espectros de masas (IE, 70 eV) de los azaheterometalocubanos de titanio con zinc sintetizados en este trabajo de investigación.

Los patrones isotópicos experimentales del ion molecular concuerdan en gran medida con los calculados.\*



**Figura 3.16.** Patrones isotópicos calculado (A) y experimental (B) correspondientes al ion molecular de **31**.

\* Los patrones isotópicos teóricos se han calculado mediante el programa informático *Isotope* v. 1.6E, de Les Arnold.

Por ejemplo, para el valor de  $m/z$  del ion molecular del complejo  $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**31**) se obtiene una distribución isotópica de señales muy similar a la esperada, como se puede observar en la figura 3.16.

**Tabla 3.1.** Datos de espectrometría de masas de los complejos **29 - 32** y **34 - 38**.

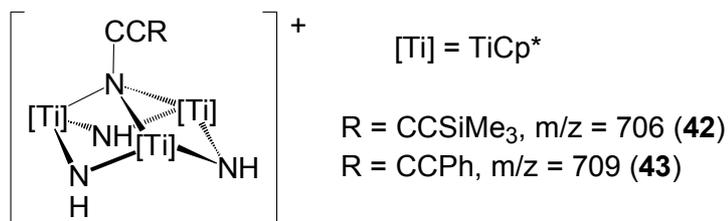
Compuesto	Asignación	$m/z$	Abundancia (%)
<b>29</b>	$[\text{M}]^+$	833	2
	$[\text{M} - \text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	607	2
	$[\text{M} - \text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$	472	2
<b>30</b>	$[\text{M}]^+$	760	2
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3]^+$	607	5
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3 - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$	472	7
<b>31</b>	$[\text{M}]^+$	688	35
	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	673	4
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_3]^+$	607	27
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_3 - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$	472	25
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_3 - 2\text{C}_5\text{Me}_5]^+$	337	27
<b>32</b>	$[\text{M}]^+$	764	6
	$[\text{M} - \text{CH}_2\text{Ph}]^+$	673	11
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_2\text{Ph}]^+$	607	21
<b>34</b>	$[\text{M}]^+$	810	2
	$[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]^+$	673	3
	$[\text{M} - \text{ZnC}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]^+$	607	4
<b>35</b>	$[\text{M}]^+$	833	2
	$[\text{M} - \text{ZnCH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{NH}(\text{SiMe}_3)]^+$	607	4
<b>36</b>	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$	709	2
	$[\text{M} - \text{ZnCl}_2]^+$	608	1
<b>37</b>	$[\text{M}]^+$	738	3
	$[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5]^+$	673	11
	$[\text{M} - \text{ZnC}_5\text{H}_5]^+$	607	18
<b>38</b>	$[\text{M}]^+$	788	2
	$[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_7]^+$	673	24
	$[\text{M} - \text{ZnC}_9\text{H}_7]^+$	607	27
	$[\text{M} - \text{ZnC}_9\text{H}_7 - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$	472	24
	$[\text{M} - \text{ZnC}_9\text{H}_7 - 2\text{C}_5\text{Me}_5]^+$	337	41

En casi todos los complejos es posible observar el pico del ion molecular, aunque su abundancia suele ser pequeña. La mayor parte del resto de valores  $m/z$  están relacionados con las pérdidas de los correspondientes R ( $[\text{M} - \text{R}]^+$ ,  $m/z = 673$ ) y ZnR ( $[\text{M} - \text{ZnR}]^+$ ,  $m/z = 607$ ).

**Tabla 3.2.** Datos de espectrometría de masas de los complejos **39** - **43**.

Compuesto	Asignación	m/z	Abundancia (%)
<b>39</b>	$[M]^+$	754	31
	$[M - CCCMe_3]^+$	673	3
	$[M - ZnCCCMe_3]^+$	607	10
	$[M - CCCMe_3 - C_5Me_5]^+$	538	4
	$[M - ZnCCCMe_3 - C_5Me_5]^+$	472	20
	$[M - ZnCCCMe_3 - 2C_5Me_5]^+$	337	37
<b>40</b>	$[M]^+$	770	1
	$[M - ZnCCSiMe_3]^+$	607	1
	$[M - CCSiMe_3 - C_5Me_5]^+$	538	3
	$[M - ZnCCSiMe_3 - C_5Me_5]^+$	472	7
	$[M - ZnCCSiMe_3 - 2C_5Me_5]^+$	337	1
<b>41</b>	$[M]^+$	774	1
	$[M - ZnCCPh]^+$	607	2
	$[M - ZnCCPh - C_5Me_5]^+$	472	1
	$[M - ZnCCPh - 2C_5Me_5]^+$	337	1
<b>42</b>	$[M]^+$	868	1
	$[M - CCSiMe_3]^+$	771	3
	$[M - ZnCCSiMe_3]^+$	706	1
	$[M - ZnCCSiMe_3 - CCSiMe_3]^+$	608	2
	$[M - ZnCCSiMe_3 - CCSiMe_3 - C_5Me_5]^+$	473	6
	$[M - ZnCCSiMe_3 - CCSiMe_3 - 2C_5Me_5]^+$	338	9
<b>43</b>	$[M - CPh]^+$	775	4
	$[M - ZnCCPh]^+$	709	1
	$[M - ZnCCPh - CPh]^+$	608	4
	$[M - ZnCCPh - CPh - C_5Me_5]^+$	473	12
	$[M - ZnCCPh - CPh - 2C_5Me_5]^+$	338	19

En el caso de los complejos del tipo  $[(RC\equiv C)Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CR)\}]$  (**42** y **43**) se observa además un pico que se asigna al ligando preorganizado con el grupo alquilimidado, como se muestra en la figura 3.17.


**Figura 3.17.** Fragmentación observada en los espectros de masas de los complejos **42** y **43**.

### 3.3.2. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Los datos de infrarrojo más característicos de los compuestos **29** - **32** y **34** - **43** se recogen en las tablas 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6. La asignación de las bandas de IR de estos complejos se ha realizado por comparación con las que presentan el sistema trinuclear **1** y los reactivos de zinc relacionados,  $ZnR_2$ .

En los espectros descritos en este apartado aparecen las bandas propias del ligando preorganizado, analizadas con detalle previamente (pág. 45). Todos los compuestos exhiben una o dos bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H,  $\nu_{st}(N-H)$ , que se encuentran dentro del intervalo 3290 y 3390  $cm^{-1}$ . Además, y al contrario que en los complejos analizados en el capítulo anterior, muchos de los picos presentan un número de onda ligeramente superior al del ligando de partida **1** (3352  $cm^{-1}$ ).<sup>[16]</sup>

Como era de esperar, también se observan las vibraciones características de los distintos grupos R unidos a zinc. De esta forma, el espectro de la especie  $[(Me_3Si)_2N]Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}$  (**29**) tiene bandas de absorción a 1239  $cm^{-1}$  [ $\delta_s(Si-CH_3)$ ], 992  $cm^{-1}$  [ $\nu_{as}(NSi_2)$ ] y 830  $cm^{-1}$  [ $\gamma(Si-CH_3)$ ] propias del fragmento bistrimetilsililamido.<sup>[138]</sup> Por el contrario, en el espectro de **35** se aprecia un mayor número de bandas, de las que se pueden destacar las siguientes: 1243 y 1168 [ $\delta_s(Si-CH_3)$ ], 922 [ $\nu_{as}(SiN_2)$ ] y 770 – 840  $cm^{-1}$  [ $\gamma(Si-CH_3)$ ].<sup>[85]</sup>

Aunque la mayor diferencia que se encuentra en los espectros de estos dos azaheterometalocubanos es en el número de absorciones de los grupos imido. Para el derivado amido **29** se observan dos bandas de vibración de tensión,  $\nu_{st}(N-H)$ . En cambio el registro de IR de **35** muestra una única banda y no se puede asignar la correspondiente al enlace N-H del fragmento  $CH_2Si(Me)_2NH(SiMe_3)$ .

**Tabla 3.3.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Cp}^*\text{Ti}_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**29** – **32**, **34**, **35**, **37** y **38**).<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	R	Otras
R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 29	3383 d, 3351 d	2909 f, 1491 d, 1435 m, 1377 m	425 m	720 mf, 703 mf, 665 f, 615 f	1239 f, 992 f, 885 f, 830 f	1066 d, 530 d, 480 d, 445 d
R = CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> 30	3363 d	2911 f, 2858 f, 1491 d, 1437 m, 1376 m, 1024 m	426 m	722 mf, 700 f, 675 f, 616 f	1250 d, 1239 m, 857 m, 786 f	1067 d, 819 f, 787 f, 535 d, 513 d, 450 d
R = Me 31	3365 d	2904 f, 2856 m, 2722 d, 1489 d, 1429 m, 1375 m, 1024 d	428 f	724 mf, 699 mf, 664 f, 616 f	-	1066 d, 783 m, 527 m, 452 d
R = CH <sub>2</sub> Ph 32	3361 d	2908 f, 2856 f, 1486 m, 1429 m, 1374 m, 1025 d	427 f	723 mf, 696 mf, 664 f, 613 m	3055 d, 3009 d, 1593 m, 1204 d, 749 f	1057 d, 997 d, 889 d, 798 m, 451 d
R = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) 34	3361 d, 3344 d	2948 m, 2909 f, 2860 m, 1491 d, 1430 m, 1375 m	426 m	720 mf, 699 mf, 666 f, 613 f	3070 d, 1258 d, 1246 m, 1145 d, 888 m, 833 f, 790 m, 741 mf	1410 d, 1099 d, 1063 d, 1043 d, 1019 m, 953 d, 681 f, 532 m
R = CH <sub>2</sub> Si(Me) <sub>2</sub> NH(SiMe <sub>3</sub> ) 35	3365 m	2948 f, 2910 f, 1494 d, 1436 m, 1376 f, 1023 d	427 m	723 mf, 702 mf, 678 f, 616 f	1243 f, 1168 m, 922 f, 838 f, 800 f, 774 f	1066 d, 529 d, 483 d, 451 d
R = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 37	3356 d, 3334 d	2909 f, 2857 m, 1490 d, 1431 m, 1375 m, 1023 d	427 f	730 f, 702 mf, 681 f, 665 f, 613 f	3066 d, 1261 d, 1164 d, 1107 d, 983 d, 892 d, 781 f	1067 d, 873 d, 848 d, 533 m, 448 m
R = C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> 38	3352 d	2908 m, 2856 m, 1491 d, 1431 m, 1375 m, 1024 d	429 m	735 f, 721 f, 699 mf, 664 f, 614 m	3078 d, 3055 d, 3034 d, 1655 d, 1599 d, 1323 d, 1294 d, 1261 d, 1230 d, 1198 d, 1161 d, 1143 d, 992 d, 924 d, 887 d, 865 d, 774 m, 536 d	1063 d, 809 m, 743 f, 483 d, 449 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Por otro lado, los espectros de **30** – **32** indican la presencia de los grupos alquilo unidos a zinc. En el espectro de  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**30**) aparecen dos bandas de vibración de flexión  $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$  entre 1230 y 1260  $\text{cm}^{-1}$ , y otras dos absorciones a 857 y 786  $\text{cm}^{-1}$  para  $\gamma(\text{Si-CH}_3)$ .<sup>[139]</sup> Además puede distinguirse un pico a 513  $\text{cm}^{-1}$  que puede asignarse tentativamente a la vibración de tensión del enlace Zn-C,  $\nu(\text{Zn-C})$ .<sup>[139b]</sup>

En el registro de IR de **31** se observa una banda a 527  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna con cierta prudencia a la vibración de tensión  $\nu(\text{Zn-C})$ .<sup>[139b]</sup> El resto de bandas propias del grupo metilo unido a zinc estarían solapadas por las de los ligandos Cp\*.

Asimismo el espectro de IR de **32** muestra, además de otras absorciones características del grupo bencilo, dos bandas débiles en torno a 3000  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})$ , y otra de intensidad media a 1593  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-C})$  para los anillos aromáticos.<sup>[81]</sup>

Por otra parte, los espectros de los derivados ciclopentadienilo de zinc **34**, **37** y **38** exhiben, junto con otras bandas, unas absorciones en el intervalo de 3000 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  propias de las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$  de los anillos ciclopentadienilo.<sup>[140]</sup> Además se observa la vibración  $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$  a 1246  $\text{cm}^{-1}$  en el registro de IR para **34**,<sup>[141]</sup> y la vibración de tensión de los enlaces C-C del anillo aromático del grupo indenilo a 1599  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de **38**.<sup>[85]</sup>

Los datos que se muestran en la tabla 3.4 para la especie  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  son análogos a los que presentan otros aductos del complejo **1**.<sup>[77]</sup> Destaca la presencia de dos bandas para las vibraciones  $\nu_{\text{st}}(\text{N-H})$  de los grupos imido, al igual que ocurre en las combinaciones del ligando preorganizado con dihaluros del Grupo 2  $[\text{X}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ .<sup>[77]</sup>

**Tabla 3.4.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**).<sup>a</sup>

N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
3363 d, 3291 m	2972 d, 2908 f, 2857 m, 1490 d, 1429 m, 1375 m, 1025 d	419 m	719 f, 704 f, 653 mf, 624 m	1618 d, 1260 d, 1165 d, 743 f, 606 f, 549 d, 532 m, 468 m

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Por último, de las absorciones de IR de los compuestos **39** - **43** (tablas 3.5 y 3.6) se señalan las bandas entre 2050 y 2260  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ .<sup>[137,142,143]</sup> Los espectros de **39** - **41**, con un grupo alquinilo, exhiben una única banda en el intervalo citado, mientras que los derivados alquinilimido **42** y **43**, con dos enlaces triples entre átomos de carbono en la molécula, muestran dos absorciones de este tipo.

**Tabla 3.5.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  **39** - **41**.<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	R	Otras
R = C≡CMe <sub>3</sub> <b>39</b>	3367 m	2963 f, 2911 f, 2860 f, 2723 d, 1491 d, 1449 m, 1376 m, 1025 d	430 f	727 mf, 699 mf, 664 mf, 616 f	2123 d, 1357 d, 1250 m	1711 d, 1655 d, 1202 d, 1067 d, 951 d, 782 m, 538 m, 485 d, 452 d
R = C≡CSiMe <sub>3</sub> <b>40</b>	3366 m	2956 f, 2911 f, 2859 f, 1491 d, 1438 d, 1376 m, 1025 d	431 m	726 mf, 698 mf, 665 f, 616 f	2072 d, 1256 d, 1244 m, 839 f, 757 f	1068 d, 860 f, 798 m, 537 d, 484 d, 452 d
R = C≡CPh <b>41</b>	3360 d	2909 f, 2856 m, 1486 m, 1441 m, 1376 m, 1025 d	431 m	723 mf, 700 mf, 664 f, 616 f	3051 d, 3025 d, 2162 d, 1596 d, 1570 d	1261 d, 1208 d, 1174 d, 1068 d, 909 d, 792 f, 755 mf, 561 d, 533 d, 450 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Además es curioso resaltar que en los espectros de las especies de fórmula  $[(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**39** - **41**) aparece un único pico de absorción para la vibración de tensión de los enlaces N-H,  $\nu(\text{N-H})$ , mientras que los registros de IR de los complejos alquinilimido muestran dos absorciones para estos grupos imido.

**Tabla 3.6.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NR})\}]$  (**42** y **43**).<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	R	Otras
R = C≡CSiMe <sub>3</sub> 42	3364 d, 3341 d	2955 f, 2908 f, 2858 f, 1492 d, 1437 m, 1377 m, 1025 d	425 m	730 f, 708 f, 655 f, 625 m	2205 d, 2084 f, 1244 f, 839 mf, 756 f	1164 d, 1068 d, 955 d, 791 f, 561 d, 530 d, 476 d, 465 d
R = C≡CPh 43	3361 d, 3336 d	2907 f, 2856 m, 1485 m, 1439 m, 1376 m, 1024 m	424 m	729 f, 691 f, 645 f, 616 m	3052 d, 3025 d, 2162 f, 2056 d, 1595 m, 1560 d	1337 d, 1261 d, 1246 d, 1208 d, 1173 d, 1154 d, 1097 d, 1068 d, 994 d, 954 d, 909 d, 792 f, 754 mf, 559 d, 530 m, 465 d

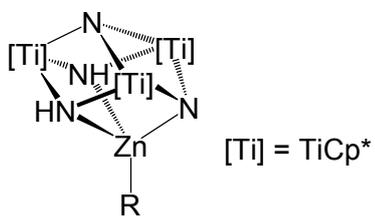
<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

### 3.3.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los datos de RMN de protón y carbono-13 de los azametallocubanos **29** – **32** y **35** en benceno-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente se recogen en la tabla 3.7 y están de acuerdo con una geometría C<sub>s</sub> en disolución para dichos complejos.

De los espectros de RMN-<sup>1</sup>H destaca un singlete ancho a campo bajo ( $\delta = 10.24 - 10.66$ ) para los grupos imido (>NH), cuyo valor de desplazamiento químico es menor que el del ligando preorganizado libre **1** ( $\delta = 13.80$ ).<sup>[16,23]</sup> Adicionalmente en los registros de RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se observa que las señales de los carbonos *ipso* de los grupos Cp\* aparecen a campo más débil que en el complejo **1** ( $\delta = 117.3$ ).<sup>[16,23]</sup> La tendencia en los valores de desplazamiento químico es análoga a la que se ha descrito en el Capítulo 2 para las combinaciones tipo cubo de titanio y magnesio (pág. 51).

**Tabla 3.7.** Datos de RMN de los complejos **29** - **32** y **35** en benceno-d<sub>6</sub> a 20 °C.<sup>a</sup>

Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
$[RZn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  [Ti] = TiCp*			
R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>29</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.24 (sa, 2H) 2.07 (s, 30H), 1.90 (s, 15H) 0.30 (s, 18H)	12.1, 12.0 119.6, 118.4 6.7
R = CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> <b>30</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	10.55 (sa, 2H) 2.08 (s, 30H), 1.88 (s, 15H) 0.22 (s, 9H) -0.77 (s, 2H)	11.9, 11.8 118.8, 117.8 3.3 -13.3
R = Me <b>31</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> Me	10.66 (sa, 2H) 2.08 (s, 30H), 1.86 (s, 15H) -0.37 (s, 3H)	11.8, 11.7 118.8, 117.8 -20.8 (c, <sup>1</sup> J <sub>C-H</sub> = 121) <sup>b</sup>
R = CH <sub>2</sub> Ph <b>32</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.39 (sa, 2H) 2.04 (s, 30H), 1.81 (s, 15H) 2.08 (s, 2H) 7.20 - 6.89 (m, 5H)	11.8, 11.6 119.1, 118.0 14.1 151.5 ( <i>ipso</i> ), 127.8 ( <i>orto</i> ), 126.9 ( <i>meta</i> ), 120.8 ( <i>para</i> )
R = CH <sub>2</sub> Si(Me) <sub>2</sub> NH(SiMe <sub>3</sub> ) <b>35</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> NH(SiMe <sub>3</sub> ) NH(SiMe <sub>3</sub> ) CH <sub>2</sub> Si(Me) <sub>2</sub> NH CH <sub>2</sub> Si(Me) <sub>2</sub> NH	10.54 (sa, 2H) 2.08 (s, 30H), 1.86 (s, 15H) 0.28 (s, 9H) no observ. 0.30 (s, 6H) -0.69 (s, 2H)	12.0, 11.8 118.9, 117.9 3.2 (c, <sup>1</sup> J <sub>C-H</sub> = 117) <sup>b</sup> 5.6 (c, <sup>1</sup> J <sub>C-H</sub> = 117) <sup>b</sup> -11.0 (t, <sup>1</sup> J <sub>C-H</sub> = 115) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ). <sup>b</sup>RMN de <sup>13</sup>C:  $\delta$  (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín [Hz]).

Acompañando a las resonancias correspondientes al ligando tridentado aniónico  $\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}^-$ , en los espectros de RMN de protón y carbono-13 pueden distinguirse aquellas que se asignan al grupo R unido a

zinc, que concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para otras especies con estos mismos grupos.<sup>[139b,144,145]</sup>

En el caso del complejo **35**, el análisis de las señales del fragmento R fue esencial para su completa caracterización. Por un lado, en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H aparecen tres singletes a 0.30, 0.28 y -0.69 ppm con proporciones relativas 6:9:2, respectivamente. Por otra parte, el registro de RMN-<sup>13</sup>C presenta dos cuartetos a 5.6 y 3.2 ppm (<sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 117 Hz) y un triplete a -11.0 ppm (<sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 115 Hz). Los valores de los desplazamientos químicos de protón y carbono-13 encontrados son muy similares a los del compuesto [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**30**). Todo esto nos lleva a proponer para la especie **35** la estructura que se muestra en la figura 3.18, a pesar de que no se observe la señal correspondiente al protón del grupo amina, CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>NH(SiMe<sub>3</sub>).\*

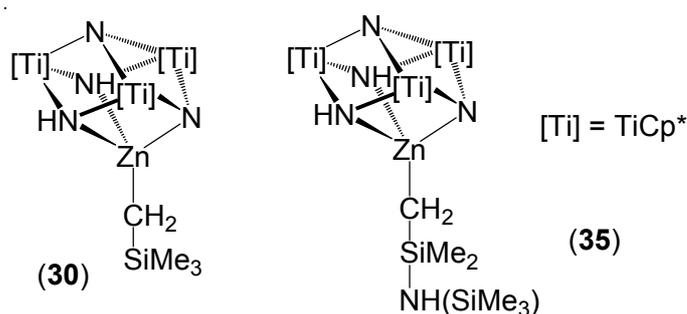
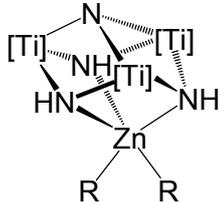


Figura 3.18. Azametallocubanos **30** y **35**.

En la tabla 3.8 se recogen los datos espectroscópicos a temperatura ambiente de las combinaciones **33** y **36**. Con respecto al sistema trinuclear de partida **1**, estos complejos muestran a campo más intenso las señales de los grupos imido en los registros de RMN de protón y un aumento del valor del desplazamiento químico para los carbonos *ipso* de los ligandos Cp\* en los experimentos de carbono-13.

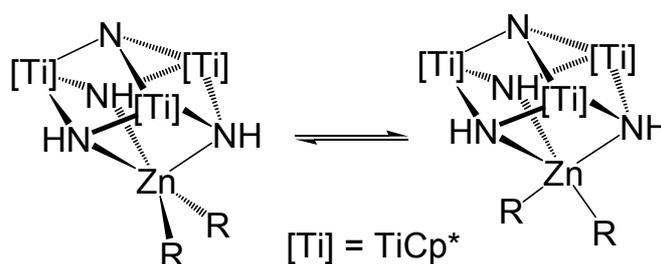
\* Probablemente se trate de una señal muy ancha que se confunda con la línea base.

**Tabla 3.8.** Datos de RMN de los complejos **33** y **36** a 20 °C.<sup>a</sup>

$[R_2Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
R = CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> <b>33<sup>b</sup></b>	NH	13.66 (sa, 3H)	11.8 117.5 3.2 2.7
	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	1.99 (s, 45H)	
	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>		
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	0.15 (s, 18H)	
R = Cl <b>36<sup>c</sup></b>	NH	11.51 (sa, 3H)	12.2 122.4
	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	2.09 (s, 45H)	
	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>		
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	-0.67 (s, 4H)	

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ). <sup>b</sup>En benceno-*d*<sub>6</sub>. <sup>c</sup>En cloroformo-*d*<sub>1</sub>.

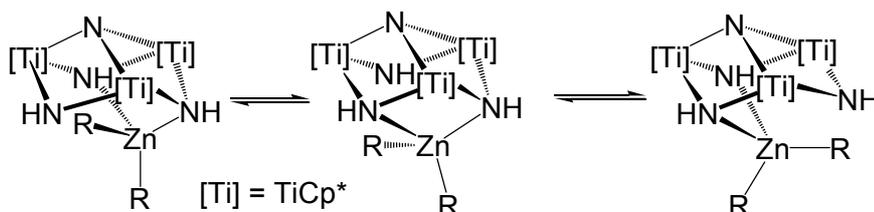
Para explicar la sencillez de los espectros de **33** y **36** podemos recurrir a un proceso dinámico similar al que presentan los aductos  $[Cl_2M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ , M = Mg y Ca en disolución,<sup>[77]</sup> descrito en el capítulo anterior, en el que se produce un intercambio rápido en la escala de tiempo de RMN entre los entornos de bpirámide trigonal y pirámide de base cuadrada alrededor del átomo de zinc, como se muestra en el esquema 3.14.


**Esquema 3.14.** Proceso dinámico propuesto para los complejos **33** y **36** en disolución.

Por otro lado, en algunos trabajos sobre complejos tris(pirazolil)metano con haluros de zinc se ha comprobado, mediante estudios de difracción de rayos-X, que en estado sólido el ligando se coordina solamente a través de dos

unidades pirazol.<sup>[122b,d]</sup> De esta forma, el átomo de zinc presenta un entorno tetraédrico en el que las posiciones están ocupadas por los dos aniones haluro y dos grupos pirazol, quedando el tercero libre. En cambio, en disolución se observa la equivalencia de los tres fragmentos pirazol, lo que lleva a proponer a los autores la existencia de un rápido intercambio, en la escala de tiempo de RMN, entre las unidades pirazol coordinadas y no coordinada.

Igualmente, los compuestos **33** y **36** podrían exhibir un proceso similar, en el cual el átomo de zinc estaría unido a los dos ligandos haluro o alquilo y coordinado a dos de los grupos imido, quedando el tercero libre. El intercambio rápido de los grupos imido coordinados y no coordinado haría equivalentes los ligandos Cp\* (esquema 3.15).



**Esquema 3.15.** Intercambio de los grupos imido coordinados en **33** y **36**.

En contra de este planteamiento se encuentra la rigidez que presenta el ligando preorganizado, junto con la ausencia de precedentes en los que el complejo **1** se coordine a un metal únicamente mediante dos de los grupos imido. Además la distancia entre el metal y el grupo imido no coordinado sería muy próxima a la que existiría entre el átomo de zinc y los grupos imido coordinados. Por ello, no parece fácil que el sistema trinuclear actúe como ligando didentado, aunque no puede descartarse totalmente esta posibilidad.

Sea uno u otro proceso el que experimentan las especies **33** y **36**, su comportamiento en disolución supone libertad de giro del ligando preorganizado con respecto al fragmento que contiene zinc (figura 3.19), al igual que se ha descrito para los aductos **26** y **27**.

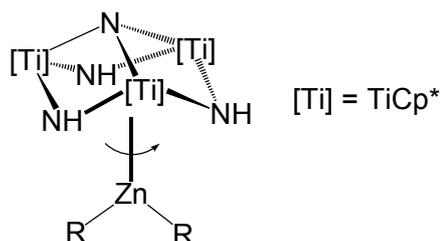


Figura 3.19.

La tabla 3.9 muestra los desplazamientos químicos de protón y carbono-13 en benceno- $d_6$  a temperatura ambiente de los compuestos que contienen un ligando ciclopentadienilo unido a zinc **34**, **37** y **38**. De nuevo destaca, en el registro de protón, la aparición de las resonancias de los grupos imido a campo más intenso ( $\delta = 9.56 - 9.85$ ) que en el complejo **1** ( $\delta = 13.80$ ),<sup>[16]</sup> e incluso con respecto al resto de azametallocubanos de titanio con zinc en los que el sistema trinuclear actúa como aniónico ( $\delta = 10.24 - 10.66$ ).

Además es interesante analizar los datos de RMN correspondientes a los grupos ciclopentadienilo unidos a zinc.\* Por un lado, los espectros del complejo  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  están de acuerdo con una simetría  $C_s$  para el compuesto en disolución, que coincide con la geometría determinada en estado sólido mediante difracción de rayos-X que se discutirá más adelante (pág. 130). En la estructura cristalina se observa que el anillo ciclopentadienilo se une al átomo de zinc de forma  $\eta^1(\sigma)$  a través del carbono que soporta el grupo trimetilsililo (figura 3.20a). Este tipo de enlace también se ha encontrado en los zincocenos  $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$  (figura 3.20b),<sup>[131a]</sup> y  $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$ ,<sup>[146]</sup> descritos por los grupos de investigación de Haaland y Carmona, respectivamente.

\* En los últimos años se han publicado trabajos muy relevantes sobre complejos que contienen grupos ciclopentadienilo coordinados a este metal. (I. Resa, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136-1138. D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244-1247. E. Álvarez, A. Grirrane, I. Resa, D. del Río, A. Rodríguez, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1296-1299.)

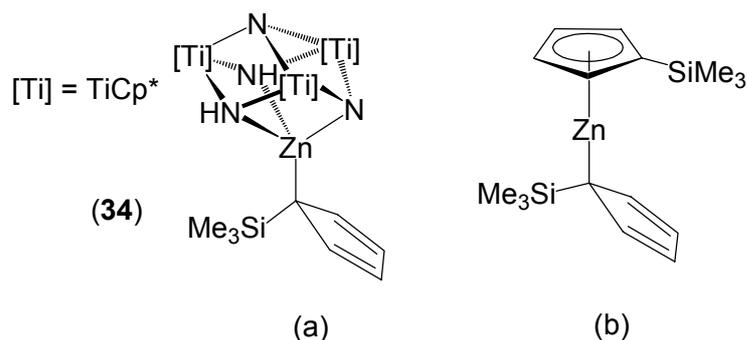


Figura 3.20. Estructuras de los compuestos (a) **34** y (b)  $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$ .

Tabla 3.9. Datos de RMN de los complejos **34**, **37** y **38** en benceno- $d_6$  a 20 °C.<sup>a</sup>

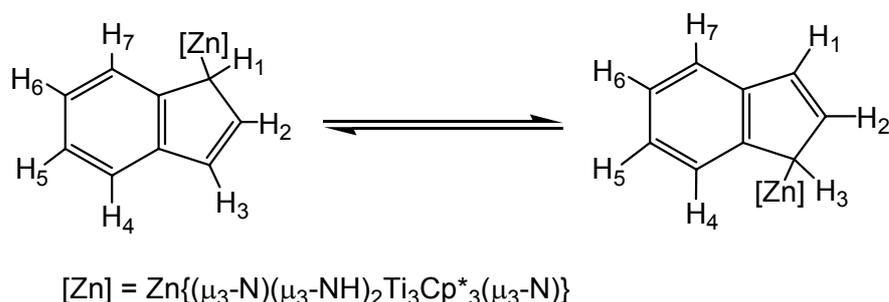
[RZn{(( $\mu_3$ -N)( $\mu_3$ -NH) $_2$ Ti $_3$ Cp* $_3$ ( $\mu_3$ -N))}]			
Compuesto	Asignación	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
R = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <b>34</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> SiMe <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	9.61 (sa, 2H) 2.06 (s, 30H), 1.85 (s, 15H) 0.19 (s, 9H) 6.88 (m, 2H), 6.67 (m, 2H)	12.0, 11.8 119.5, 118.3 0.3 (c, $^1J_{\text{C-H}} = 117$ ) <sup>b</sup> 129.9 (m, $^1J_{\text{C-H}} = 163$ ) <sup>b</sup> , 121.5 (m, $^1J_{\text{C-H}} = 158$ ) <sup>b</sup> , 72.1 (m)
R = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <b>37</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	9.56 (sa, 2H) 2.04 (s, 30H), 1.85 (s, 15H) 6.38 (s, 5H)	11.8, 11.7 119.6, 118.3 108.8 (m, $^1J_{\text{C-H}} = 160$ )
R = C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> <b>38</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	9.85 (sa, 2H) 2.03 (s, 30H), 1.68 (s, 15H) 7.67 (m, 2H), 7.29 (m, 2H), 7.05 (t, $^3J = 3$ , 1H), 5.63 (d, $^3J = 3$ , 2H)	11.8, 11.5 119.6, 118.3 144.8 (s), 137.2 (d, $^1J_{\text{C-H}} = 161$ ) <sup>b</sup> , 121.5 (m, $^1J_{\text{C-H}} = 151$ ) <sup>b</sup> , 121.3 (m, $^1J_{\text{C-H}} = 155$ ) <sup>b</sup> , 82.2 (m, $^1J_{\text{C-H}} = 152$ ) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ). <sup>b</sup>RMN- $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín [Hz]).

Algunos estudios teóricos sugieren que la coordinación  $\eta^1(\sigma)$  a través del carbono unido al fragmento  $\text{SiMe}_3$  está favorecida frente al resto de carbonos del anillo trimetilsililciclopentadienilo,<sup>[146,147]</sup> aunque existe algún ejemplo en el que se da esta última situación.<sup>[131b]</sup>

Por otra parte, para determinar el modo de coordinación del ligando indenilo al átomo de zinc en el compuesto **38**, se registró el espectro de protón de una disolución de  $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  en tolueno- $d_8$  a diferentes temperaturas en un espectrómetro de 500 MHz. A temperatura ambiente se observaron las siguientes señales del grupo indenilo: un doblete a 5.53 ppm para los protones  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_3$ , un triplete a 6.98 ppm para  $\text{H}_2$ , y un sistema de espín AA'BB' entre 7.59 y 7.23 ppm para el resto de protones. Posteriormente, a  $-94^\circ\text{C}$  la resonancia a 5.53 ppm se desdobló en dos señales anchas centradas a 4.6 y 7.0 ppm.\*

El hecho de que los protones  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_3$  no sean equivalentes a baja temperatura está de acuerdo con una coordinación  $\eta^1(\sigma)$  del anillo indenilo al átomo de zinc a través del carbono  $\text{C}_1$  o  $\text{C}_3$ . Al aumentar la temperatura se observa un comportamiento fluxional que consiste en una migración 1,3 intramolecular del fragmento “ $\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ ” sobre el ligando indenilo (esquema 3.16). Este proceso sería muy rápido con respecto a la escala de tiempo de RMN a temperatura ambiente.



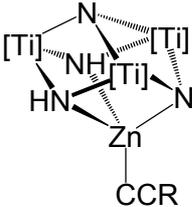
**Esquema 3.16.** Migración 1,3 del azametalo cubano de titanio con zinc en el ligando indenilo del complejo **38**.

\* Las resonancias a  $\delta = 4.6$  y  $7.0$  coalescen a una temperatura en torno a  $-89^\circ\text{C}$ .

En este sentido, Casey y colaboradores<sup>[148]</sup> han descrito una situación semejante en complejos indenilo de renio y han comprobado además que la barrera de energía en sistemas  $\eta^1$ -indenilo es mayor que en derivados  $\eta^1$ -ciclopentadienilo análogos, donde el comportamiento fluxional puede describirse mediante migraciones 1,2.<sup>[149]</sup> Este último sería el caso del complejo **37**, en el que proponemos también una coordinación  $\eta^1(\sigma)$  del anillo ciclopentadienilo al átomo de zinc.

Por otro lado, en la tabla 3.10 se recogen los datos de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos alquinilo **39** - **41** y están en consonancia con una geometría C<sub>s</sub> en disolución.

**Tabla 3.10.** Datos de RMN de los complejos **39** - **41** en benceno-d<sub>6</sub> a 20 °C.<sup>a</sup>

$[(RC\equiv C)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
R = CMe <sub>3</sub> 39	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C≡CCMe <sub>3</sub> C≡CCMe <sub>3</sub> C≡CCMe <sub>3</sub> C≡CCMe <sub>3</sub>	10.41 (sa, 2H) 2.03 (s, 30H), 1.86 (s, 15H)    1.30 (s, 9H)	11.8, 11.7 119.2, 118.2 86.2 116.5 28.7 32.4
R = SiMe <sub>3</sub> 40	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C≡CSiMe <sub>3</sub> C≡CSiMe <sub>3</sub> C≡CSiMe <sub>3</sub>	10.35 (sa, 2H) 2.01 (s, 30H), 1.84 (s, 15H)    0.22 (s, 9H)	11.8, 11.6 119.4, 118.4 114.4 124.2 1.0
R = Ph 41	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.42 (sa, 2H) 2.05 (s, 30H), 1.86 (s, 15H)    7.60 (m, 2H), 7.04 - 6.86 (m, 3H)	11.8, 11.7 119.5, 118.5 102.8 107.9 132.2, 128.5, 128.2, 126.6

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ).

Además de las señales propias del metaloligando, que siguen la tendencia observada en los complejos nitruro de titanio y zinc anteriores, destacan las resonancias de los grupos alquinilo. En referencia a estos fragmentos y considerando lo publicado para otros complejos alquinilo, en los espectros de carbono-13 se observan dos señales anchas en el rango 86.2 - 124.2 ppm, que se asignan a los carbonos que forman el triple enlace.<sup>[123b,150]</sup>

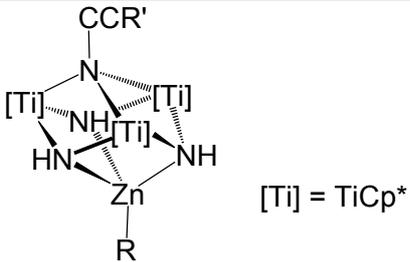
Por último en la tabla 3.11 se muestran los datos de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} en benceno-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente de las especies **42**, **43**, **44a** y **44b**. Los espectros ponen de manifiesto la equivalencia de los ligandos imido y pentametilciclopentadienilo, lo que está de acuerdo con una simetría molecular C<sub>3v</sub> en disolución.

Junto con las resonancias correspondientes a los grupos Cp\* e imido (NH), en los espectros aparecen también las señales de los fragmentos alquilimidido y alquilo o alquinilo.

De este modo en los registros de RMN de los complejos [MeZn{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-NC≡CR)}], R = SiMe<sub>3</sub> (**44a**), Ph (**44b**) se observan unas resonancias a campo muy intenso que se asignan al fragmento metilo por la similitud con los valores de los desplazamientos químicos descritos para **31**.\* Igualmente en los espectros de carbono-13 de estos complejos destacan dos señales anchas que corresponden a los carbonos que forman el triple enlace en el fragmento NC≡CR. El desplazamiento químico de una de ellas (84.2 y 88.5 respectivamente) es similar al encontrado en la bibliografía para alquinos unidos a un grupo amino.<sup>[151]</sup>

\* [MeZn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): RMN-<sup>1</sup>H, δ = -0.37. RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, δ = -20.8.

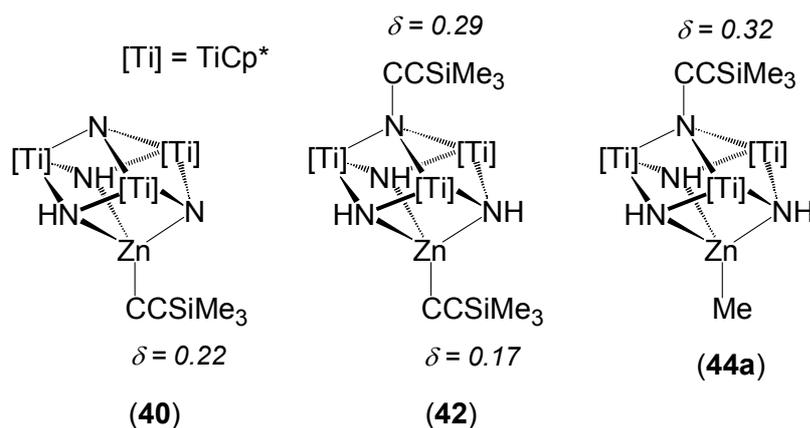
Tabla 3.11. Datos de RMN de los complejos **42** - **44b** en benceno-d<sub>6</sub> a 20 °C.<sup>a</sup>

$[RZn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CR')\}]$ 			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
R = C≡CSiMe <sub>3</sub> , R' = SiMe <sub>3</sub> <b>42</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ZnC≡CSiMe <sub>3</sub> ZnC≡CSiMe <sub>3</sub> ZnC≡CSiMe <sub>3</sub> NC≡CSiMe <sub>3</sub> NC≡CSiMe <sub>3</sub> NC≡CSiMe <sub>3</sub>	10.09 (sa, 3H) 1.95 (s, 45H)  0.17 (s, 9H)  0.29 (s, 9H)	11.1 117.5 113.5 125.2 1.0 85.8 115.4 1.2
R = C≡CPh, R' = Ph <b>43</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ZnC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ZnC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.22 (sa, 3H) 2.00 (s, 45H)  7.56 - 7.44 (m, 4H), 7.04 - 6.98 (m, 6H)	11.5 117.7 103.8 107.2 89.8 104.6 132.1, 129.5, 129.3, 128.8, 127.9, 126.6, 125.6 <sup>b</sup>
R = Me, R' = SiMe <sub>3</sub> <b>44a</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ZnMe NC≡CSiMe <sub>3</sub> NC≡CSiMe <sub>3</sub> SiMe <sub>3</sub>	10.42 (sa, 3H) 2.00 (s, 45H)  -0.92 (s, 3H)  0.32 (s, 9H)	11.2 116.8 -20.3 84.2 115.7 1.3
R = Me, R' = Ph <b>44b</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ZnMe NC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.46 (sa, 3H) 2.01 (s, 45H)  -0.89 (s, 3H)  7.49 - 7.46 (m, 2H), 7.02 - 6.86 (m, 3H)	11.3 117.0 -20.3 88.5 104.9 129.6, 128.7, 125.4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Desplazamiento químico (δ). <sup>b</sup>Una de las señales del grupo fenilo no ha sido observada.

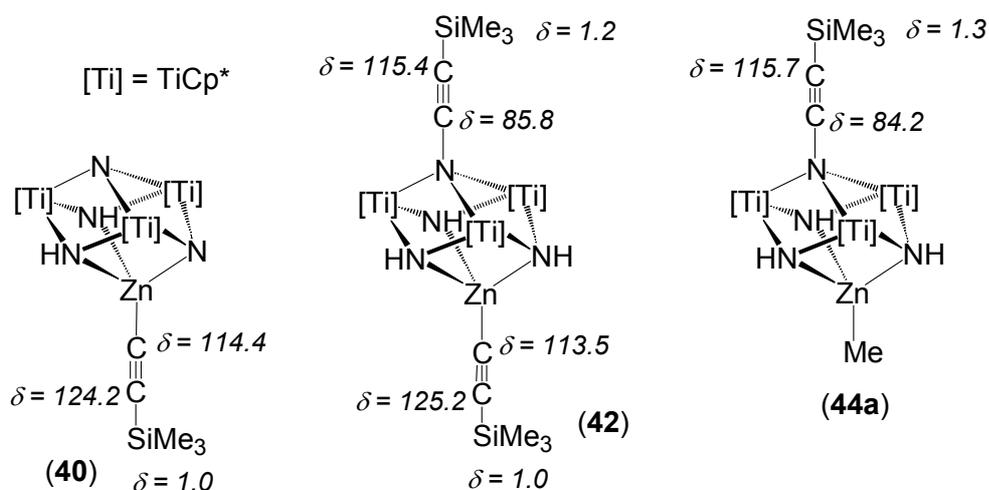
Los datos de RMN de las combinaciones **44a** y **44b**, junto con los obtenidos para los compuestos [(RC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**40** y **41**), permiten realizar una asignación tentativa para las señales de los grupos

alquinilimido y alquinilo en las especies  $[(RC\equiv C)Zn\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CR)]$ , R = SiMe<sub>3</sub> (**42**) y Ph (**43**). Por ejemplo, según se muestra en la figura 3.21, si consideramos el desplazamiento químico en los registros de protón del grupo trimetilsililo en **40** y **44a**, pueden asignarse las resonancias que aparecen en el espectro de **42**.



**Figura 3.21.** Datos de RMN-<sup>1</sup>H para el grupo C≡CSiMe<sub>3</sub> en los complejos **40**, **42** y **44a**.

Asimismo, la asignación de las resonancias en carbono-13 de los metalocubanos  $[(RC\equiv C)Zn\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CR)]$  (**42** y **43**) se ha realizado por comparación con los datos de **40** y **44a** o **41** y **44b** respectivamente. En las figuras 3.22 y 3.23 se muestran las propuestas correspondientes.



**Figura 3.22.** Datos de RMN-<sup>13</sup>C para los grupos alquinilo de las especies **40**, **42** y **44a**.

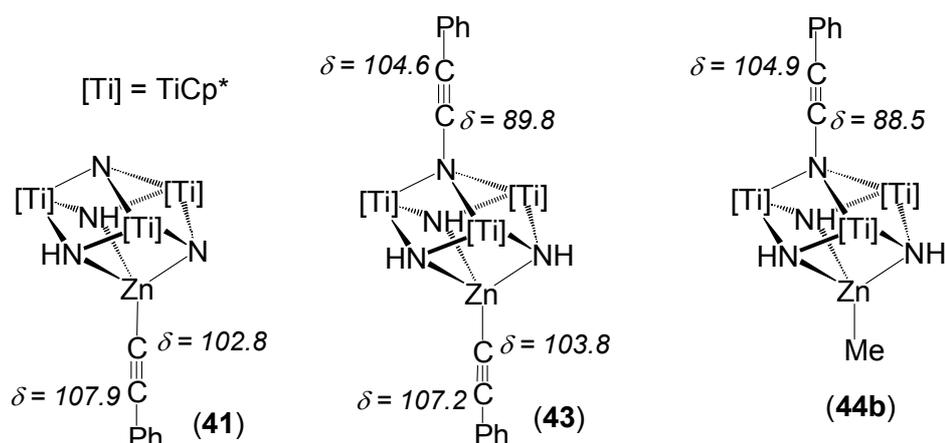


Figura 3.23. Datos de RMN- $^{13}C$  para los grupos alquino de los compuestos **41**, **43** y **44b**.

### 3.3.4. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de las estructuras de los compuestos **29**, **34**, **36b** y **42** se ha realizado mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Las especies **29** y **34** se aislaron como monocristales rojos después de enfriar a  $-40$  °C disoluciones concentradas en tolueno, mientras que los monocristales del derivado **42** se obtuvieron a partir de una disolución saturada en hexano a  $-20$  °C. Las redes cristalinas de **34** y **42** presentan una molécula de disolvente por cada unidad de azametalocubano.

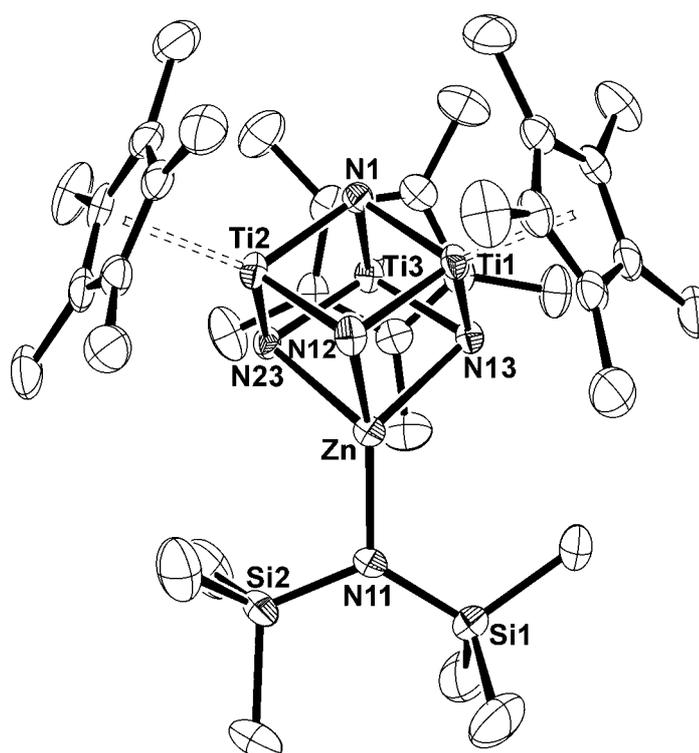
Por otro lado, el enfriamiento a  $-40$  °C de una disolución concentrada de  $[Cl_2Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**36**) en diclorometano dio lugar a una pequeña fracción de monocristales amarillos del complejo **36b**, que contiene moléculas del disolvente empleado.

#### 3.3.4.A. Estudio de $\{[(Me_3Si)_2N]Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}$ (**29**)

La figura 3.24 muestra la estructura cristalina del complejo **29**, que está constituida por un núcleo central  $[Ti_3ZnN_4]$  con una geometría de cubo. La presencia de esta unidad indica que el ligando  $\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}^-$  actúa como tridentado para coordinarse al átomo de zinc. El core de geometría cubana se encuentra rodeado por tres grupos  $Cp^*$  y uno disililamido, cuyos

fragmentos trimetilsilil se sitúan de tal forma que tratan de evitar una disposición eclipsada con los ligandos pentametilciclopentadienilo.

Por otro lado, en la tabla 3.12 se recoge una selección de las distancias y los ángulos más significativos de **29**. Los parámetros de enlace correspondientes al metaloligando preorganizado son similares a los encontrados para el complejo **1** libre.<sup>[19]</sup>



**Figura 3.24.** Estructura cristalina del complejo **29**.

El entorno del átomo de zinc es de tetraedro distorsionado, con ángulos que varían entre 84 y 134°. El ángulo N-Zn-N dentro del cubo [media: 86.0(1)°] es ligeramente inferior a los de los derivados tris(pirazolil)borato de zinc (87 - 97°).<sup>[73,123,152]</sup> Las distancias Zn-N dentro del cubo [media: 2.172(2) Å] presentan valores mayores que los determinados para los compuestos citados anteriormente, en los que las distancias Zn-N se encuentran en el intervalo 2.03 - 2.15 Å.<sup>[73,123,152]</sup>

Asimismo la distancia Zn-N11 en el ligando disililamido [1.916(2) Å] es menor que el resto de distancias Zn-N de la estructura [media: 2.172(2) Å],

aunque se acerca bastante al valor encontrado en otros compuestos que contienen el grupo  $\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ,<sup>[145]</sup> o fragmentos  $\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiR}_3)\text{R}'\}$ .<sup>[153,154]</sup>

**Tabla 3.12.** Parámetros estructurales del complejo **29**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Zn-N13	2.132(2)	Zn-N12	2.174(2)
Zn-N23	2.209(2)	Zn-N11	1.916(2)
N1-Ti	1.942(2)*	N-Ti	1.952(2)*
Ti...Zn	2.857(1)*	Ti...Ti	2.836(1)*
N12-Zn-N13	87.1(1)	N12-Zn-N11	134.1(1)
N12-Zn-N23	84.6(1)	N13-Zn-N11	126.8(1)
N13-Zn-N23	86.2(1)	N23-Zn-N11	122.8(1)
Zn-N11-Si1	122.6(1)	Zn-N11-Si2	112.9(1)
Si1-N11-Si2	123.8(1)	Ti-N1-Ti	93.8(1)*
Ti-N-Ti	93.2(1)*	N-Ti-N1	86.4(1)*
N-Ti-N	98.7(1)*	Ti-N-Zn	87.6(1)*

\*Valores medios.

Por último, si recordamos la geometría del azaheterometalocubano de titanio con magnesio  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**11**), descrito en el capítulo anterior (pág. 70), existe una gran similitud entre ambas estructuras. No obstante, las distancias Zn-N son ligeramente inferiores a las distancias Mg-N, y los ángulos N-Zn-N dentro del cubo son también más abiertos que los análogos N-Mg-N [media: 82.3(2)°]. Estas observaciones están de acuerdo con el menor tamaño del átomo de zinc respecto al de magnesio.<sup>[94]</sup>

### 3.3.4.B. Estudio de $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**34**)

En la figura 3.25 se muestra la estructura cristalina del complejo **34**, en la que se distingue una unidad  $[\text{Ti}_3\text{ZnN}_4]$  con geometría de cubo. De nuevo, destaca el comportamiento del complejo **1** como ligando tridentado frente a zinc. En este caso, el cubo se halla rodeado por grupos orgánicos pentametil- y trimetilsililciclopentadienilo, de forma que el fragmento trimetilsilil y uno de los

ligandos Cp\* se encuentran en posición eclipsada, mientras que el grupo ciclopentadienilo se sitúa entre los otros dos ligandos Cp\*.

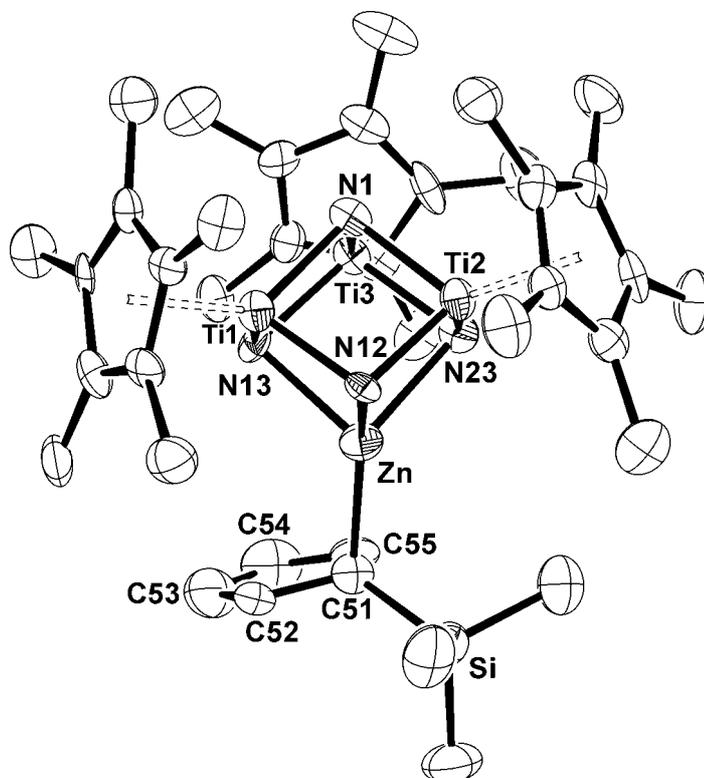


Figura 3.25. Estructura cristalina del complejo **34**.

La tabla 3.13 recoge las distancias y los ángulos más significativos de la estructura de **34**. El fragmento “ $\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ ” no presenta una variación significativa en los parámetros de enlace con respecto al ligando de partida **1**.<sup>[19]</sup>

El entorno geométrico que exhibe el átomo de zinc es de tetraedro distorsionado, con ángulos entre 84 y 133°. Los ángulos de enlace N-Zn-N [media: 86.0(3)°] son muy próximos a los encontrados en la estructura de **29**, analizada anteriormente, y en los derivados tris(pirazolil)borato de zinc.<sup>[73,123,152]</sup>

Las distancias de enlace Zn-N [media: 2.140(8) Å] son ligeramente inferiores a las que aparecen en el azametallocubano  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  [media: 2.172(2) Å], aunque se hallan dentro del intervalo de valores publicados para complejos tris(pirazolil)borato,<sup>[73,123,152]</sup> en los que este actúa como tridentado.

Por otro lado, las distancias entre zinc y los átomos de carbono del grupo ciclopentadienilo,  $C_5H_4(SiMe_3)$ , ponen de manifiesto la existencia de una coordinación tipo  $\eta^1(\sigma)$ , ya que hay una gran diferencia entre el valor correspondiente al enlace Zn-C51 [2.031(11) Å], y las distancias con el resto de carbonos, que oscilan entre 2.686(12) y 3.532(14) Å.

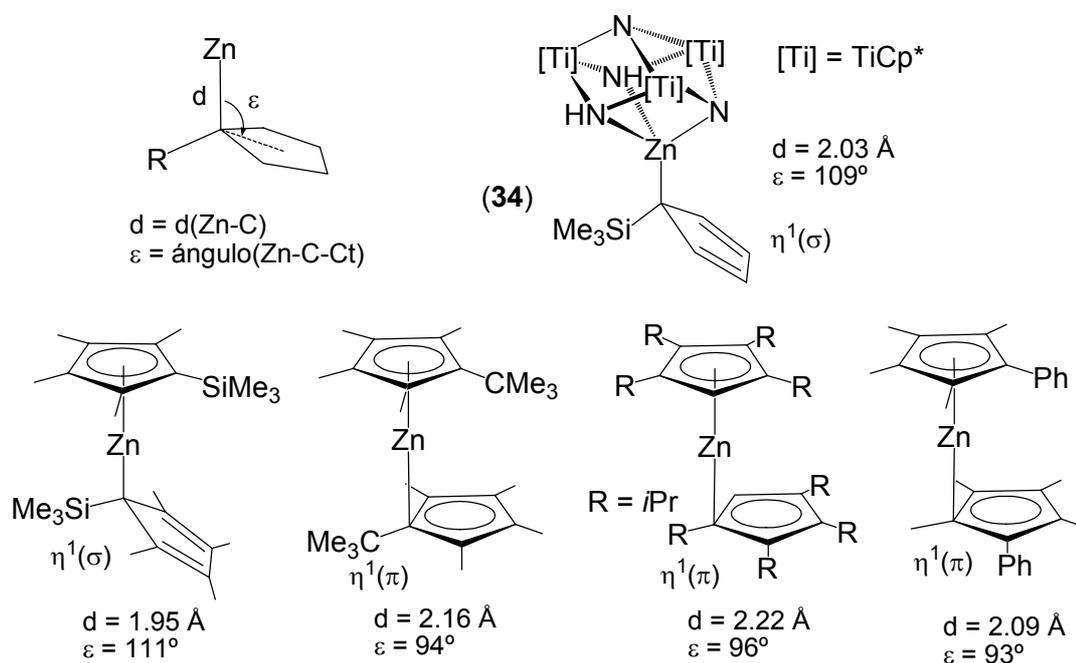
**Tabla 3.13.** Parámetros estructurales del complejo **34**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Zn-N12	2.148(8)	Zn-N13	2.126(8)
Zn-N23	2.147(8)	Zn-C51	2.031(11)
Zn...C52	2.753(11)	Zn...C53	3.532(14)
Zn...C54	3.482(15)	Zn...C55	2.686(12)
C51-C52	1.461(14)	C51-C55	1.457(14)
C52-C53	1.372(16)	C53-C54	1.391(18)
C54-C55	1.376(16)	C51-Si	1.855(11)
N1-Ti	1.922(8)*	N-Ti	1.924(8)*
Ti...Zn	2.814(2)*	Ti...Ti	2.817(2)*
N12-Zn-N13	86.2(3)	N13-Zn-N23	87.1(3)
N12-Zn-N23	84.7(3)	N12-Zn-C51	129.0(4)
N13-Zn-C51	122.1(4)	N23-Zn-C51	132.8(4)
Zn-C51-Si	107.9(5)	Zn-C51-Ct <sup>a</sup>	108.8(6)
Si-C51-Ct <sup>a</sup>	143.5(7)	Ti-N1-Ti	94.3(3)*
Ti-N-Ti	94.2(3)*	N-Ti-N1	85.7(3)*
N-Ti-N	98.7(3)*	Ti-N-Zn	87.4(3)*

\*Valores medios. <sup>a</sup>Ct = centroide del anillo trimetilsililciclopentadienilo.

La distancia de enlace Zn-C51 es ligeramente superior a la que presenta el complejo  $[Zn\{C_5Me_4(SiMe_3)\}_2]$ , 1.95 Å,<sup>[146]</sup> e inferior a las distancias Zn-C( $\eta^1$ ) que exhiben las estructuras de otros zincocenos,<sup>[146,155]</sup> en los que se propone una disposición  $\eta^1(\pi)$ , como se muestra en la figura 3.26.

Por otra parte, el ángulo Zn-C51-Ct [ $108.8(6)^\circ$ ], donde Ct es el centroide del ligando  $C_5H_4(SiMe_3)$ , es cercano al valor de  $111^\circ$  encontrado en la estructura del complejo organometálico  $[Zn\{C_5Me_4(SiMe_3)\}_2]$ ,<sup>[146]</sup> en el que existe una coordinación de tipo  $\eta^1(\sigma)$  entre el átomo de zinc y uno de los anillos. En cambio este mismo ángulo exhibe valores próximos a  $90^\circ$  en otros compuestos en los que se propone un enlace  $\eta^1(\pi)$  entre zinc y el grupo ciclopentadienilo (figura 3.26).<sup>[155]</sup>



**Figura 3.26.** Esquemas de las estructuras de **34** y zincocenos determinadas mediante difracción de rayos-X.

Según las investigaciones llevadas a cabo por Carmona y colaboradores, la disposición  $\eta^1(\sigma)$  entre Zn y los ligandos  $C_5R_4(SiMe_3)$  está favorecida si el enlace se establece a través del carbono que soporta el fragmento trimetilsililo.<sup>[146]</sup> Algunos estudios teóricos señalan que de esta forma los grupos siliados facilitan cierta deslocalización electrónica en el anillo mediante un efecto hiperconjugativo.<sup>[147]</sup>

### 3.3.4.C. Estudio de $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**36b**)

La estructura cristalina del complejo **36b** se muestra en la figura 3.27. En ella se observa una unidad  $[\text{Ti}_3\text{ZnN}_4]$  con una geometría de cubo abierto por un vértice, que es el resultado de la coordinación de uno de los grupos imido del ligando preorganizado **1** al fragmento “ $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)$ ”.

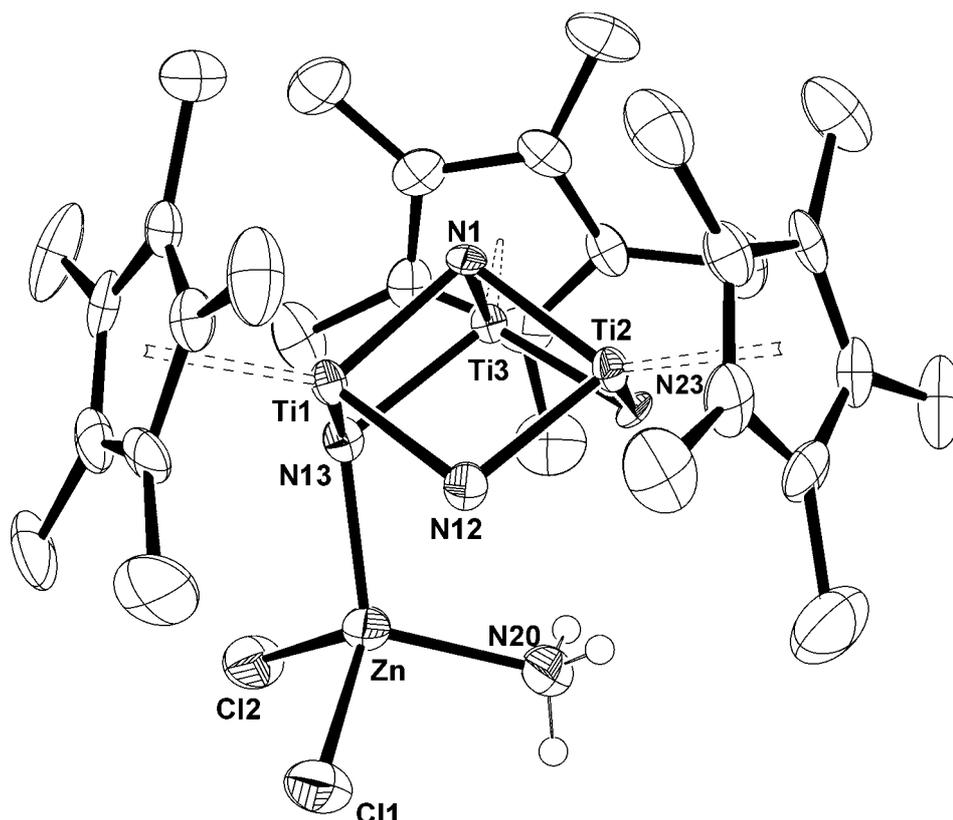


Figura 3.27. Estructura cristalina del complejo **36b**.

La tabla 3.14 recoge una selección de los parámetros estructurales más significativos del complejo. El átomo de zinc exhibe un entorno de tetraedro distorsionado, con ángulos que oscilan entre 100 y 124°. Las distancias Zn-Cl [media: 2.283(2) Å] y Zn-N20 [2.044(5) Å] presentan valores similares a los encontrados en las estructuras de  $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,<sup>[156]</sup> y de otros complejos del tipo  $[\text{ZnCl}_2(\text{diamino})]$ .<sup>[157]</sup>

Por otra parte, la distancia Zn-N13 [2.046(5) Å] es equivalente a la encontrada para el enlace entre el átomo de zinc y la molécula de amoníaco en esta misma estructura. Dicho valor es significativamente menor que los hallados en el resto de azametallocubanos de titanio con zinc descritos en esta Memoria (2.13 – 2.21 Å).

**Tabla 3.14.** Parámetros estructurales del complejo **36b**.

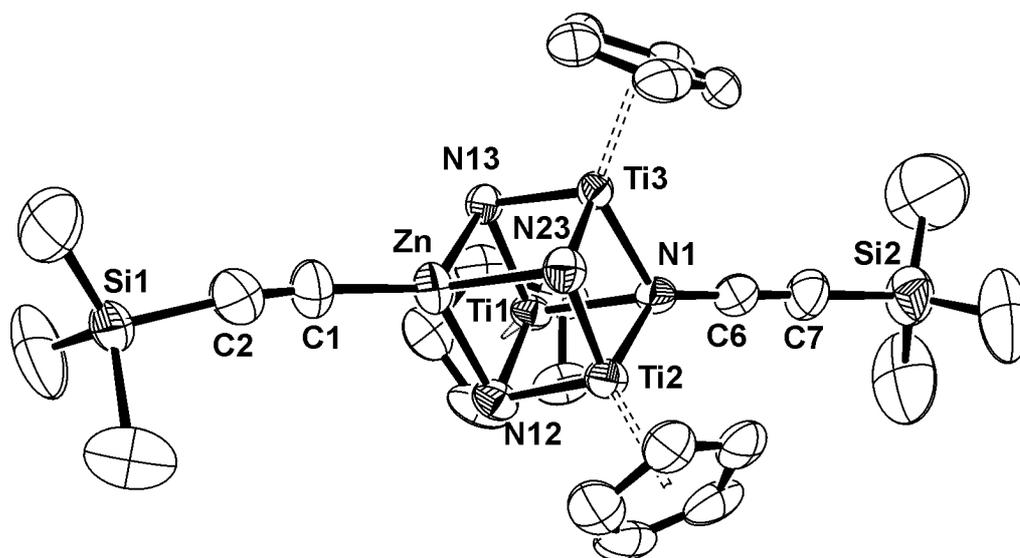
Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Zn-N13	2.046(5)	Zn-N20	2.044(5)
Zn-Cl1	2.274(2)	Zn-Cl2	2.292(2)
Ti1-N12	1.891(5)	Ti1-N13	2.009(4)
Ti2-N12	1.923(4)	Ti2-N23	1.927(4)
Ti3-N13	2.009(4)	Ti3-N23	1.879(4)
Ti-N1	1.921(4)*	Ti...Ti	2.815(1)*
N13-Zn-N20	111.9(2)	N13-Zn-Cl1	123.3(1)
N13-Zn-Cl2	103.4(1)	N20-Zn-Cl1	100.8(2)
N20-Zn-Cl2	108.3(2)	Cl1-Zn-Cl2	108.7(1)
Ti1-N13-Zn	113.0(2)	Ti3-N13-Zn	120.0(2)
Ti1-N13-Ti3	90.1(2)	Ti1-N12-Ti2	94.8(2)
Ti2-N23-Ti3	94.6(2)	Ti-N1-Ti	94.2(2)*
N1-Ti-N	86.0(2)*	N12-Ti1-N13	103.6(2)
N13-Ti3-N23	105.3(2)	N12-Ti2-N23	107.3(2)

\*Valores medios.

En cuanto a los parámetros de enlace del sistema trinuclear, se observa que las distancias Ti-N13 se alargan en torno a ~0.07 Å, mientras que el resto de enlaces Ti-N exhiben valores próximos o menores que los encontrados en el metaloligando libre.<sup>[19]</sup> Además los ángulos de enlace no muestran una variación importante con respecto al complejo **1**, salvo el ángulo Ti1-N13-Ti3 que es algo más cerrado (~3°).

3.3.4.D. Estudio de  $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CSiMe}_3)\}]$  (**42**)

En la figura 3.28 se muestra la estructura cristalina del derivado **42**, que está formada por un núcleo  $[\text{Ti}_3\text{ZnN}_4]$  con forma de cubo rodeado por tres grupos  $\text{Cp}^*$  y dos fragmentos trimetilsililetinilo.



**Figura 3.28.** Vista simplificada de la estructura del complejo **42**.

La tabla 3.15 recoge una selección de los parámetros de enlace más significativos. El átomo de zinc presenta un entorno de tetraedro distorsionado, con ángulos que se encuentran entre 87 y 130°. Los ángulos N-Zn-N [media: 87.9(2)°] son ligeramente superiores a los de los complejos **29** y **34**. En cambio, las distancias de enlace Zn-N [media: 2.142(4) Å] son ligeramente inferiores o iguales a las que presentan los azaheterometalocubanos citados anteriormente. Los ángulos N-Zn-N y las distancias Zn-N se hallan dentro de los intervalos de valores de estos parámetros en complejos tris(pirazolil)borato de zinc.<sup>[73,123,152]</sup>

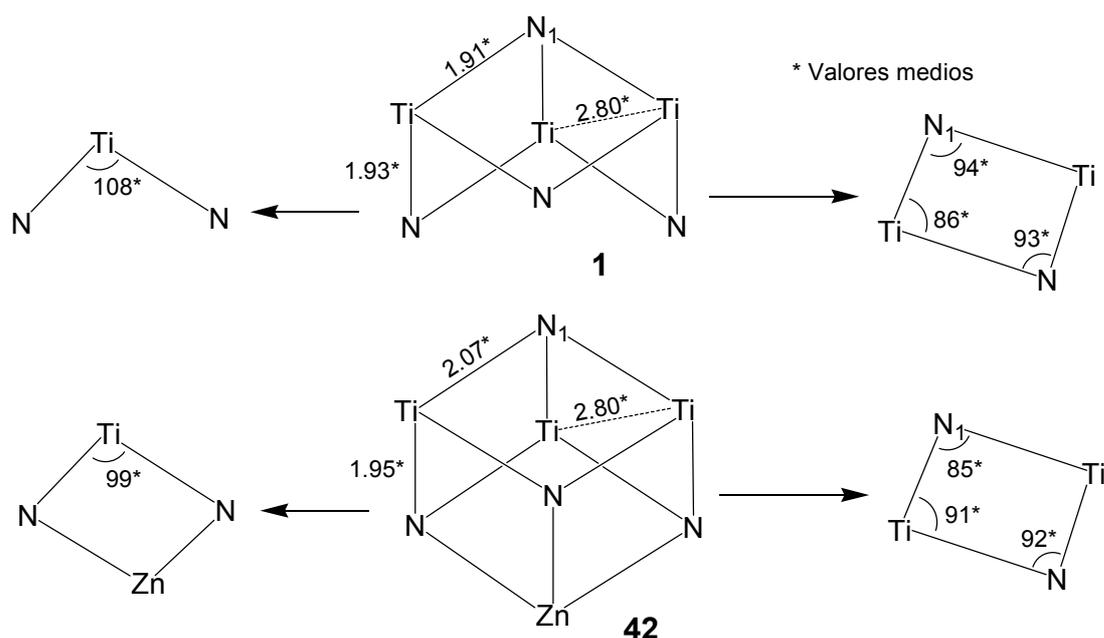
Por otra parte, la distancia Zn-C1 [1.913(5) Å] es próxima a la encontrada en otros compuestos alquinilo de zinc.<sup>[150,158]</sup> Del mismo modo, las distancias C1-C2 y los ángulos en los que interviene el triple enlace son similares a los que aparecen en otras especies organometálicas con el fragmento  $\text{M-C}\equiv\text{CR}$ .<sup>[142b]</sup>

Tabla 3.15. Parámetros estructurales del complejo **42**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Zn-N12	2.143(3)	Zn-N13	2.134(3)
Zn-N23	2.143(3)	Zn-C1	1.915(4)
C1-C2	1.175(6)	N1-C6	1.356(5)
C6-C7	1.205(5)	C7-Si2	1.816(4)
Ti-N1	2.074(3)*	Ti-N	1.952(3)*
Ti-Ti	2.795(1)*	Ti...Zn	2.805(1)*
N12-Zn-N13	87.8(1)	N12-Zn-C1	126.2(2)
N13-Zn-N23	88.6(1)	N13-Zn-C1	130.5(2)
N12-Zn-N23	87.4(1)	N23-Zn-C1	123.3(2)
Zn-C1-C2	174.5(5)	C1-C2-Si1	168.0(5)
Ti-N1-C6	128.9(3)*	N1-C6-C7	178.9(5)
C6-C7-Si2	178.5(4)	Ti-N1-Ti	84.8(1)*
Ti-N-Ti	91.5(1)*	N-Ti-N1	91.4(1)*
N-Ti-N	99.2(1)*	Ti-N-Zn	86.4(1)*

\*Valores medios.

Si fijamos nuestra atención en el núcleo con forma de cubo, la distancia de enlace Ti-N1 [media: 2.074(3) Å] es mayor que las encontradas en el ligando preorganizado libre [1.91 Å],<sup>[19]</sup> y en los otros azametalocubanos de titanio con zinc [media (**29**): 1.942(2) Å, y media (**34**): 1.922(8) Å]. Además los ángulos de enlace Ti-N1-Ti [media: 84.8(1)°], Ti-N-Ti [media: 91.5(1)°] y N-Ti-N [media: 99.2(1)°] son menores que los que presenta la estructura del complejo **1**,<sup>[19]</sup> como puede observarse en la figura 3.29.



**Figura 3.29.** Esquemas estructurales de los complejos **1** y **42**. Se han omitido los ligandos orgánicos para simplificar el dibujo.

Finalmente, la distancia N1-C6 del ligando alquinilimido [ $1.356(5)$  Å] es ligeramente superior a las encontradas para el derivado carbazolilo  $C_{12}H_8N-C\equiv C-C\equiv C-NC_{12}H_8$  [ $1.34$  Å],<sup>[159]</sup> los alquinos sustituidos con un grupo amino mencionados en la pág. 125 [intervalo:  $1.28 - 1.33$  Å],<sup>[151,160]</sup> y otros compuestos que presentan el fragmento  $NC\equiv CR$ .<sup>[143a]</sup> Las distancias C6-C7 y los ángulos alrededor de estos carbonos son propios de un enlace triple  $C\equiv C$ ,<sup>[142b]</sup> y presentan valores próximos a los sistemas citados anteriormente.<sup>[143a,151,159,160]</sup>

Adicionalmente, y con objeto de describir adecuadamente la situación de enlace en este tipo de azaheterometalocubanos, el Prof. J.-M. Poblet y el Dr. J. J. Carbó realizaron el estudio teórico de los complejos modelo  $[(Me_3SiC\equiv C)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp_3(\mu_3-N)\}]$  (**40''**) y  $[(Me_3SiC\equiv C)Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp_3(\mu_3-NC\equiv CSiMe_3)\}]$  (**42''**).<sup>[161]</sup> En la tabla 3.16 se muestran los valores experimentales de los parámetros estructurales más significativos de la especie **42**, obtenidos mediante difracción de rayos-X, junto con los datos calculados para el modelo **42''**; y como podemos observar los resultados concuerdan bastante bien.

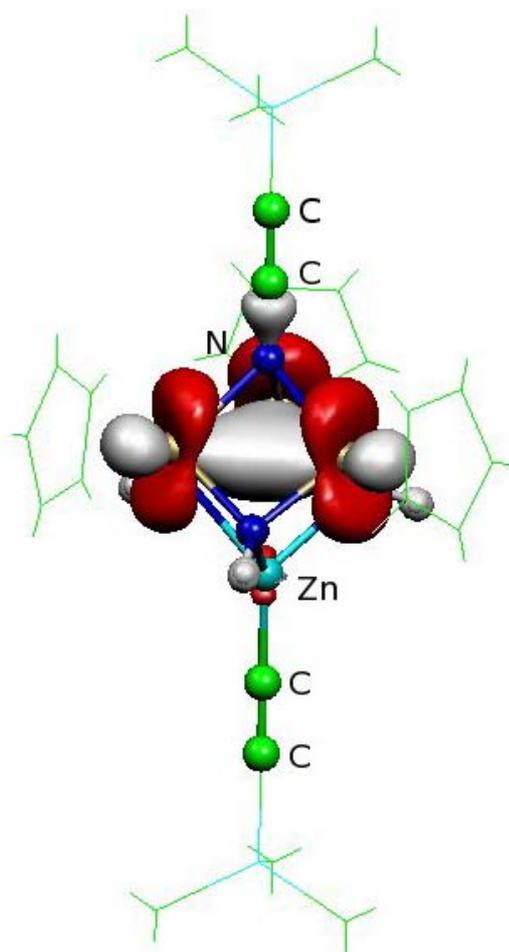
**Tabla 3.16.** Parámetros estructurales del complejo **42** y del modelo **42''**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)		
	Complejo <b>42</b> <i>Difracción de rayos-X</i>	Complejo <b>42''</b> <i>DFT</i>
Zn-N	2.140(3)*	2.174
Zn-C1	1.915(4)	1.901
C1-C2	1.175(6)	1.234
Ti-N1	2.074(3)*	2.097
N1-C6	1.356(5)	1.327
C6-C7	1.205(5)	1.239
C7-Si2	1.816(4)	1.824
Ti-N	1.952(3)*	1.965
Ti-Ti	2.795(1)*	2.786
Zn...Ti	2.805(1)*	2.858
N-Zn-N	87.9(1)*	86.7
N-Zn-C1	126.6(2)*	127.6
Zn-C1-C2	174.5(5)	180.0
Ti-N1-Ti	84.8(1)*	90.3
Ti-N1-C6	128.9(3)*	129.9
N1-C6-C7	178.9(5)	180.0
C6-C7-Si2	178.5(4)	180.0

\*Valores medios.

El análisis de los orbitales moleculares frontera de los complejos modelo indican que en el compuesto **40''** los átomos de titanio se mantienen en estado de oxidación IV, como ocurre también en otros azametallocubanos sintetizados en nuestro grupo de investigación,<sup>[24,26,77,79]</sup> mientras que la formación de **42''** implica la reducción del sistema  $Ti_3$  en dos electrones. Por ello el estado de oxidación de los átomos de titanio en este complejo debe presentar un valor intermedio entre III y IV.

En la figura 3.30 está representado el orbital HOMO de la especie alquinilimido **42''**, que consiste en una combinación enlazante de los orbitales *d* de titanio (86%) con una pequeña contribución de otros orbitales.



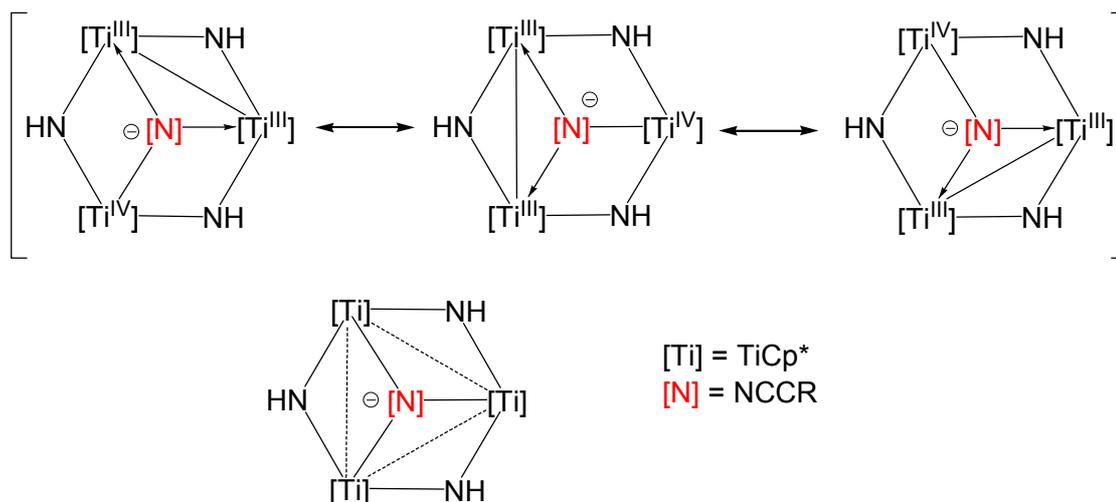
**Figura 3.30.** Representación tridimensional del orbital HOMO para **42**'.

Si tenemos en cuenta lo comentado anteriormente, la situación de enlace presente en el ligando tridentado aniónico de los azaheterometalocubanos **42** y **43** podría describirse mediante las formas resonantes que aparecen reflejadas en la figura 3.31. En cada una de ellas tendríamos un enlace Ti(III)-Ti(III) y un fragmento  $\text{NC}\equiv\text{CR}$  cargado negativamente\*. El híbrido de resonancia sería una estructura con geometría de cubo al que le falta un vértice y con deslocalización electrónica en el sistema trimetálico  $\text{Ti}_3$ . Este ligando tridentado aniónico así descrito se coordinaría al fragmento catiónico

---

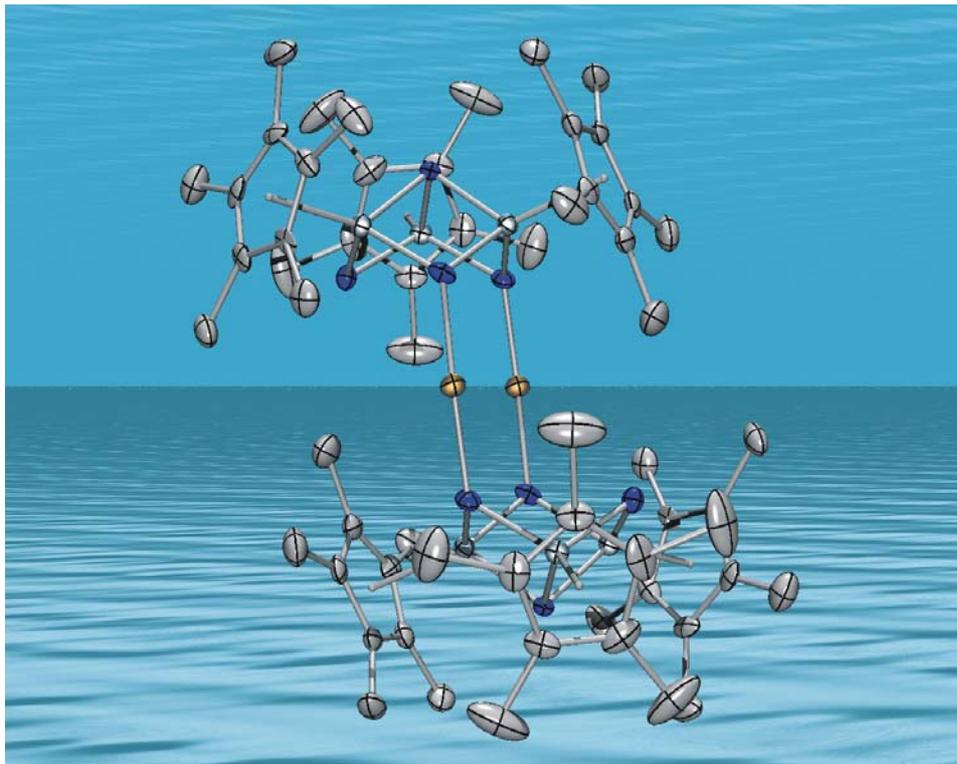
\* Los estudios teóricos realizados localizan una carga neta próxima a -1 en el fragmento  $\text{NC}\equiv\text{CR}$  y sugieren una mayor estabilización de este tipo de especies cuando R es un grupo electroattractor. Además, si tenemos en cuenta los datos de  $\text{RMN}^{-13}\text{C}$ , se observa que los carbonos *sp* del grupo alquilimidado se encuentran más apantallados que los carbonos *sp* correspondientes al fragmento  $\text{ZnC}\equiv\text{C}$  (pág. 127), lo que también estaría de acuerdo con la existencia de cierta densidad de carga negativa en el grupo  $\text{NC}\equiv\text{CR}$ .

$[\text{ZnC}\equiv\text{CR}]^+$  mediante tres enlaces dativos entre los grupos imido y el átomo de zinc para dar el complejo neutro. De esta manera también justificaríamos que el complejo **42** tenga una distancia de enlace titanio-nitrógeno apical mayor que las encontradas en el ligando preorganizado libre **1** y en los demás azametallocubanos de titanio.



**Figura 3.31.** Formas resonantes e híbrido de resonancia del ligando tridentado aniónico  $\{(\mu\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CR})\}^-$ .





***PARTE II :***

***AZAHETEROMETALOCUBANOS DE TITANIO CON  
CADMIO O MERCURIO***

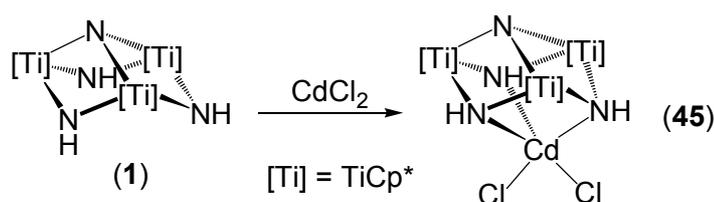


### 3.4. ESTUDIO PREPARATIVO

#### 3.4.1. AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO CON CADMIO

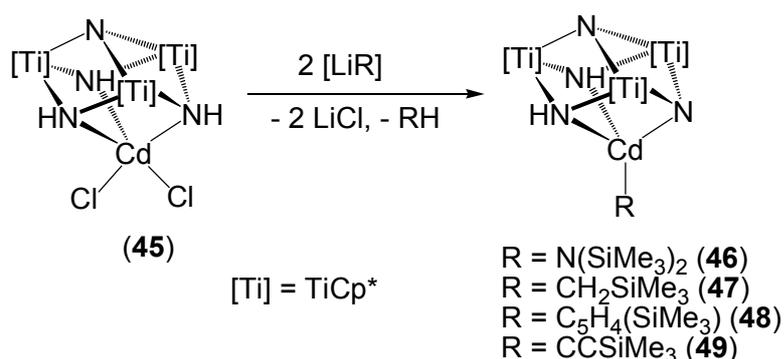
La síntesis de azaheterometalocubanos de titanio con el segundo elemento del Grupo 12 constituía un problema debido a la alta toxicidad de los compuestos de cadmio. Este inconveniente supuso extremar las precauciones en el manejo de dichas combinaciones, así como la utilización de una ruta sintética en la que los reactivos de partida no fueran volátiles. Por ello el procedimiento elegido para su preparación fue la síntesis del aducto de dicloruro de cadmio y el sistema trinuclear, y su posterior tratamiento con diferentes sales de litio.

Siguiendo un método similar al empleado en la síntesis de la especie **36**, se obtuvo  $[\text{Cl}_2\text{Cd}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**45**) como un sólido amarillento pulverulento con un rendimiento del 70% (esquema 3.17). El aducto **45** es parcialmente soluble en benceno y tolueno, y muy soluble en cloroformo. Las disoluciones en cloroformo son estables a temperatura ambiente, aunque un aumento de la temperatura origina la aparición de un sólido gris, que presumiblemente es cadmio metal procedente de la descomposición del complejo.



Esquema 3.17.

A continuación el tratamiento de **45** con  $[\text{LiR}]$  en proporción relativa 1:2 en tolueno a temperatura ambiente proporciona los metalocubanos de titanio con cadmio  $[\text{RCd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**46**),  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**47**),  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)$  (**48**) y  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**49**), con rendimientos que oscilan entre 57 y 86% (esquema 3.18).



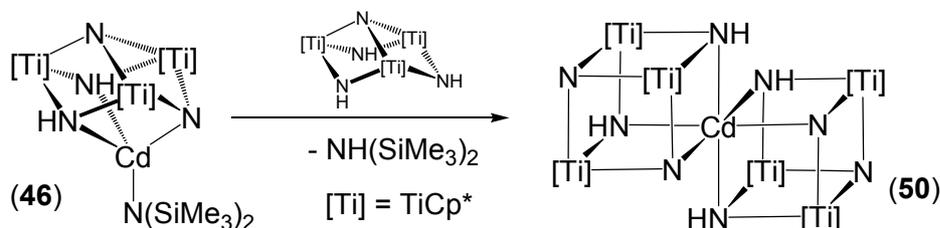
Esquema 3.18.

Los compuestos **46** – **49** se aislan como sólidos rojos solubles en benceno, tolueno y hexano. Las disoluciones de  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**47**) permanecen inalteradas durante varios días, aunque se mantengan a temperaturas de  $\sim 90$  °C. Por el contrario el resto de combinaciones en disolución descomponen con un ligero aumento de la temperatura para dar un sólido gris, que probablemente sea cadmio metal, y productos de descomposición, análogamente al comportamiento observado en otros complejos de cadmio.<sup>[162]</sup> Por otro lado, los metalocubanos de titanio con cadmio son estables durante largos periodos de tiempo en estado sólido si se almacenan en atmósfera inerte.

Asimismo, con el objetivo de comprobar si podía obtenerse un derivado alquililimido de cadmio similar a los clústeres de zinc **42** y **43** descritos en la Parte I de este capítulo, se probó la reacción entre  $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**49**) y trimetilsililacetileno en benceno- $d_6$  bajo diferentes condiciones. Sin embargo el único proceso que se observó fue la descomposición del complejo **49** al aumentar la temperatura.

Por otra parte, y también a diferencia del elemento cabecera de grupo, cuando se enfrenta el compuesto amido **46** al ligando preorganizado **1** se aísla el dicubano de vértice común  $[\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**50**) como cristales rojos con un rendimiento del 80% (esquema 3.19). En cambio el tratamiento análogo con el derivado alquilo **47** no origina el complejo **50**. El azametalodicubano de cadmio, al igual que el resto de combinaciones con

estructura de doble cubo que comparten un vértice, es insoluble en benceno, tolueno, hexano, piridina o tetrahidrofurano, y se mantiene estable durante años si permanece bajo atmósfera inerte.



Esquema 3.19.

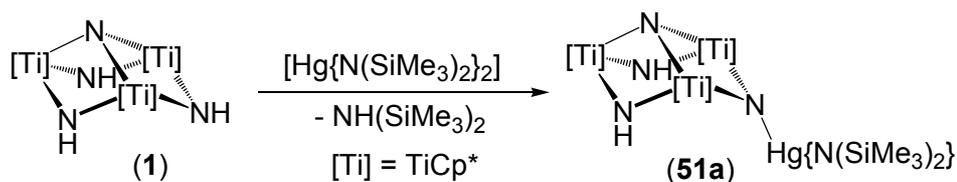
### 3.4.2. AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO CON MERCURIO

Después de estudiar la reactividad entre el sistema trinuclear **1** y derivados de zinc y cadmio, decidimos continuar con el último elemento del Grupo 12, para lo que debíamos tomar también precauciones en el manejo de sus productos.

En las experiencias preliminares realizadas sobre el tratamiento del ligando de partida **1** con  $[\text{HgPh}_2]$  o  $[\text{Hg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  en benceno- $d_6$ , no se observó ningún cambio en los espectros de RMN de protón, incluso después de calentar a  $\sim 100$  °C durante varios días.

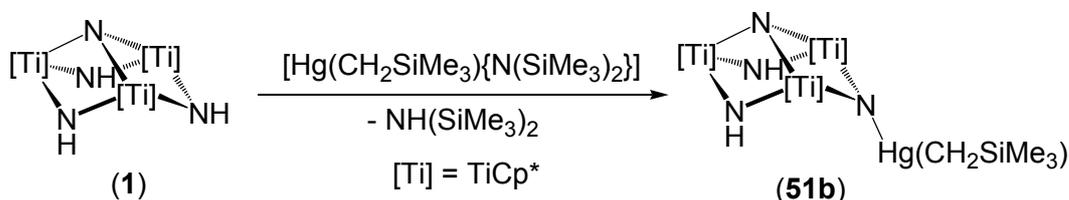
Sin embargo, los ensayos de reactividad de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) con  $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  en benceno- $d_6$  a  $\sim 60$  °C durante 20 horas permitieron caracterizar el complejo  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**51a**) (esquema 3.20), aunque lamentablemente no se pudo obtener el compuesto puro, ya que siempre aparecía impurificado con los reactivos de partida y otros productos no identificados.\*

\* Con posterioridad pudo identificarse alguno de estos compuestos, ya que algunas de las señales observadas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de la mezcla de reacción coinciden con las asignadas para el complejo  $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**54**).



Esquema 3.20.

Ante estas dificultades, y teniendo en cuenta el distinto comportamiento del complejo **1** frente a alquilos y amidos de mercurio, decidimos probar el tratamiento del ligando preorganizado con el alquilamido  $[\text{Hg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[163]}$  en benceno- $d_6$ .<sup>\*</sup> Tras calentar a  $\sim 60$  °C durante una semana se obtenía el compuesto  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**51b**), similar a **51a** (esquema 3.21). Desafortunadamente los ensayos a escala preparativa originaron mezclas de productos, en las que se distinguía como componente mayoritario el derivado **51b**, pero los intentos para aislar este complejo no dieron buenos resultados.



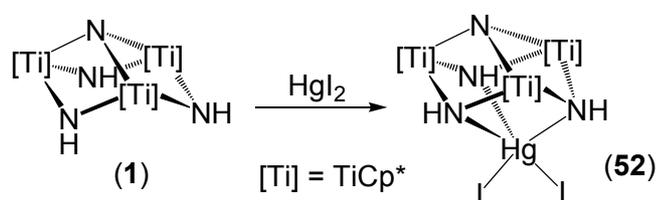
Esquema 3.21.

También se realizaron algunas experiencias para estudiar la reacción del complejo **1** frente a  $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{[130a]}$ . El bis(ciclopentadienil)mercurio(II) es sensible a la luz y debe almacenarse en atmósfera inerte a baja temperatura, por lo que en estos ensayos se empleó material de vidrio color ámbar y temperatura ambiente. Aún así el compuesto organometálico de mercurio descomponía antes de reaccionar con el sistema trinuclear.

<sup>\*</sup> Datos de RMN ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) para  $[\text{Hg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ .  $^1\text{H}$ : 0.24 (s, 18H,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 0.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.00 (s, 9H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 13.6 ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 5.5 ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 1.8 ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).

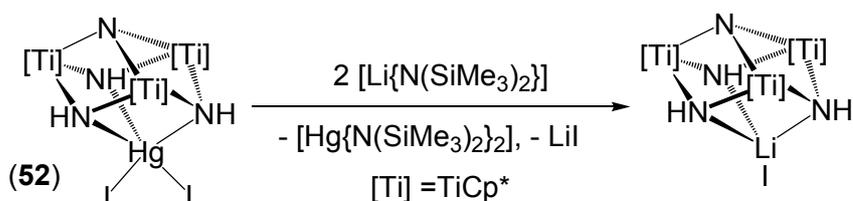
A la vista de los resultados descritos previamente se decidió abandonar esta vía de síntesis directa, y probar un procedimiento análogo al empleado en la preparación de metalocubanos de titanio con cadmio. En los ensayos de la reacción entre el complejo **1** y  $\text{HgCl}_2$  en benceno- $\text{d}_6$  se observaba la descomposición del ligando preorganizado, provocada probablemente por la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir del aducto correspondiente.

En cambio el tratamiento del ligando preorganizado **1** con  $\text{HgI}_2$  dio lugar al aducto  $[\text{I}_2\text{Hg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**52**) (esquema 3.22) con un 78% de rendimiento como un sólido amarillo pulverulento, que es parcialmente soluble en tolueno y muy soluble en cloroformo.



Esquema 3.22.

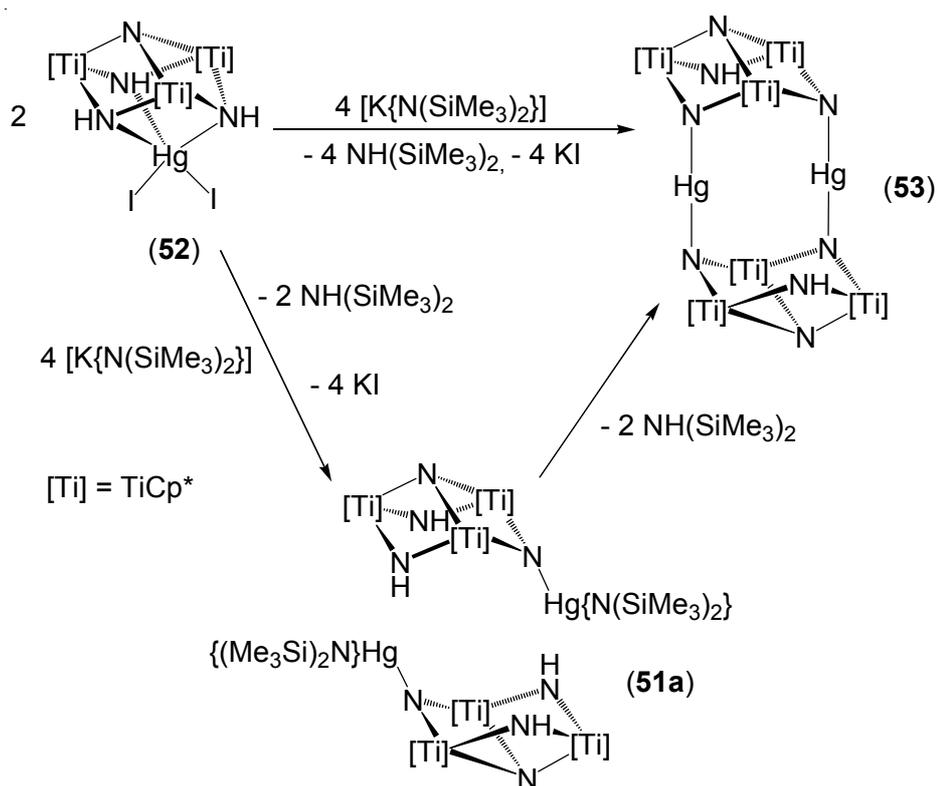
Después de esta preparación se realizaron pruebas de reactividad del aducto **52** con  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  en proporción 1:2 en benceno- $\text{d}_6$ . El seguimiento del proceso mediante RMN de protón permitió detectar la formación de  $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  y el complejo  $[\text{Li}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (esquema 3.23), preparado con anterioridad en nuestro grupo de investigación a partir de **1** y yoduro de litio.<sup>[77]</sup> De esta manera también es accesible el aducto con yoduro de sodio, pero no el de potasio, por lo que decidimos tratar el compuesto  $[\text{I}_2\text{Hg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**52**) con disililamido de potasio.



Esquema 3.23.

La reacción de **52** con  $[K\{N(SiMe_3)_2\}]$  (1:2)\* en benceno- $d_6$  permitió identificar mediante RMN- $^1H$  las señales correspondientes a la especie **51a**, aunque a los pocos minutos se apreciaba la aparición de abundante sólido rojo en el fondo del tubo de RMN.

A continuación se repitió el proceso a escala preparativa y pudo caracterizarse el sólido rojo intenso que precipitaba como el complejo  $[Hg_2\{(\mu_3-N)_2(\mu-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**53**) con un rendimiento del 45% (esquema 3.24). El compuesto **53** es insoluble en disolventes como tolueno o hexano, aunque se solubiliza bien en cloroformo. Sus disoluciones en este disolvente son estables a temperatura ambiente, y se puede almacenar en estado sólido durante años bajo atmósfera inerte.

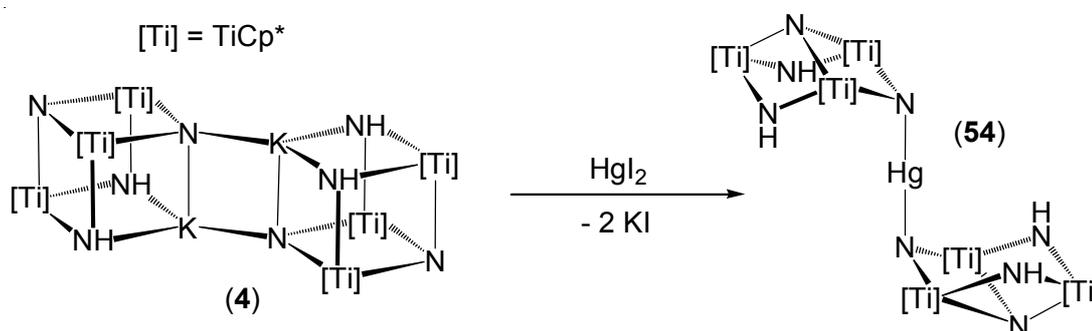


**Esquema 3.24.** Reacción de formación del complejo **53**.

\* Si la reacción se lleva a cabo en proporción 1:1 se observa, mediante RMN- $^1H$ , una mezcla de los complejos **51a** y **53**, junto con otro compuesto que, posteriormente, pudo identificarse como el derivado  $[Hg\{(\mu_3-N)(\mu-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**54**).

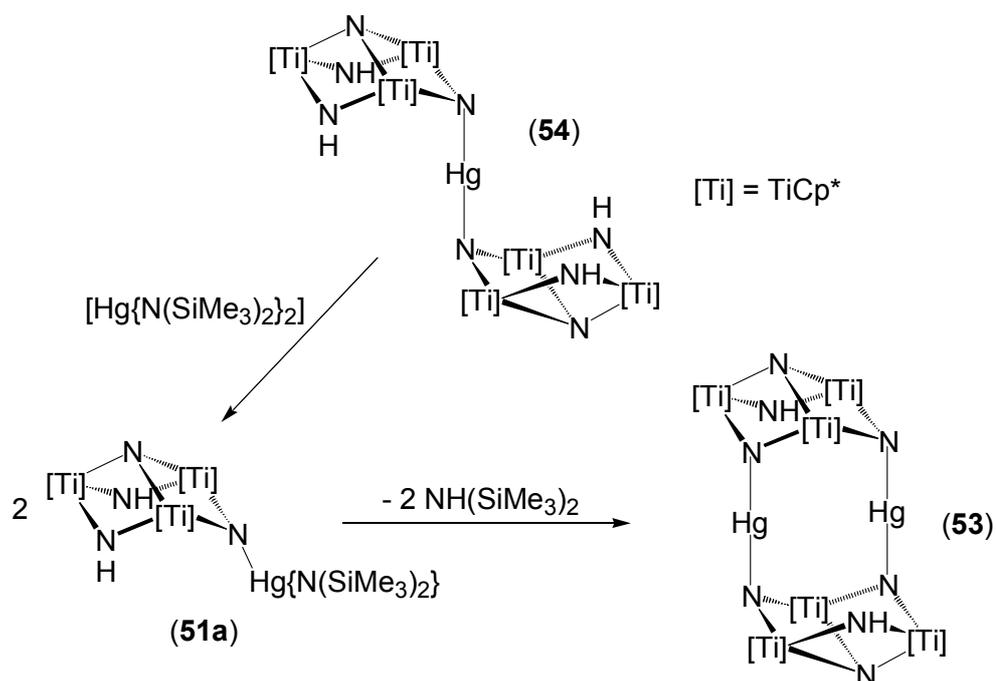
La obtención de esta singular especie puede explicarse fácilmente mediante la formación del compuesto  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**51a**) como intermedio (esquema 3.24) y su posterior evolución intermolecular con eliminación de  $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ .

Como el derivado **53** posee dos átomos de mercurio puente entre dos ligandos tridentados, también nos planteamos la posibilidad de que un solo átomo de mercurio fuera suficiente para conectar las dos unidades trinucleares de titanio, y lo conseguimos por tratamiento de  $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**4**) con diyoduro de mercurio en proporción 1:1 (esquema 3.25). El complejo  $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**54**) es un sólido naranja que se obtiene con un rendimiento del 89%. Este compuesto es soluble en benceno y tolueno, y parcialmente soluble en hexano. En disolución es estable incluso a temperaturas de  $\sim 90^\circ\text{C}$  durante varios días, y puede almacenarse durante largos periodos de tiempo si se mantiene en atmósfera inerte.



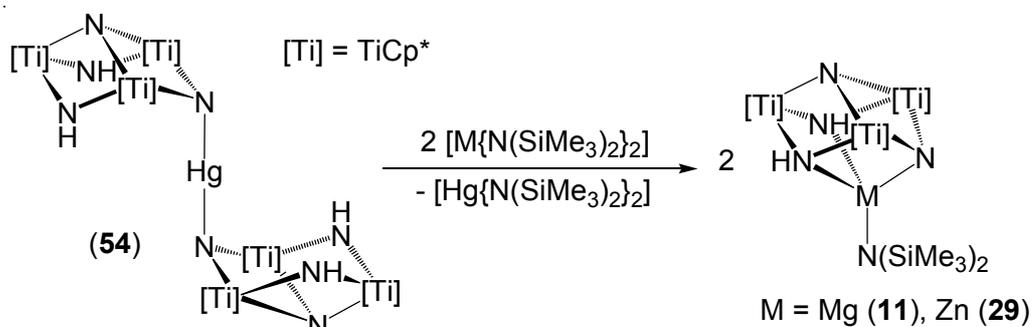
Esquema 3.25.

Por otra parte, el tratamiento del complejo **54** con  $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  origina el compuesto **51a**, a través de un proceso de intercambio de ligandos (esquema 3.26), que posteriormente evoluciona para dar el derivado  $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**53**) y amina.



Esquema 3.26.

El primer paso de la reacción anterior nos sugirió que tal vez podría emplearse el compuesto **54** para transferir el ligando preorganizado. Con el objetivo de evaluar dicha capacidad, se probaron las reacciones del derivado  $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**54**) con  $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  y  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  en benceno- $d_6$ , que originaron los complejos  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$   $\text{M} = \text{Mg}$  (**11**) y  $\text{Zn}$  (**29**) respectivamente (esquema 3.27), junto con la eliminación de  $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ . Este resultado indica que el compuesto **54** puede ser muy efectivo para incorporar el ligando tridentado en su forma monoaniónica a otros metales.



Esquema 3.27.

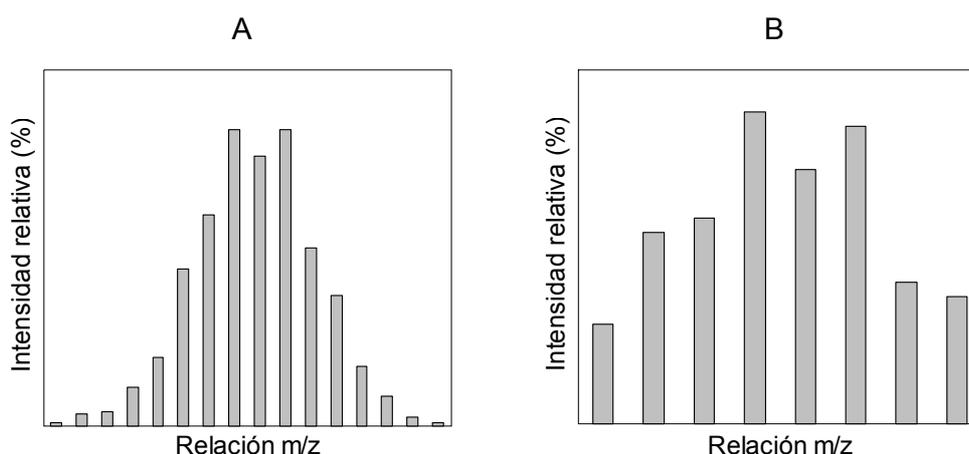
### 3.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados se ha realizado mediante el análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (*ver Capítulo 4. Parte experimental*), espectrometría de masas, espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y carbono-13 en disolución. Además las estructuras cristalinas de los complejos **49**, **50** y **53** han sido establecidas gracias a los datos de difracción de rayos-X de monocristal.

#### 3.5.1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la tabla 3.17 se muestran las asignaciones de los picos con mayor relación  $m/z$  de los espectros de masas (IE, 70 eV) de los derivados **45** - **49**. Para los compuestos **50** y **52** - **54** no se obtuvieron datos de espectrometría de masas debido a su falta de volatilidad.

Los patrones isotópicos experimentales correspondientes a los fragmentos con mayor valor de  $m/z$  son muy similares a los calculados teóricamente. Por ejemplo, en la figura 3.32 se muestran el patrón isotópico calculado\* (A) y el determinado experimentalmente (B) para el ion molecular del complejo **46**.



**Figura 3.32.** Patrones isotópicos calculado (A) y experimental (B) correspondientes al ion molecular de **46**.

\* Los patrones isotópicos teóricos se han calculado mediante el programa informático *Isotope* v. 1.6E, de Les Arnold.

Tabla 3.17. Datos de espectrometría de masas de los complejos **45** - **49**.

Compuesto	Asignación	m/z	Abundancia (%)
<b>45</b>	$[M - CdCl_2]^+$	608	6
	$[M - CdCl_2 - 2C_5Me_5]^+$	337	1
<b>46</b>	$[M]^+$	880	1
	$[M - CdN(SiMe_3)_2]^+$	607	3
	$[M - CdN(SiMe_3)_2 - C_5Me_5]^+$	472	1
<b>47</b>	$[M]^+$	807	4
	$[M - CdCH_2SiMe_3]^+$	607	22
	$[M - CdCH_2SiMe_3 - C_5Me_5]^+$	472	16
	$[M - CdCH_2SiMe_3 - 2C_5Me_5]^+$	337	10
<b>48</b>	$[M - CdC_5H_4(SiMe_3)]^+$	607	9
	$[M - CdC_5H_4(SiMe_3) - C_5Me_5]^+$	472	3
	$[M - CdC_5H_4(SiMe_3) - 2C_5Me_5]^+$	337	2
<b>49</b>	$[M]^+$	817	4
	$[M - CdCCSiMe_3]^+$	607	6
	$[M - CdCCSiMe_3 - C_5Me_5]^+$	472	10
	$[M - CdCCSiMe_3 - 2C_5Me_5]^+$	337	30

Las fragmentaciones que se indican en la tabla 3.17 presentan una abundancia relativa pequeña, y para tres de los azametalocubanos es posible observar el pico del ion molecular. El resto de valores m/z señalados corresponden a las pérdidas de unidades CdR y ligandos pentametilciclopentadienilo. Al contrario que sucedía con los azametalocubanos de titanio con zinc, en los espectros de masas de los complejos **45** - **49** no parece significativa la eliminación de los grupos R unidos a cadmio.

### 3.5.2. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

La asignación de las bandas de IR se ha realizado mediante la comparación con las que presentan el complejo **1**<sup>[16]</sup> y los reactivos de cadmio relacionados, CdR<sub>2</sub>. Todos los espectros de los compuestos de titanio y cadmio o mercurio que se van a comentar seguidamente presentan las bandas propias del ligando preorganizado que se han descrito con anterioridad (pág. 45).

En la tabla 3.18 se recogen los datos de infrarrojo más significativos para los derivados  $[X_2M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ , **45** y **52**, en la que se observa

que aparecen dos bandas para la vibración de tensión de los enlaces N-H,  $\nu(\text{N-H})$ , al igual que en el espectro del aducto con dicloruro de zinc **36**.

**Tabla 3.18.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $[\text{X}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**45** y **52**).<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
M = Cd, X = Cl 45	3341 m, 3234 m	2907 f, 2857 m, 1489 d, 1428 m, 1378 f, 1025 d	421 d	712 f, 695 f, 659 mf	1207 d, 1066 d, 764 m, 525 d
M = Hg, X = I 52	3354 d, 3323 d	2944 d, 2909 m, 2856 d, 1488 d, 1427 m, 1377 m, 1023 m	425 m	711 m, 690 m, 654 mf	1261 d, 1066 d, 865 d, 765 m, 748 m, 603 m, 549 d, 524 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Seguidamente la tabla 3.19 muestra las bandas de infrarrojo más significativas de los compuestos con cadmio **46** - **49**. Los patrones de sus espectros son similares a los encontrados para los azametalcubanos de titanio con zinc análogos estudiados en la Parte I de este capítulo, aunque se pueden observar algunas diferencias.

Por un lado, los registros de IR exhiben una única banda de vibración  $\nu(\text{N-H})$ , mientras que algunos metalocubanos de titanio con zinc presentaban dos absorciones para los grupos imido. Además los valores de número de onda para estos picos en las especies de cadmio se acercan más al encontrado en el ligando de partida ( $3352 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup>

Por otra parte también aparecen las bandas correspondientes a los fragmentos R unidos a cadmio. De los datos del derivado amido **46** destacan las bandas de absorción a  $1251$  y  $1240$  [ $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$ ],  $1011$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{SiN}_2)$ ] y  $830 \text{ cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{Si-CH}_3)$ ] del grupo disililamido.<sup>[138]</sup> Asimismo en el espectro del compuesto  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  se observan las bandas para la vibración de flexión  $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$ , en torno a  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , y para  $\gamma(\text{Si-CH}_3)$  a  $854$  y  $799 \text{ cm}^{-1}$ , además de una absorción a  $531 \text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse tentativamente a la vibración de tensión del enlace Cd-C,  $\nu(\text{Cd-C})$ .<sup>[164]</sup>

En el espectro de IR del complejo **48** se distingue a  $3064\text{ cm}^{-1}$  una banda que corresponde a la vibración  $\nu(\text{C-H})$  del ligando ciclopentadienilo,<sup>[114b]</sup> junto con otra absorción a  $1247\text{ cm}^{-1}$  propia del fragmento  $\text{SiMe}_3$ ,  $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$ .<sup>[141]</sup> Del mismo modo, de los picos señalados para  $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  destaca una banda débil a  $2061\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración de tensión del triple enlace,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , del grupo alquínico.<sup>[142]</sup>

**Tabla 3.19.** Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $[\text{RCd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**46 - 49**).<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	R	Otras
R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>46</b>	3349 d	2944 f, 2909 f, 2858 f, 1493 d, 1437 m, 1376 m	421 m	717 mf, 693 mf, 666 f, 615 f	1251 m, 1240 f, 1011 f, 879 f, 830 f	1179 d, 932 d, 779 m, 527 d, 442 d
R = CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> <b>47</b>	3358 d	2944 f, 2910 f, 2858 f, 1490 d, 1435 m, 1375 m, 1024 d	421 m	719 mf, 698 f, 662 f, 618 f	1252 d, 1240 m, 854 m, 799 m	1094 d, 1067 d, 924 m, 820 f, 531 d, 447 d
R = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <b>48</b>	3353 d	2946 m, 2909 f, 2856 m, 1440 d, 1430 m, 1375 f	423 m	720 mf, 698 mf, 661 mf, 616 f	3064 d, 1259 d, 1247 m, 1148 d, 884 m, 833 f, 792 m, 741 mf	1411 d, 1062 d, 1041 d, 1018 m, 952 d, 530 d
R = C≡CSiMe <sub>3</sub> <b>49</b>	3354 m	2954 f, 2909 f, 2859 f, 1491 d, 1430 m, 1376 m, 1025 d	423 m	719 mf, 695 mf, 668 mf, 616 f	2061 d, 1244 m, 840 f, 759 m	1067 d, 857 f, 531 d, 445 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

Por último la tabla 3.20 muestra las absorciones más representativas para los compuestos **50**, **53** y **54**. Los espectros de estas especies contienen una única banda de vibración  $\nu(\text{N-H})$  con un valor de número de onda muy cercano al del complejo **1** libre ( $3352\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup>

El espectro de IR del derivado  $[\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**50**) es análogo al que presentan los azaheterometalocubanos de titanio con los metales alcalinotérreos analizados previamente en el Capítulo 2.

Tabla 3.20. Datos de IR ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos **50**, **53** y **54**.<sup>a</sup>

Compuesto	N-H	Cp*	Ti-Cp*	Ti-N-Ti Ti-N-M	Otras
50	3357 d	2968 m, 2905 f, 2854 m, 1494 d, 1433 m, 1373 m, 1023 d	413 m	719 mf, 694 f, 658 m, 632 m, 618 f	1604 d ( <i>tolueno</i> ), 1261 d, 1079 d, 518 m, 464 d, 437 d
53	3353 d	2905 f, 2853 m, 1492 d, 1431 m, 1374 m, 1022 m	413 m	716 f, 673 mf, 651 mf, 625 f	1261 d, 1096 d, 1066 d, 865 d, 766 f, 592 d, 556 d, 536 d, 506 m
54	3354 d	2906 f, 2854 m, 1492 d, 1431 m, 1374 m, 1023 d	415 m	712 mf, 678 mf, 649 mf, 636 f, 624 f	1258 d, 1065 d, 798 f, 550 d, 526 m, 454 d

<sup>a</sup>Realizados en pastillas de KBr.

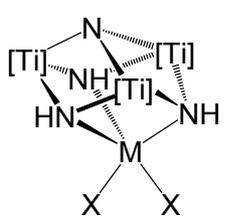
### 3.5.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

En la tabla 3.21 se recogen los datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente de los complejos **45** y **52** en cloroformo- $d_1$ . En los espectros se observa que, con respecto a  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**),<sup>[16]</sup> las señales correspondientes a los protones de los grupos imido aparecen a campo más intenso, mientras que en los registros de carbono-13 las resonancias para los carbonos *ipso* de los grupos Cp\* se desplazan a campo más débil. Además los valores de desplazamiento químico son análogos a los que presentan otros aductos de haluros metálicos con el sistema trinuclear **1**,<sup>[77]</sup> incluidos los que se describen en esta Memoria (**26**, **27** y **36**). Esta similitud, junto con la equivalencia de los ligandos amido y pentametilciclopentadienilo, nos lleva a proponer también un comportamiento fluxional en disolución que consistiría en el intercambio rápido entre los entornos geométricos de bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada para el átomo del Grupo 12 (pág. 119, esquema 3.14).

Por otro lado, se puede descartar el proceso dinámico en el que el metaloligando **1** actúe como didentado, semejante al que se describía para la especie  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (pág. 120, esquema 3.15), ya que la

rigidez del complejo **1** y el mayor tamaño de cadmio y mercurio lo hacen poco factible.

**Tabla 3.21.** Datos de RMN de los complejos **45** y **52** en cloroformo- $d_1$  a 20 °C.<sup>a</sup>

$[X_2M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ 			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
M = Cd, X = Cl 45	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	11.91 (sa, 3H) 2.09 (s, 45H)	12.2 121.6
M = Hg, X = I 52	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	11.98 (sa, 3H) 2.08 (s, 45H)	12.2 121.1

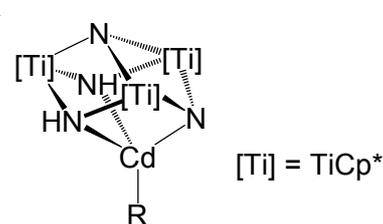
<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ).

A continuación, la tabla 3.22 muestra los datos de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} para el resto de azametallocubanos de titanio con cadmio sintetizados en este trabajo, salvo el derivado [Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)<sub>2</sub>] (**50**). Este resultó insoluble en los disolventes de uso habitual (benceno- $d_6$ , cloroformo- $d_1$ , piridina- $d_5$ ), de la misma forma que los demás azametallocubanos de vértice común presentados en la Memoria.

Los datos espectroscópicos de los compuestos **46** - **49** están de acuerdo con una simetría molecular C<sub>s</sub> en disolución y ponen de manifiesto las mismas variaciones en las señales, con respecto al ligando de partida, que se han observado en los derivados análogos de zinc descritos en este capítulo.

Por otra parte, en los espectros se distinguen las resonancias propias de los grupos R unidos a cadmio,<sup>[165]</sup> que no difieren significativamente de las encontradas para los complejos de zinc **29**, **30**, **34** y **40** respectivamente.

**Tabla 3.22.** Datos de RMN de los complejos **46** - **49** en benceno- $d_6$  a 20 °C.<sup>a</sup>

$[\text{RCd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$			
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>46</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.72 (sa, 2H) 2.07 (s, 30H), 1.89 (s, 15H) 0.29 (s, 18H)	12.1, 12.0 119.3, 118.1 6.7
R = CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> <b>47</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	11.14 (sa, 2H) 2.10 (s, 30H), 1.89 (s, 15H) 0.20 (s, 9H) -0.36 (s, 2H)	12.0, 11.9 118.5, 117.4 3.3 -11.6
R = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <b>48</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> SiMe <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	10.30 (sa, 2H) 2.06 (s, 30H), 1.85 (s, 15H) 0.20 (s, 9H) 6.94 (m, 2H), 6.74 (m, 2H)	12.0, 11.8 119.2, 117.9 0.7 124.8, 121.1, 79.5
R = C≡CSiMe <sub>3</sub> <b>49</b>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C≡CSiMe <sub>3</sub> C≡CSiMe <sub>3</sub> C≡CSiMe <sub>3</sub>	10.80 (sa, 2H) 2.00 (s, 30H), 1.81 (s, 15H) 0.24 (s, 9H)	11.8, 11.7 119.2, 118.1 117.6 122.2 0.9

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ).

Debido a la similitud entre los espectros de RMN de  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\}\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**48**) y el complejo de zinc **34** se puede proponer una disposición  $\eta^1(\sigma)$  para el enlace entre el átomo de cadmio y el ligando trimetilsililciclopentadienilo, como se señala en la figura 3.33. De hecho existen algunos antecedentes bibliográficos en los que un grupo ciclopentadienilo aparece coordinado a cadmio por uno de los carbonos del anillo.<sup>[114b,162,166]</sup>

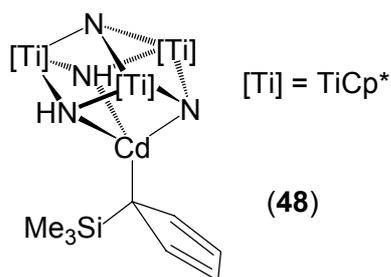


Figura 3.33. Disposición estructural propuesta para 48.

Para finalizar, en la tabla 3.23 se indican los datos espectroscópicos de los complejos **51a**, **51b**, **53** y **54** obtenidos a temperatura ambiente.

Tabla 3.23. Datos de RMN de los complejos **51a**, **51b**, **53** y **54** a 20 °C.<sup>a</sup>

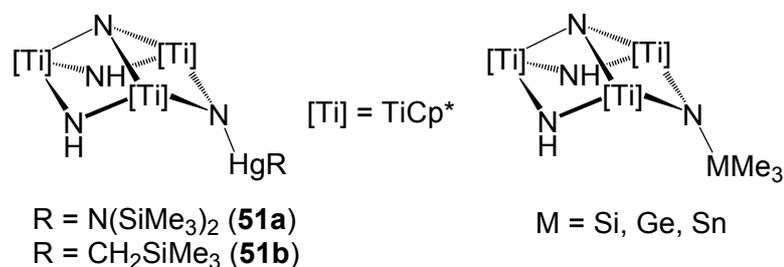
Compuesto	Asignación	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
51a <sup>b</sup>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.87 (sa, 2H) 2.08 (s, 30H), 1.94 (s, 15H) 0.20 (s, 9H)	12.2, 11.8 117.8, 117.4 5.4
51b <sup>b</sup>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	13.86 (sa, 2H) 2.12 (s, 30H), 1.97 (s, 15H) 0.24 (s, 2H) 0.04 (s, 9H)	12.2, 11.9 117.4, 116.9 14.3 1.9
53 <sup>c</sup>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	14.12 (sa, 2H) 2.02 (s, 60H), 1.90 (s, 30H)	12.3, 12.1 117.7, 117.2
54 <sup>b</sup>	NH C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	13.96 (sa, 4H) 2.08 (s, 60H), 1.99 (s, 30H)	12.3, 11.9 117.2, 117.1

<sup>a</sup>Desplazamiento químico ( $\delta$ ). <sup>b</sup>En benceno-d<sub>6</sub>. <sup>c</sup>En cloroformo-d<sub>1</sub>.

Los espectros de RMN para las especies **51a** y **51b** están en consonancia con una geometría C<sub>s</sub> en disolución. A diferencia del resto de azametallocubanos que se incluyen en la Memoria, en los registros de protón las resonancias correspondientes a los grupos imido se desplazan a campo más débil que en el complejo **1** ( $\delta = 13.80$ ).<sup>[16]</sup> Sin embargo, los valores de desplazamiento químico de las señales para los carbonos *ipso* de los ligandos

pentametilciclopentadienilo apenas sufren variación con respecto a **1** ( $\delta = 117.3$ ).<sup>[16]</sup>

En relación con estos complejos, nuestro grupo de investigación ha estudiado la incorporación de elementos del Grupo 14 al ligando preorganizado **1** y ha sintetizado las especies con estructura abierta de cubo incompleto  $[\text{Me}_3\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ).<sup>[80,167]</sup> Los datos de RMN que presentan estas combinaciones siguen las mismas tendencias observadas en los espectros de los complejos de mercurio que acabamos de comentar, por lo que se puede afirmar que los derivados **51a** y **51b** poseen una disposición estructural análoga (figura 3.34).

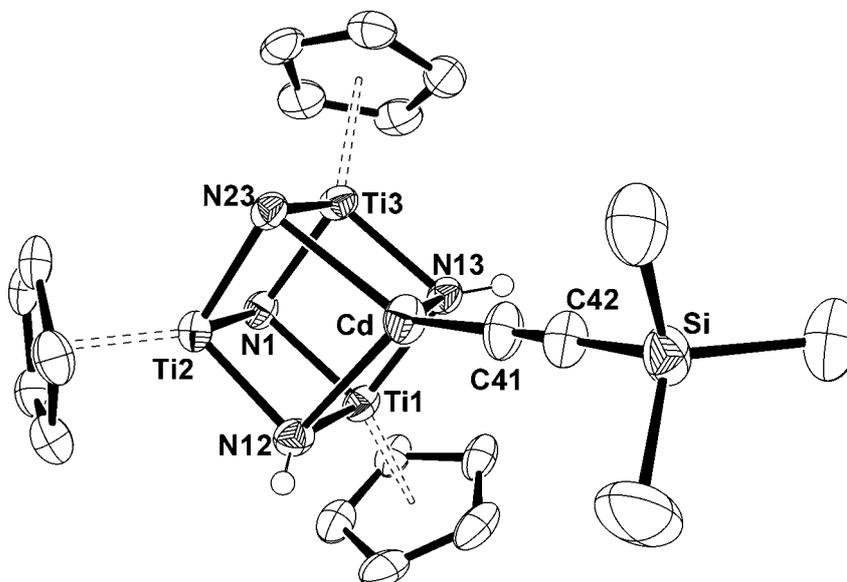


**Figura 3.34.** Complejos con disposición estructural de cubo incompleto.

Por otro lado, los espectros de RMN de los compuestos **53** y **54** son coherentes con una simetría molecular  $\text{C}_{2h}$  en disolución con estructuras abiertas de cubo incompleto como la que se ha podido determinar mediante difracción de rayos-X para **53** (figura 3.35). Al igual que en los derivados **51a** y **51b**, si tomamos el complejo **1** como referencia, las resonancias correspondientes a los grupos imido aparecen desplazadas a campo más bajo y los valores de las señales que se asignan a los carbonos *ipso* de los ligandos  $\text{Cp}^*$  no varían significativamente.



tres ligandos orgánicos Cp\* y un grupo alquinilo. Si se compara el core metalocubano con el núcleo [Ti<sub>3</sub>ZnN<sub>4</sub>] que presentaban las estructuras de **29**, **34** y **42**, se puede observar una mayor distorsión del cubo [CdTi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>] en la dirección del vértice ocupado por el átomo de cadmio.



**Figura 3.36.** Vista simplificada de la estructura cristalina del complejo **49**.

En la tabla 3.24 se recogen los datos más significativos de distancias y ángulos de la estructura de **49**. El entorno del átomo de cadmio es tetraédrico distorsionado con ángulos que oscilan entre 79 y 134°. Los ángulos N-Cd-N [media: 79.4(1)°] presentan un valor menor que los encontrados en derivados tris(pirazolil)borato de cadmio (82 - 96°),<sup>[127,168]</sup> e inferior también a los ángulos N-Zn-N hallados en las estructuras cristalinas de los azaheterometalocubanos de titanio con zinc (84 - 89°).

Por otra parte, las distancias Cd-N [media: 2.369(3) Å] son ligeramente superiores a las de los compuestos tris(pirazolil)borato citados anteriormente, que se hallan entre 2.22 y 2.35 Å.<sup>[168]</sup> Como era de esperar, las distancias Cd-N son mayores que las distancias de enlace Zn-N de los metalocubanos **29** [media: 2.172(2) Å] y **34** [media: 2.140(8) Å], lo que está de acuerdo con el aumento del tamaño del metal al descender en el grupo.

Tabla 3.24. Parámetros estructurales del complejo **49**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Cd-N12	2.378(3)	Cd-N13	2.365(3)
Cd-N23	2.363(3)	Cd-C41	2.104(4)
C41-C42	1.206(6)	C42-Si	1.856(4)
Ti-N	1.951(3)*	Ti...Ti	2.835(1)*
Ti...Cd	3.051(1)*		
N12-Cd-N13	79.3(1)	N12-Cd-N23	79.4(1)
N13-Cd-N23	79.5(1)	N12-Cd-C41	131.1(2)
N13-Cd-C41	132.6(1)	N23-Cd-C41	133.7(1)
Cd-C41-C42	179.5(4)	C41-C42-Si	178.2(4)
Ti-N-Cd	89.2(1)*	Ti-N-Ti	93.3(1)*
N1-Ti-N	86.6(1)*	N-Ti-N	101.4(1)*

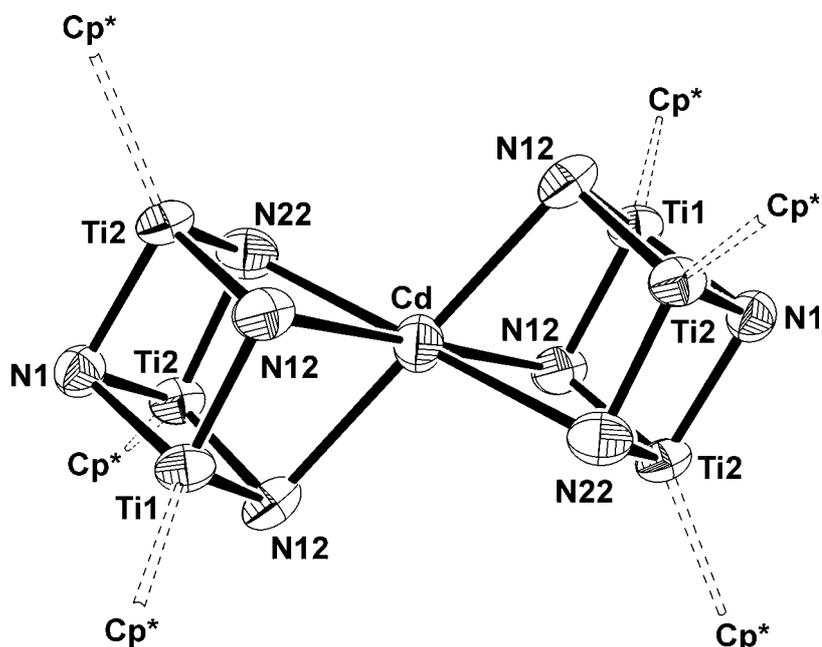
\*Valores medios.

Si nos fijamos en el valor de la distancia de enlace Cd-C41 [2.104(4) Å], encontramos que es próximo al de los complejos de cadmio con el grupo alquinilo [Cd(C≡CPh)<sub>2</sub>(tmeda)] [2.14 Å],<sup>[169]</sup> y [Cd(C≡CSiMe<sub>3</sub>)(NPET<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [2.13 Å].<sup>[165]</sup> Además la distancia C41-C42 [1.206(6) Å] y los ángulos que contienen el triple enlace [179.5(4) y 178.2(4)°] se hallan en el rango habitual para grupos alquinilo unidos a un metal.<sup>[142b]</sup>

Por último, los parámetros estructurales del metaloligando **1** sufren poca variación con la coordinación al átomo de cadmio, como ocurre en la mayoría de las estructuras descritas en la Memoria.

### 3.5.4.B. Estudio del complejo [Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}<sub>2</sub>] (**50**)

En la figura 3.37 se representa la estructura cristalina de la especie **50**, que está constituida por un núcleo [CdTi<sub>6</sub>N<sub>3</sub>] en forma de doble cubo con un vértice común ocupado por el átomo de cadmio. A su vez la unidad dicubana está rodeada por ligandos pentametilciclopentadienilo, que se disponen de forma alternada para disminuir la congestión estérica alrededor del metal.



**Figura 3.37.** Vista simplificada de la estructura cristalina del complejo **50**.

La estructura presenta un centro de inversión localizado en el átomo de cadmio, y un plano definido por los átomos N1, N22, Ti1 y Cd. La geometría de este azametaldicubano es semejante a la descrita en el capítulo anterior para los compuestos **15** y **19 - 21** (pág. 66).

Los parámetros estructurales más característicos del complejo **50** se recogen en la tabla 3.25. El átomo de cadmio adopta un entorno de antiprisma trigonal. El valor del ángulo N-Cd-N dentro de cada cubo [media:  $74.1(2)^\circ$ ] es inferior al que se halla en el compuesto **49** [media:  $79.4(1)^\circ$ ], donde el cadmio se encuentra tetracoordinado, e inferior también a los valores encontrados en los derivados bis{tris(pirazolil)borato} de cadmio [intervalo:  $78 - 86^\circ$ ],<sup>[125,170]</sup> con entorno similar a **50**. Sin embargo los ángulos N-Cd-N de posiciones *cis* entre cubos [media:  $105.9(2)^\circ$ ] son similares a los existentes en los complejos tris(pirazolil)borato análogos [intervalo:  $85 - 110^\circ$ ].<sup>[125,170]</sup>

Por otro lado, las distancias Cd-N [media: 2.497(5) Å] son superiores a las determinadas para los análogos bis{tris(pirazolil)borato},<sup>[125,170]</sup> y a las del complejo **49** [media: 2.369(3) Å], en el que el átomo de cadmio tiene menor índice de coordinación. Además las diferencias en las distancias Cd-N y los ángulos N-Cd-N existentes entre el metalodicubano **50** y los derivados tris(pirazolil)borato pueden relacionarse con la congestión estérica que se produce entre los grupos Cp\* de los dos cubos, lo que provoca un alejamiento de los mismos.

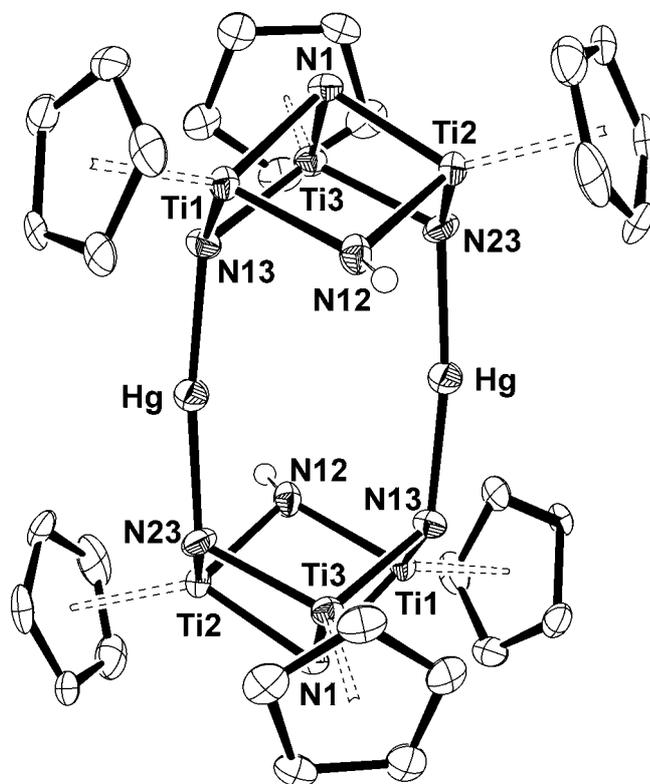
**Tabla 3.25.** Parámetros estructurales del complejo **50**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Cd-N12	2.498(4)	Cd-N22	2.496(6)
Ti-N	1.951(4)*	Ti...Cd	3.202(1)*
Ti...Ti	2.837(1)*		
Ti-N-Ti	93.3(2)*	N-Ti-N1	86.5(2)*
N-Cd-N(en el cubo)	74.1(2)*	N-Ti-N	101.6(2)*
N-Cd-N(cis-entre cubos)	105.9(2)*	Ti-N-Cd	91.4(2)*

\*Valores medios.

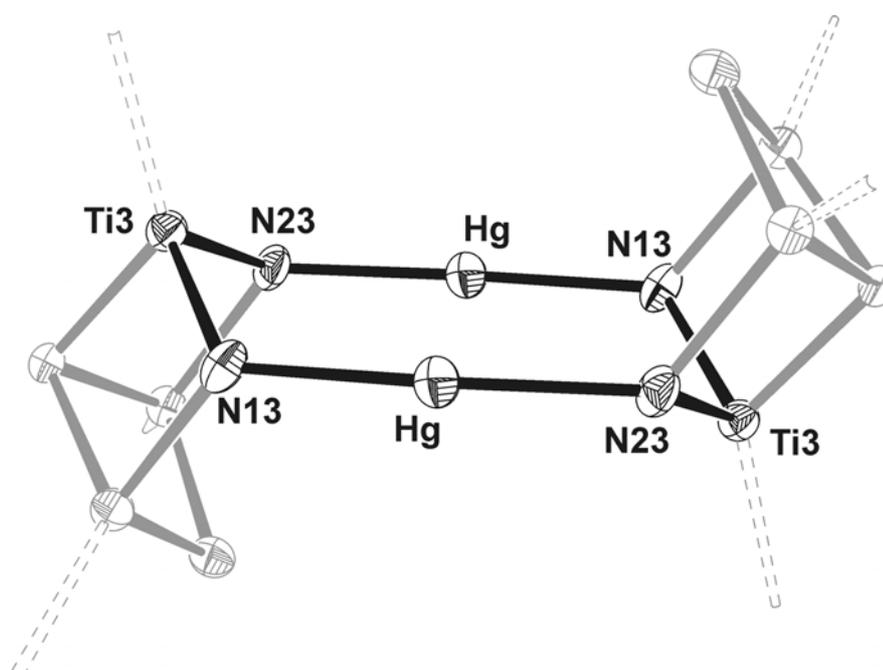
### 3.5.4.C. Estudio del complejo $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**53**)

La figura 3.38 representa la estructura del complejo **53**, en la que se observan dos unidades  $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$  conectadas a través de dos átomos de mercurio. Los fragmentos  $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$  presentan en su periferia tres ligandos Cp\* con una disposición alternada para minimizar las repulsiones estéricas. La estructura cristalina posee un centro de inversión situado en el punto medio del segmento que une los dos átomos de mercurio.



**Figura 3.38.** Vista simplificada de la estructura cristalina del complejo **53**.

Además la geometría de este compuesto permite distinguir, como se resalta en la figura 3.39, un ciclo  $[\text{Hg}_2\text{Ti}_2\text{N}_4]$  de ocho eslabones con una disposición que recuerda a la conformación en *silla* del ciclohexano. Siguiendo la terminología empleada con el ciclohexano, la disposición en forma de *bote* para el ciclo  $[\text{Hg}_2\text{Ti}_2\text{N}_4]$  daría lugar a una situación en la que los ligandos pentametilciclopentadienilo ocuparían posiciones eclipsadas, lo que originaría un mayor impedimento estérico en la estructura. Por otro lado, los átomos de nitrógeno que intervienen en el ciclo actúan como puente a tres metales: dos átomos de titanio y uno de mercurio.



**Figura 3.39.** Esqueleto del compuesto **53** en el que se resalta el ciclo [Hg<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>N<sub>4</sub>].

Las distancias y ángulos más significativos se recogen en la tabla 3.26. Los átomos de mercurio presentan un entorno lineal, con un ángulo de 172.8(2)°, que es un valor habitual en derivados amido dicoordinados de mercurio(II) [intervalo: 172 - 180°].<sup>[153]</sup> De la misma forma, las distancias Hg-N [media: 2.040(5)Å] son muy próximas a las observadas en otros complejos de mercurio(II) lineales [intervalo: 2.02 - 2.08 Å].<sup>[153,171]</sup>

Por otra parte, los parámetros correspondientes al metaloligando no presentan variaciones significativas con respecto al complejo **1** libre,<sup>[19]</sup> lo que pone de manifiesto una vez más su rigidez estructural.

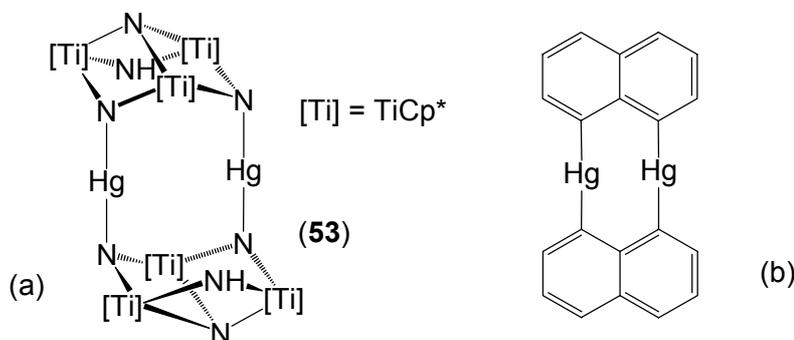
Finalmente, la distancia Hg...Hg [3.335(1) Å] es menor que la suma de los radios de van der Waals de los centros metálicos [3.46 Å],<sup>[172]</sup> por lo que podríamos pensar en la existencia de cierta interacción metalofílica<sup>[173]</sup> entre los átomos de mercurio.<sup>[174]</sup>

**Tabla 3.26.** Parámetros estructurales del complejo **53**.

Selección de distancias (Å) y ángulos (°)			
Hg-N13	2.041(5)	Hg-N23	2.038(5)
Ti1-N13	1.937(6)	Ti1-N12	1.934(5)
Ti2-N23	1.933(6)	Ti2-N12	1.928(5)
Ti3-N13	1.924(5)	Ti3-N23	1.942(5)
Ti-N1	1.939(5)*	Ti...Ti	2.824(2)*
Hg...Hg	3.335(1)		
N13-Hg-N23	172.8(2)	Hg-N13-Ti1	126.5(3)
Hg-N13-Ti3	120.4(3)	Hg-N23-Ti2	125.6(3)
Hg-N23-Ti3	114.7(3)	Ti1-N13-Ti3	93.5(2)
Ti2-N23-Ti3	93.5(2)	Ti1-N12-Ti2	94.5(2)
N12-Ti2-N23	107.0(2)	N13-Ti3-N23	105.7(2)
N12-Ti1-N13	106.9(2)	N1-Ti-N	86.0(2)*
Ti-N1-Ti	93.5(2)*		

\*Valores medios.

Sin embargo, los estudios teóricos realizados por Pyykkö y colaboradores<sup>[175]</sup> indican que cuando dos fragmentos L-Hg(II)-L se sitúan de forma paralela no existe interacción metal-metal, como en el complejo  $[\text{Hg}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2]$  (figura 3.40b) donde la distancia Hg...Hg es de tan solo 2.80 Å.<sup>[176]</sup> En nuestro derivado  $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  también la disposición de las unidades N-Hg-N es paralela, por lo que descartamos la existencia de interacción metalofílica entre los átomos de mercurio.

**Figura 3.40.** Estructuras de los complejos (a) **53** y (b)  $[\text{Hg}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2]$ .





## 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 O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ≤ 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 una caja seca (MBraun, modelo MB 150-GII) con contenidos de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferiores a 1 ppm.<sup>[177]</sup>

Los disolventes orgánicos empleados en las preparaciones fueron suministrados por SDS 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.<sup>[177,178]</sup>

**Tabla 4.1.** Disolventes y agentes desecantes empleados.

Disolvente	Desecante
tolueno	Na
hexano	Na/K
tetrahidrofurano (THF)	Na/benzofenona
diclorometano	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
piridina	CaH <sub>2</sub>

## 4.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS

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

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en los microanalizadores Heraeus CHN-O-Rapid y Leco CHNS-932. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte en el interior de una caja seca, pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño de dimensiones 7x3 mm o 5x3 mm que se sellan por presión después de la pesada.

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los complejos con mercurio fueron realizados en el microanalizador Fisons CHNS-O-EA 1108, de la Unidad de Análisis Elemental de la Universidad de Santiago

de Compostela. Debido a la alta inestabilidad de estos compuestos, se prepararon las muestras de la misma forma descrita anteriormente, pero tras cerrar las cápsulas con el producto dentro de una caja seca y pesarlas bajo atmósfera ordinaria, se introdujeron en ampollas, previamente purgadas y rellenas con argón, y se sellaron a la llama para su envío.

Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen en la descripción de las correspondientes preparaciones.

#### 4.2.2. Espectrometría de masas (EM)

Los espectros de masas se realizaron en un 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.

#### 4.2.3. Espectrofotometría infrarroja (IR)

Los espectros de IR se han obtenido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-FT Spectrum 2000, registrando la zona comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon en caja seca utilizando como soporte pastillas de KBr.

#### 4.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN se han registrado en los espectrómetros de Varian modelos Unity-300 y Mercury-300 (300 MHz para  $^1\text{H}$  y 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ ). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm respecto al TMS, tomando como referencia interna los disolventes deuterados para los espectros de  $^{13}\text{C}$  o el resto no deuterado de los mismos para los espectros de  $^1\text{H}$ : *benceno- $d_6$*  > 99.6% D,  $\delta_{\text{H}} = 7.15$ ,  $\delta_{\text{C}} = 128.0$ ; *cloroformo- $d_1$*  > 99.8% D,  $\delta_{\text{H}} = 7.24$ ,  $\delta_{\text{C}} = 77.0$ ; *piridina- $d_5$*  > 99.50% D,  $\delta_{\text{H}} = 7.19, 7.55, 8.71$ ,  $\delta_{\text{C}} = 123.5, 135.5, 149.9$  y *tolueno- $d_8$*  > 99.5% D,  $\delta_{\text{H}} = 2.03, 6.98, 7.00, 7.09$ ,  $\delta_{\text{C}} = 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5$ .

Los disolventes deuterados empleados fueron: *benceno- $d_6$* , suministrado por la empresa SDS en envases de 100 mL, y destilado sobre aleación Na/K;

*cloroformo-d<sub>1</sub>*, suministrado por la empresa SDS en envases de 100 mL, destilado y previamente secado con CaH<sub>2</sub>; *piridina-d<sub>5</sub>*, suministrado por SDS en ampollas de 10 mL, destilado y previamente secado con CaH<sub>2</sub>; y *tolueno-d<sub>8</sub>*, suministrado por SDS en ampollas de 10 mL, y destilado sobre aleación Na/K. Todos los disolventes se mantuvieron y utilizaron bajo atmósfera inerte.

#### 4.2.5. Análisis termogravimétrico

El estudio de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico fue realizado por la Dra. Rosa María Rojas, del Instituto de Ciencia de los Materiales del CSIC (Canto Blanco, Madrid). Las muestras (15-25 mg de sólido cristalino) se depositaron en una cápsula de platino, se introdujeron en una termobalanza SEIKO 320-U (ATD/TG simultáneo, referencia inerte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bajo atmósfera inerte, con un caudal de 200 mL/min de N<sub>2</sub> y se sometieron a una rampa de calentamiento de 10 °C/min, hasta una temperatura de 1000 °C.

#### 4.2.6. Difracción de rayos-X

Los datos de difracción de rayos-X para la determinación de las estructuras moleculares de **2**, **3**, **9**, **10**, **11**, **15**, **19** y **21** se tomaron a temperatura ambiente mediante el empleo de monocristales montados en capilares y sellados bajo argón debido a la inestabilidad de los compuestos en atmósfera ordinaria. El difractómetro utilizado fue un Enraf-Nonius CAD-4. (Tablas 4.2 y 4.3)

En el caso de las estructuras cristalinas de **8**, **20**, **24**, **28**, **29**, **34**, **36b**, **42**, **49**, **50** y **53**, los datos para el estudio de difracción de rayos-X se tomaron a 100K en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD. Las muestras se extrajeron directamente del correspondiente Schlenk recubiertas por una capa de un perfluoropoliéter viscoso (Fomblin<sup>®</sup>Y); con ayuda de un microscopio se seleccionó un monocristal adecuado y, pegado a una fibra de vidrio, se dispuso inmediatamente en el difractómetro bajo una corriente de N<sub>2</sub> a baja temperatura. (Tablas 4.4 y 4.5)

La resolución de todas las estructuras cristalinas fue realizada por el Dr. Avelino Martín en la Universidad de Alcalá.

**Tabla 4.2.** Datos cristalográficos de los complejos **2**, **3**, **9** y **10**.

Compuesto	<b>2</b> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Fórmula empírica	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>95</sub> N <sub>8</sub> RbTi <sub>6</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>95</sub> CsN <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>
M	1412.82	1230.40	1301.14	1348.58
Simetría	Ortorrómbico	Triclínico	Trigonal	Trigonal
Grupo espacial	<i>Pnnm</i>	P-1	R-3	R-3
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3793.1(4)	1671(1)	4801(3)	4932(2)
a (Å)	15.027(1)	11.306(8)	18.767(6)	18.799(5)
α (°)	90	106.42(4)	90	90
b (Å)	15.444(1)	11.384(4)	18.767(6)	18.799(5)
β (°)	90	94.54(3)	90	90
c (Å)	16.344(1)	15.188(4)	15.741(8)	16.115(5)
γ (°)	90	113.96(4)	120	120
Z	2	1	3	3
Dcalc. (g·cm <sup>-3</sup> )	1.223	1.253	1.350	1.362
F(000)	1464	664	2040	2094
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.645	0.736	1.510	1.280
Reflexiones únicas	2892	4050	1493	1529
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	1551	3424	1250	1202
R1	0.069	0.050	0.038	0.046
wR2	0.190	0.137	0.092	0.116
GOF	0.999	1.028	1.082	1.080

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de los complejos 11, 15, 19 y 21.

Compuesto	11	15·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	19·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	21·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Fórmula empírica	C <sub>36</sub> H <sub>65</sub> MgN <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> MgN <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> CaN <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> BaN <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>
M	792.02	1423.25	1439.02	1536.27
Simetría	Triclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P-1	<i>Pn</i> nm	<i>Pn</i> nm	<i>Pn</i> nm
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2232.1(6)	3738(2)	3765(1)	3890.6(6)
a (Å)	11.738(2)	14.533(2)	15.324(3)	15.090(2)
α (°)	84.82(2)	90	90	90
b (Å)	11.936(2)	15.471(6)	14.731(3)	15.357(1)
β (°)	74.53(1)	90	90	90
c (Å)	18.018(3)	16.626(8)	16.680(3)	16.789(1)
γ (°)	66.57(1)	90	90	90
Z	2	2	2	2
Dcalc. (g·cm <sup>-3</sup> )	1.179	1.265	1.269	1.312
F(000)	844	1508	1524	1596
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.620	0.663	0.718	1.125
Reflexiones únicas	6201	3395	3430	3198
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	3466	1539	1286	1594
R1	0.070	0.098	0.105	0.082
wR2	0.177	0.257	0.269	0.206
GOF	0.955	0.981	1.013	1.022

**Tabla 4.4.** Datos cristalográficos de los complejos **8**, **20**, **24**, **28**, **29** y **34**.

Compuesto	<b>8</b>	<b>20</b> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>24</b> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>28</b> ·2.5C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<b>29</b>	<b>34</b> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Fórmula empírica	C <sub>60</sub> H <sub>95</sub> KN <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> N <sub>8</sub> SrTi <sub>6</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>134</sub> Ca <sub>2</sub> N <sub>10</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>154</sub> Mg <sub>2</sub> N <sub>11</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>65</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> Zn	C <sub>45</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> SiTi <sub>3</sub> Zn
M	1254.77	1486.56	1747.50	1798.16	833.13	899.13
Simetría	Trigonal	Ortorrómico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo especial	R-3	<i>Pnmm</i>	P-1	<i>C2/c</i>	P-1	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4597.5(7)	3700(1)	4285.3(13)	19686(7)	2205.6(9)	4609.2(9)
a (Å)	18.523(2)	14.590(3)	11.794(3)	42.934(8)	11.645(3)	18.903(2)
α (°)	90	90	81.03(1)	90	81.76(2)	90
b (Å)	18.523(2)	16.724(3)	14.532(1)	20.209(4)	11.906(3)	11.069(2)
β (°)	90	90	87.91(2)	127.48(1)	87.73(2)	101.875(7)
c (Å)	15.474(2)	15.165(3)	27.051(5)	28.592(6)	17.621(4)	22.510(2)
γ (°)	120	90	69.379(9)	90	65.84(2)	90
Z	3	2	2	8	2	4
Dcalc. (g·cm <sup>-3</sup> )	1.360	1.334	1.354	1.214	1.255	1.300
F(000)	1986	1560	1856	7704	880	1904
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.856	1.375	0.704	0.524	1.144	1.075
Reflexiones únicas	2322	4345	19499	22091	9997	4239
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	1901	3496	11063	12024	7640	3091
R1	0.044	0.106	0.061	0.067	0.047	0.068
wR2	0.105	0.252	0.148	0.168	0.127	0.170
GOF	1.047	1.103	0.961	0.968	1.065	1.041

Tabla 4.5. Datos cristalográficos de los complejos **36b**, **42**, **49**, **50** y **53**.

Compuesto	<b>36b</b> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>42</b> ·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<b>49</b>	<b>50</b> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>53</b>
Fórmula empírica	C <sub>31</sub> H <sub>53</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub> Zn	C <sub>46</sub> H <sub>80</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> Zn	C <sub>35</sub> H <sub>56</sub> CdN <sub>4</sub> SiTi <sub>3</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> CdN <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>92</sub> Hg <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ti <sub>6</sub>
M	846.62	954.35	816.95	1511.35	1613.82
Simetría	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo especial	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	P-1	Pnmm	P2 <sub>1</sub> /n
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3904.7(8)	10430(2)	2019.0(5)	3816.7(13)	3182.4(9)
a (Å)	11.595(2)	35.683(7)	11.5210(9)	14.727(3)	10.977(2)
α (°)	90	90	91.60(1)	90	90
b (Å)	23.461(2)	13.885(1)	12.134(2)	15.504(3)	20.139(3)
β (°)	100.70(1)	110.93(1)	108.672(7)	90	104.01(2)
c (Å)	14.608(2)	22.538(2)	15.259(3)	16.716(3)	14.837(2)
γ (°)	90	90	91.28(1)	90	90
Z	4	8	2	2	2
Dcalc. (g·cm <sup>-3</sup> )	1.440	1.216	1.344	1.315	1.684
F(000)	1752	3664	844	1580	1600
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.500	0.969	1.148	0.913	5.560
Reflexiones únicas	6817	11933	9134	4533	7307
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	4213	7227	6328	2997	4781
R1	0.062	0.058	0.046	0.071	0.046
wR2	0.120	0.162	0.120	0.206	0.093
GOF	1.016	1.052	1.478	1.045	1.013

### 4.3. ESTUDIOS TEÓRICOS

Los estudios teóricos que se han mencionado a lo largo de la Memoria han sido realizados por el Prof. J.-M. Poblet y el Dr. J. Carbó en el Departament de Química Física i Inorgànica e Institut d'Estudis Avançats de la Universidad de Rovira i Virgili. Para ello han empleado cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el programa ADF.<sup>[179]</sup>

### 4.4. PRODUCTOS DE PARTIDA

El producto inicial  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) se prepara por reacción de amonólisis del complejo  $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$ .<sup>[16,19]</sup>

En las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 se recogen los reactivos utilizados y la firma comercial que los suministra, así como 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.

El material de color topacio empleado en algunas de las preparaciones cubre longitudes de onda entre 300 y 800 nm.

**Tabla 4.6.** Reactivos de los Grupos 1 y 2.<sup>a</sup>

Reactivo	Referencia	Reactivo	Referencia
$[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	Aldrich	$[\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$	180
$[\text{LiCp}]$	181	$[\text{LiCp}']$	182
$[\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)]$	183	$[\text{Li}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$	184
$[\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	Aldrich	$[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	Aldrich
$[\text{Rb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	46a	$[\text{Cs}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	46a
$[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{thf})_2]$	185	$[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$	185
$[\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$	86b	$[\text{MgCp}_2]$	186
$[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$	86b	$[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$	86b
$[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$	86b		

<sup>a</sup>Sólidos blancos.

Tabla 4.7. Reactivos del Grupo 12.

Reactivo	Referencia	Observaciones
[ZnMe <sub>2</sub> ]	Aldrich	2.0 M en tolueno
[Zn(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	139b	Líquido incoloro
[Zn(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	185	Líquido incoloro
[Zn{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	138	Líquido incoloro destilado
[Zn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	130	Sólido blanco
[Zn{C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	131	Sólido blanco
ZnCl <sub>2</sub>	Strem	97%
[ZnCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	134	Sólido blanco
[Zn(C≡CPh) <sub>2</sub> ]	137	Sólido blanco
CdCl <sub>2</sub>	Aldrich	99.9%
[Hg(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	187	Líquido incoloro
[HgPh <sub>2</sub> ]	Fluka	Sólido blanco
[Hg{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	138	Líquido incoloro
[Hg(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]	163	Líquido incoloro
[Hg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	130a	Sólido amarillo fotosensible
HgCl <sub>2</sub>	Panreac	99%, sublimado
HgI <sub>2</sub>	Aldrich	99.999%

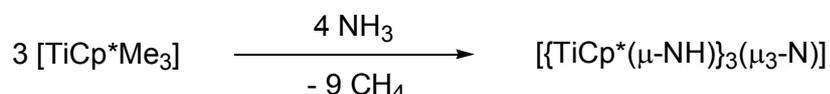
Tabla 4.8. Reactivos orgánicos.

Reactivo	Referencia
Piridina <sup>a</sup>	Aldrich
4- <i>terc</i> -butilpiridina <sup>a</sup>	Aldrich
2,6-dimetilpiridina <sup>a</sup>	Aldrich
TMEN <sup>a</sup>	Aldrich
2,4,6-trimetilanilina <sup>a</sup>	Aldrich
4-metilanilina <sup>b</sup>	Aldrich
2,6-di- <i>iso</i> -propilanilina <sup>a</sup>	Aldrich
Diciclopentadieno <sup>c</sup>	Aldrich
Me <sub>3</sub> CC≡CH <sup>a</sup>	Aldrich
Me <sub>3</sub> SiC≡CH <sup>a</sup>	Aldrich
PhC≡CH <sup>a</sup>	Aldrich

<sup>a</sup>Destilado con CaH<sub>2</sub>. <sup>b</sup>Sublimado. <sup>c</sup>Craqueado y destilado.

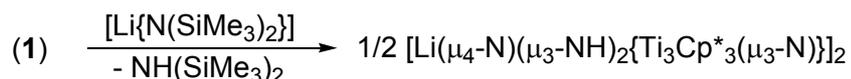
## 4.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES

### 4.5.1. Preparación de $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**)



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. Preparación de $[\text{Li}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ (**2**)



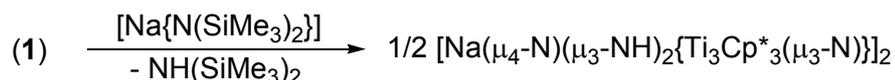
Una disolución de  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (0.14 g, 0.84 mmol) en tolueno (5 mL) se adiciona lentamente sobre otra disolución de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.50 g, 0.82 mmol) en tolueno (10 mL). La mezcla de reacción se deja en reposo durante 20 h y precipitan unos cristales naranjas. La disolución se decanta y los cristales se secan a vacío, para obtener 0.43 g del compuesto  $2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ , lo que supone un rendimiento del 80%.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{67}\text{H}_{102}\text{Li}_2\text{N}_8\text{Ti}_6$  (M = 1320.68)

teórico: C 60.93, H 7.78, N 8.48

experimental: C 60.82, H 7.75, N 8.09

### 4.5.3. Preparación de $[\text{Na}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ (**3**)



Mediante un procedimiento similar al anterior, se utilizan una disolución de  $[\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (0.15 g, 0.82 mmol) en tolueno (10 mL) y otra de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.50 g, 0.82 mmol) en el mismo disolvente (30 mL) para

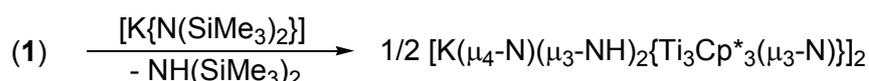
obtener cristales naranjas del compuesto **3** con un rendimiento del 73% (0.38 g).

Análisis elemental (%) para  $C_{60}H_{94}N_8Na_2Ti_6$  (M = 1260.64)

teórico: C 57.17, H 7.52, N 8.89

experimental: C 57.59, H 7.52, N 8.29

#### 4.5.4. Preparación de $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (**4**)



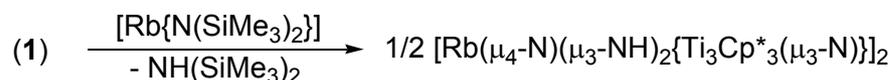
Utilizando un procedimiento similar a los anteriores, se emplean una disolución de  $[K\{N(SiMe_3)_2\}]$  (0.16 g, 0.80 mmol) en tolueno (10 mL) y otra de  $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$  (**1**) (0.50 g, 0.82 mmol) en tolueno (30 mL) para dar lugar a 0.30 g de cristales amarillos del compuesto **4** con un rendimiento del 58%.

Análisis elemental (%) para  $C_{60}H_{94}K_2N_8Ti_6$  (M = 1292.86)

teórico: C 55.74, H 7.33, N 8.67

experimental: C 55.36, H 7.32, N 7.92

#### 4.5.5. Preparación de $[Rb(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (**5**)



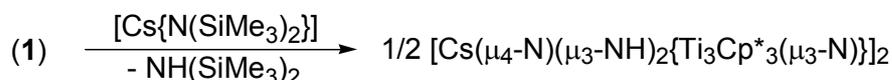
En un Schlenk de 100 mL se adicionan  $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$  (**1**) (0.15 g, 0.25 mmol),  $[Rb\{N(SiMe_3)_2\}]$  (0.060 g, 0.24 mmol) y tolueno (20 mL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 h para dar un precipitado amarillo. Este se separa de la disolución por decantación, se seca a vacío y se obtienen 0.10 g de **5** (59%).

Análisis elemental (%) para  $C_{60}H_{94}N_8Rb_2Ti_6$  (M = 1385.60)

teórico: C 52.01, H 6.84, N 8.09

experimental: C 52.25, H 6.81, N 7.27

#### 4.5.6. Preparación de $[Cs(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (**6**)



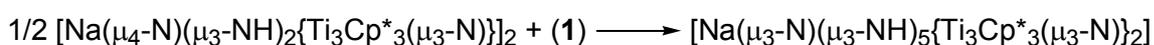
De una forma similar a la preparación anterior, se emplean  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.15 g, 0.25 mmol),  $[\text{Cs}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (0.070 g, 0.24 mmol) y tolueno (20 mL), lo que da lugar un precipitado amarillo que se identifica como **6** (0.11 g, 61%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{Cs}_2\text{N}_8\text{Ti}_6$  (M = 1480.48)

teórico: C 48.68, H 6.40, N 7.57

experimental: C 48.85, H 6.32, N 7.00

#### 4.5.7. Preparación de $[\text{Na}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**7**)



En una ampolla con llave de vacío (J. Young) se introducen  $[\text{Na}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**3**) (0.13 g, 0.10 mmol),  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.12 g, 0.20 mmol), tolueno (15 mL) y un agitador magnético. La mezcla de reacción se mantiene a 70 °C y con agitación constante durante 24 h. De esta forma se obtiene un sólido naranja que se aísla por filtración, y se seca a vacío durante 3 h para dar 0.21 g de  $7 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  (78%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{67}\text{H}_{103}\text{N}_8\text{NaTi}_6$  (M = 1330.80)

teórico: C 60.47, H 7.80, N 8.42

experimental: C 60.86, H 8.14, N 8.07

#### 4.5.8. Preparación de $[\text{K}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**8**)



Sobre una disolución de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  **1** (0.30 g, 0.49 mmol) en tolueno (20 mL) se añade lentamente otra disolución de  $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (0.050 g, 0.25 mmol) en tolueno (10 mL). El sistema se deja en reposo durante 2 días, tras los cuales se obtienen 0.24 g del producto  $8 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  en forma de cristales de color verde oscuro (75%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{67}\text{H}_{103}\text{KN}_8\text{Ti}_6$  (M = 1346.91)

teórico: C 59.75, H 7.71, N 8.32

experimental: C 59.85, H 7.65, N 8.76

#### 4.5.9. Preparación de $[\text{Rb}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**9**)

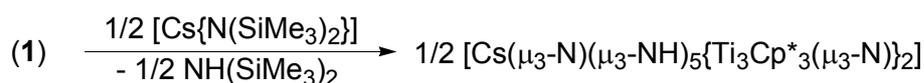


Una disolución de  $[\text{Rb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (0.060 g, 0.24 mmol) en tolueno (10 mL) se deja caer lentamente sobre otra de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL). La mezcla de reacción se mantiene sin agitación durante 2 días para obtener cristales de color verde oscuro del compuesto **9** (0.21 g, 68%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{95}\text{N}_8\text{RbTi}_6$  (M = 1301.14)

teórico:	C 55.39, H 7.36, N 8.61
experimental:	C 55.62, H 7.37, N 8.26

#### 4.5.10. Preparación de $[\text{Cs}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**10**)



Mediante un procedimiento análogo al anterior, se emplean disoluciones de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL) y de  $[\text{Cs}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (0.070 g, 0.24 mmol) en tolueno (10 mL), resultando 0.19 g de cristales de color verde oscuro del compuesto **10** (59%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{95}\text{CsN}_8\text{Ti}_6$  (M = 1348.58)

teórico:	C 53.44, H 7.10, N 8.31
experimental:	C 53.42, H 7.20, N 8.11

#### 4.5.11. Preparación de $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**11**)



En una ampolla con llave de teflón se introduce  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol),  $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.24 g, 0.49 mmol) y tolueno (30 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación magnética y a 50 °C durante 20 h. Después de filtrar, la disolución resultante se lleva a sequedad y se obtienen 0.30 g de un sólido naranja (77%). Este sólido se recristaliza en 10

mL de tolueno a una temperatura de -40 °C para dar lugar al producto **11** en forma de cristales naranjas (0.16 g, 41%).

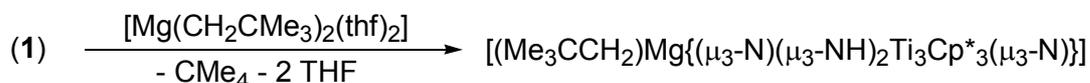
Análisis elemental (%) para C<sub>36</sub>H<sub>65</sub>MgN<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub> (M = 792.02)

teórico: C 54.59, H 8.27, N 8.84

experimental: C 55.08, H 8.35, N 8.26

EM (IE, 70 eV), m/z (abundancia, en %): [M - N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 632 (1); [M - N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 497 (2).

#### 4.5.12. Preparación de [(Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>)Mg{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**12**)



En un Schlenk de 100 mL se adiciona [{TiCp\*(μ-NH)}<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)] (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol), [Mg(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (0.15 g, 0.48 mmol) y tolueno (25 mL), y se pone a agitar con un imán durante media hora. Después de este tiempo se filtra la disolución y se lleva a sequedad para dar 0.29 g de un sólido naranja, que se caracteriza como **12** (85%).

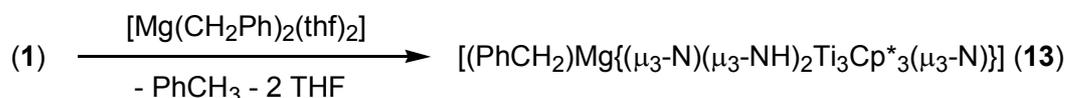
Análisis elemental (%) para C<sub>35</sub>H<sub>58</sub>MgN<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> (M = 702.78)

teórico: C 59.82, H 8.32, N 7.97

experimental: C 60.66, H 8.25, N 8.08

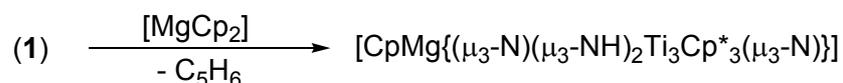
#### 4.5.13. Reacción del complejo **1** con [Mg(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]

*Experiencia en tubo de RMN*



En un tubo de RMN de 5 mm se ponen [{TiCp\*(μ-NH)}<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)] (**1**) (0.020 g, 0.033 mmol), [Mg(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (0.012 g, 0.034 mmol) y benceno-d<sub>6</sub> (1.00 mL). Después de 5 minutos se obtiene una disolución naranja y se identifica el compuesto [(PhCH<sub>2</sub>)Mg{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**13**) por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. El complejo descompone después de unas horas en disolución para dar un precipitado rojizo.

#### 4.5.14. Preparación de $[\text{CpMg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**14**)



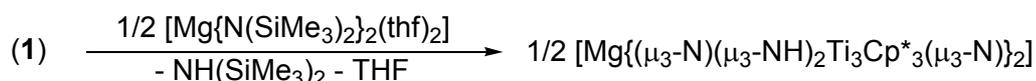
Una disolución de 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y 0.080 g (0.52 mmol) de  $[\text{MgCp}_2]$  en 25 mL de tolueno se agita a temperatura ambiente durante 16 h. Después de filtrar la disolución resultante, se eliminan los componentes volátiles a presión reducida para dar 0.27 g de un sólido naranja que se caracteriza como **14** (79%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{MgN}_4\text{Ti}_3$  (M = 696.73)

teórico:	C 60.34, H 7.52, N 8.04
experimental:	C 60.76, H 7.79, N 7.26

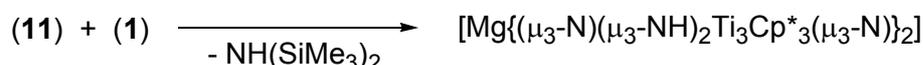
#### 4.5.15. Preparación de $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**15**)

*Método A*



Se introduce en una ampolla con llave de vacío una disolución de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol) y  $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.12 g, 0.24 mmol) en 35 mL de tolueno, y se mantiene en un baño de aceite a 50 °C durante 8 días. Después de que el medio de reacción alcanza la temperatura ambiente, los cristales rojos obtenidos se separan de la disolución mediante filtración, y se secan a vacío para dar 0.14 g (41%) del compuesto **15**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

*Método B*



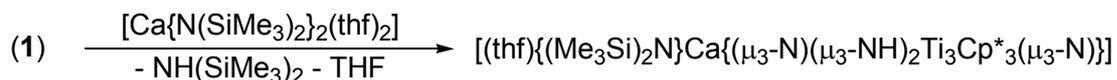
Se prepara una disolución de 0.21 g (0.34 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y 0.27 g (0.34 mmol) de  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**11**) en tolueno (25 mL). Inmediatamente después se filtra, y la disolución resultante se deja en reposo a temperatura ambiente durante 4 días, tras los cuales resultan 0.23 g de cristales rojos del producto **15**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (48%).

Análisis elemental (%) para  $C_{74}H_{110}MgN_8Ti_6$  (M = 1423.25)

teórico: C 62.45, H 7.79, N 7.87

experimental: C 62.09, H 7.95, N 7.61

#### 4.5.16. Preparación de $[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**16**)



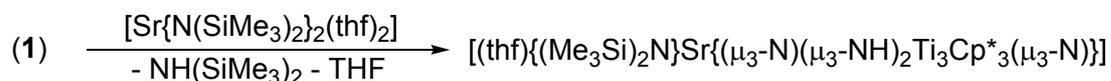
En un Schlenk de 100 mL se adiciona  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol),  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.25 g, 0.49 mmol) y tolueno (25 mL). La mezcla de reacción se agita con un imán a temperatura ambiente durante 3 h. Después de filtrar, la disolución resultante se lleva a sequedad para obtener 0.38 g de un sólido naranja que se caracteriza como **16** (88%).

Análisis elemental (%) para  $C_{40}H_{73}CaN_5OSi_2Ti_3$  (M = 879.90)

teórico: C 54.60, H 8.36, N 7.96

experimental: C 54.23, H 8.14, N 7.99

#### 4.5.17. Preparación de $[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**17**)



De forma similar a la síntesis del compuesto anterior, se emplean 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), 0.27 g (0.49 mmol) de  $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  y 25 mL de tolueno, para obtener 0.34 g (76%) de **17** como un sólido de color naranja.

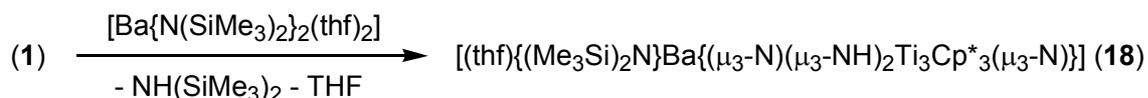
Análisis elemental (%) para  $C_{40}H_{73}ON_5Si_2SrTi_3$  (M = 927.44)

teórico: C 51.80, H 7.93, N 7.55

experimental: C 51.26, H 7.80, N 6.87

#### 4.5.18. Reacción del complejo **1** con $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$

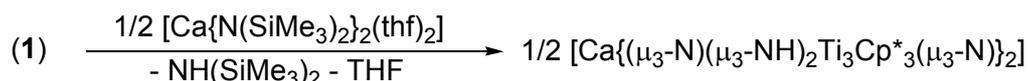
*Experiencia en tubo de RMN*



En un tubo de RMN de 5 mm se añade  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.010 g, 0.016 mmol),  $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.010 g, 0.017 mmol) y benceno- $d_6$  (1.00

mL). A los 10 minutos se obtiene una disolución naranja en la que se identifica el complejo  $[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ba}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**18**) mediante RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Después de unos minutos más el compuesto evoluciona para dar un precipitado naranja, y descompone totalmente en varios días.

#### 4.5.19. Preparación de $[\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**19**)



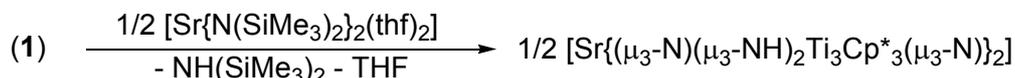
Sobre una disolución de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol) en tolueno (10 mL) se adiciona lentamente otra de  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.12 g, 0.24 mmol) en tolueno (15 mL). El sistema se deja en reposo a temperatura ambiente durante 2 días para obtener 0.20 g de cristales naranjas que se caracterizan como  $\mathbf{19} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (59%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{74}\text{H}_{110}\text{CaN}_8\text{Ti}_6$  (M = 1439.02)

teórico: C 61.76, H 7.70, N 7.79

experimental: C 61.36, H 7.69, N 7.82

#### 4.5.20. Preparación de $[\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**20**)



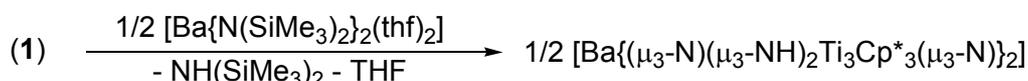
Se prepara una disolución de 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) en 10 mL de tolueno y otra de 0.14 g (0.25 mmol) de  $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.14 g, 0.25 mmol) en 15 mL de tolueno. Utilizando un procedimiento análogo al anterior se obtienen 0.22 g de cristales naranjas del producto  $\mathbf{20} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (61%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{74}\text{H}_{110}\text{N}_8\text{SrTi}_6$  (M = 1486.56)

teórico: C 59.79, H 7.46, N 7.54

experimental: C 59.22, H 7.49, N 7.08

#### 4.5.21. Preparación de $[\text{Ba}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**21**)



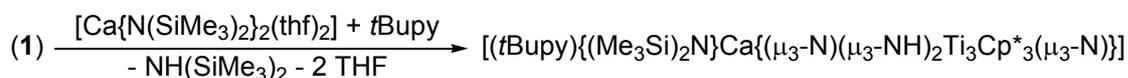
Se disuelven 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y 0.15 g (0.25 mmol) de  $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  en 25 mL de tolueno. Inmediatamente después se filtra la mezcla de reacción, y la disolución resultante se deja en reposo a temperatura ambiente durante 3 días, lo que permite la precipitación de **21** en forma de cristales naranjas (0.20 g, 62%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{BaN}_8\text{Ti}_6$  (M = 1351.99)

teórico: C 53.30, H 7.01, N 8.29

experimental: C 53.20, H 7.17, N 7.65

#### 4.5.22. Preparación de $[(4\text{-}t\text{Bupy})\{\text{(Me}_3\text{Si)}_2\text{N}\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**22**)



Una disolución de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol),  $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  (0.25 g, 0.49 mmol) y 4-*terc*-butilpiridina (0.070 g, 0.52 mmol) en 25 mL de tolueno se mantiene con agitación magnética a temperatura ambiente durante 3 h. Después de filtrar esta disolución, el disolvente y los productos secundarios se eliminan a presión reducida hasta conseguir un sólido naranja que se caracteriza como **22** (0.40 g, 87%).

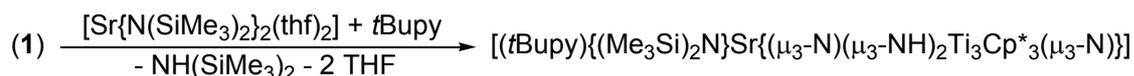
Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{CaN}_6\text{Si}_2\text{Ti}_3$  (M = 943.00)

teórico: C 57.32, H 8.34, N 8.91

experimental: C 58.12, H 8.39, N 7.76

EM (IE, 70 eV), m/z (abundancia, en %):  $[\text{M} - t\text{Bupy} - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$ , 672 (1);  $[\text{M} - t\text{Bupy} - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 647 (6);  $[\text{M} - t\text{Bupy} - \text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 607 (7);  $[\text{M} - t\text{Bupy} - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$ , 512 (2).

#### 4.5.23. Preparación de $[(4\text{-}t\text{Bupy})\{\text{(Me}_3\text{Si)}_2\text{N}\}\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**23**)



De forma similar a la preparación del compuesto anterior, la utilización de 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), 0.27 g (0.49 mmol) de  $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ , 0.070 g (0.52 mmol) de 4-*terc*-butilpiridina (0.070 g, 0.52

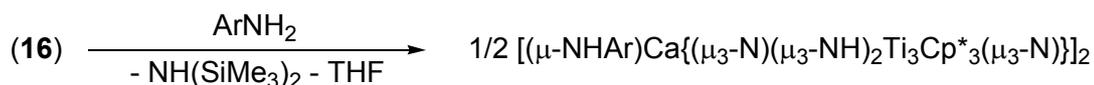
mmol) y 25 mL de tolueno permiten obtener el compuesto **23** como un sólido naranja (0.37 g, 77%).

Análisis elemental (%) para  $C_{45}H_{78}N_6Si_2SrTi_3$  (M = 990.55)

teórico: C 54.56, H 7.94, N 8.48

experimental: C 54.04, H 7.88, N 6.76

#### 4.5.24. Preparación de $[\{\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$ (**24**)



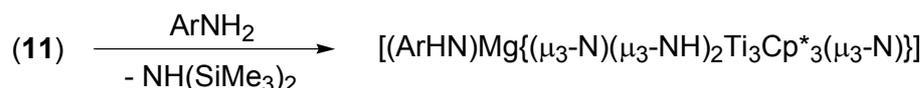
Sobre una disolución de  $[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**16**) (0.40 g, 0.45 mmol) en 20 mL de tolueno se añade lentamente una disolución de 2,4,6-trimetilanilina (0.060 g, 0.44 mmol) en 10 mL de tolueno. El sistema se deja en reposo a temperatura ambiente durante 3 días y se obtienen cristales rojos que, secados a vacío, se identifican como **24**· $C_7H_8$  (0.25 g, 69%).

Análisis elemental (%) para  $C_{85}H_{126}Ca_2N_{10}Ti_6$  (M = 1655.36)

teórico: C 61.67, H 7.67, N 8.46

experimental: C 61.59, H 7.76, N 8.15

#### 4.5.25. Preparación de $[\{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HN}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**25**)



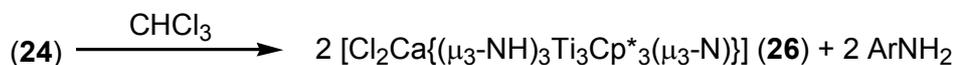
Una disolución de 0.30 g (0.38 mmol) de  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**11**) y 0.040 g (0.37 mmol) de 4-metilanilina en 20 mL de tolueno se agita con un imán a temperatura ambiente durante 4 h. Después de filtrar, la disolución resultante se lleva a sequedad. El sólido así obtenido se lava con 5 mL de hexano y se seca a vacío para dar lugar a un sólido anaranjado que se caracteriza como **25** (0.16 g, 59%).

Análisis elemental (%) para  $C_{37}H_{55}MgN_5Ti_3$  (M = 737.78)

teórico: C 60.24, H 7.51, N 9.49

experimental: C 60.07, H 7.44, N 8.47

#### 4.5.26. Evolución del complejo **24** en $\text{CDCl}_3$



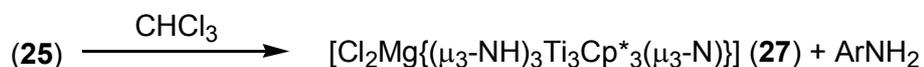
En un Schlenk de 50 mL se adiciona  $[\{(\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2))\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8$  (**24**) (0.30 g, 0.18 mmol) y  $\text{CDCl}_3$  (10 mL). La mezcla de reacción se agita con un núcleo magnético a temperatura ambiente durante 3 h. La disolución marrón rojiza obtenida se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido resultante se lava con tolueno (3 x 5 mL) y se seca a vacío hasta obtener 0.10 g de un sólido amarillo pulverulento, que se identifica como  $[\text{Cl}_2\text{Ca}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**26**) (38%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{CaCl}_2\text{N}_4\text{Ti}_3$  (M = 719.32)

teórico: C 50.09, H 6.72, N 7.79

experimental: C 49.18, H 6.56, N 6.83

#### 4.5.27. Evolución del complejo **25** en $\text{CDCl}_3$



Siguiendo un tratamiento similar al anterior, se emplean 0.30 g (0.41 mmol) de  $[\{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HN}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**25**) y 15 mL de  $\text{CDCl}_3$  para obtener 0.080 g (28%) del complejo  $[\text{Cl}_2\text{Mg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**27**), como un sólido amarillo pulverulento.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{MgN}_4\text{Ti}_3$  (M = 703.55)

teórico: C 51.22, H 6.88, N 7.96

experimental: C 50.73, H 7.20, N 8.24

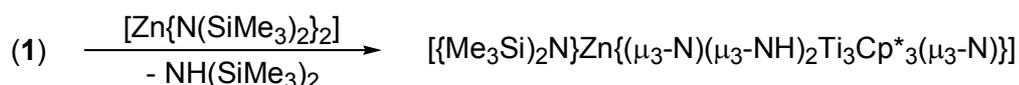
#### 4.5.28. Obtención de $[\{\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})]_2\}]$ (**28**)

El enfriamiento a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  durante varios días de una disolución del derivado  $[\{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HN}\}\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**25**) (0.18 g, 0.24 mmol) en 15 mL de hexano originó la formación de algunos monocristales rojos de **28**.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3344 d, 3334 d, 3313 m, 2910 mf, 2858 f, 2725 d, 1607 m, 1567 d, 1518 m, 1503 mf, 1431 m, 1376 m, 1297 d, 1261 f, 1202 d, 1176 d, 1107 d, 1066 d, 1024 d, 848 m, 817 f, 756 mf, 739 mf, 712 f, 662 mf, 625 mf, 522 d, 502 d, 486 d, 418 m.

#### 4.5.29. Preparación de $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ (**29**)

*Método A*



En un Schlenk de color topacio se añade  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (1.00 g, 1.64 mmol),  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (0.63 g, 1.63 mmol), tolueno (50 mL) y un núcleo magnético. La disolución así obtenida se agita durante 20 h. Después de filtrar, el disolvente y los productos secundarios se eliminan a presión reducida hasta obtener un sólido rojo que se caracteriza como **29** (1.19 g, 88%).

*Método B*



Se pesan 0.20 g (0.27 mmol) de  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**) y 0.090 g (0.54 mmol) de  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ , y se ponen en un Schlenk de color topacio que contiene 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene con agitación magnética a temperatura ambiente durante 4 horas. Tras eliminar el sólido mediante filtración, la disolución que resulta se lleva a sequedad para dar **29** (0.15 g) como un sólido rojo con un rendimiento del 68%.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 833.13)

teórico: C 51.90, H 7.86, N 8.41

experimental: C 52.16, H 7.97, N 7.98

#### 4.5.30. Preparación de $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**30**)

*Método A*



Una disolución de 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), 0.12 g (0.50 mmol) de  $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  y 20 mL de tolueno se agita a temperatura ambiente durante 20 h. Después de filtrar la disolución resultante, el disolvente y los subproductos se eliminan a presión reducida hasta obtener **30** como un sólido rojo (0.34 g, 92%).

#### Método B



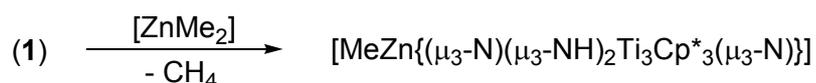
Se pesan 0.15 g (0.20 mmol) de  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**) y 0.040 g (0.42 mmol) de  $[\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ , y se echan en un Schlenk de 100 mL que contiene 25 mL de tolueno. Esta mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 20 h. Después de filtrar, la disolución que resulta se lleva a sequedad y se obtienen 0.11 g de un sólido rojo que se caracteriza como **30** (73%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{SiTi}_3\text{Zn}$  (M = 759.96)

teórico: C 53.74, H 7.69, N 7.37

experimental: C 53.62, H 7.54, N 6.69

#### 4.5.31. Preparación de $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**31**)



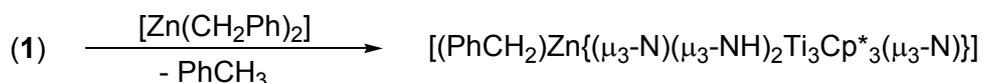
Sobre una disolución de 1.00 g (1.64 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) en 50 mL de tolueno se adicionan 0.82 mL (1.64 mmol) de una disolución comercial de  $[\text{ZnMe}_2]$  2.0 M en tolueno. La mezcla de reacción resultante se pone a agitar a temperatura ambiente durante 20 h, tras las cuales se filtra y se lleva a sequedad. De esta forma se obtiene el complejo **31** (1.11 g, 98%) como un sólido rojo.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 687.77)

teórico: C 54.12, H 7.34, N 8.15

experimental: C 54.30, H 7.37, N 7.69

#### 4.5.32. Preparación de $[(\text{PhCH}_2)\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**32**)



Siguiendo un tratamiento similar al anterior, se utilizan 0.50 g (0.82 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), 0.20 g (0.81 mmol) de  $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  y 25 mL de tolueno para dar el producto **32** como un sólido rojo (0.57 g, 92%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 763.87)

teórico: C 58.18, H 7.14, N 7.33

experimental: C 57.87, H 7.42, N 7.05

#### 4.5.33. Reacción del complejo **1** con $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$

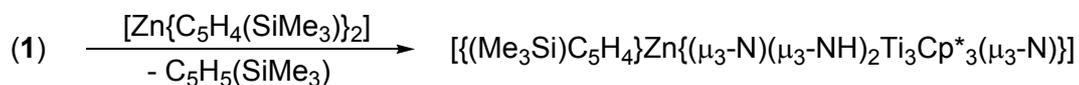
*Experiencia en tubo de RMN*



En un tubo de RMN de 5 mm se introducen 0.010 g (0.016 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), 0.004 g (0.017 mmol) de  $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  y 1.00 mL de benceno- $d_6$ . Después de 10 minutos de reacción se obtiene una disolución marrón en la que se caracteriza el complejo  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**33**) por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . En el transcurso de unas horas, el compuesto evoluciona completamente para dar **30** y  $\text{SiMe}_4$ .

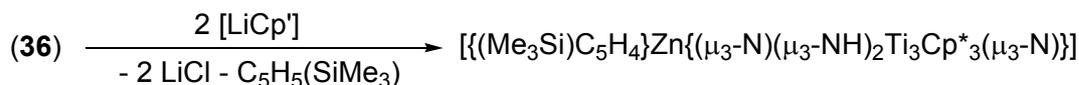
#### 4.5.34. Preparación de $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**34**)

*Método A*



Se prepara una disolución de 0.30 g (0.49 mmol) del ligando preorganizado  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y 0.17 g (0.50 mmol) de  $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$  en 20 mL de tolueno, y se agita con un núcleo magnético a temperatura ambiente durante 20 horas. Después de filtrar y eliminar los componentes volátiles a vacío, se obtienen 0.39 g (98%) del compuesto **34** como un sólido rojo.

Método B



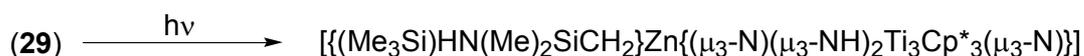
En un Schlenk de 100 mL se añade el derivado  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**) (0.30 g, 0.40 mmol),  $[\text{LiCp}']$  (0.12 g, 0.83 mmol) y tolueno (25 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación magnética a temperatura ambiente durante 20 horas. Después de filtrar, la disolución obtenida se lleva a sequedad y resulta un sólido rojo que se caracteriza como **34** (0.25 g, 78%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{SiTi}_3\text{Zn}$  (M = 810.02)

teórico: C 56.35, H 7.46, N 6.92

experimental: C 56.27, H 7.32, N 6.61

**4.5.35. Preparación de  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{Me})_2\text{SiCH}_2]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$  (**35**)**



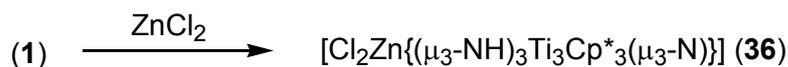
En una ampolla con llave de teflón se introducen 1.21 g (1.45 mmol) de  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$  (**29**), 50 mL de tolueno y un imán. La disolución resultante se agita bajo la radiación de una lámpara solar (Ultravitalux E27/ES OSRAM, 300 W) durante 20 horas. Después de filtrar, el disolvente se elimina a presión reducida para dar 0.96 g de un sólido marrón que se identifica como **35** (79%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 833.13)

teórico: C 51.90, H 7.86, N 8.41

experimental: C 52.33, H 7.96, N 7.52

**4.5.36. Preparación de  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**) y obtención de  $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36b**)**



En un Schlenk de 100 mL se añaden  $\{[\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})]_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**1**) (0.50 g, 0.82 mmol),  $\text{ZnCl}_2$  (0.11 g, 0.81 mmol), tolueno (20 mL) y un núcleo magnético, y se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 3 h. El sólido

resultante se aísla por filtración, se lava con 5 mL de tolueno y se seca a vacío para obtener 0.41 g de un sólido amarillo pulverulento que se caracteriza como **36** (68%).

Análisis elemental (%) para  $C_{30}H_{48}N_4Cl_2Ti_3Zn$  (M = 744.65)

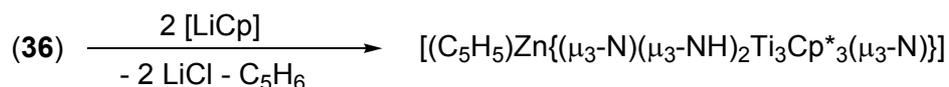
teórico: C 48.39, H 6.50, N 7.52

experimental: C 48.22, H 6.60, N 7.26

El enfriamiento a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 días de una disolución concentrada de **36** (0.27 g, 0.36 mmol) en 5 mL de diclorometano dio lugar a una pequeña fracción de monocristales amarillos del complejo  $[(H_3N)Cl_2Zn\{\mu_3-NH\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$  (**36b**).

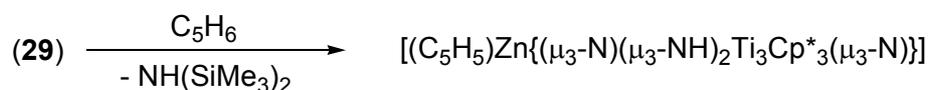
#### 4.5.37. Preparación de $[(C_5H_5)Zn\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**37**)

*Método A*



Siguiendo un procedimiento análogo al *Método B* de **34**, se agita magnéticamente una mezcla de 0.30 g (0.40 mmol) del complejo  $[Cl_2Zn\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$  (**36**), 0.060 g (0.83 mmol)  $[LiCp]$  y tolueno (25 mL) durante 5 horas para dar lugar a **37** (0.22 g) como un sólido rojo con un rendimiento del 73%.

*Método B*



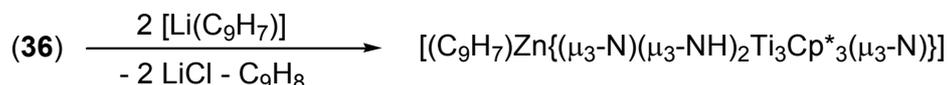
En una ampolla color topacio con llave de vacío se introduce 0.30 g (0.36 mmol) del complejo  $[(Me_3Si)_2N\{Zn\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**29**), 0.050 g (0.76 mmol) de ciclopentadieno recién destilado, 25 mL de tolueno y un núcleo magnético. La ampolla se mete en un baño de aceite a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantiene con agitación constante durante 2 días. Después de filtrar, se eliminan el disolvente y los subproductos a vacío para obtener 0.25 g de un sólido rojo que se identifica como **37** (96%).

Análisis elemental (%) para C<sub>35</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Zn (M = 737.83)

teórico: C 56.98, H 7.10, N 7.59

experimental: C 57.16, H 6.86, N 7.32

#### 4.5.38. Preparación de [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (38)



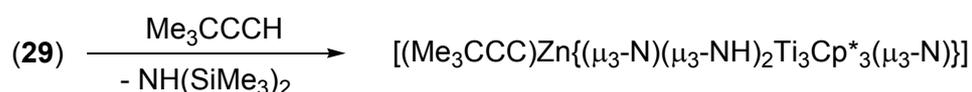
Se pesan 0.30 g (0.40 mmol) de [Cl<sub>2</sub>Zn{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (36) y 0.10 g (0.82 mmol) de [Li(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)], y se echan en un Schlenk con 25 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de filtrar y eliminar los componentes volátiles a presión reducida, el sólido resultante se lava con 5 mL de hexano y se seca a vacío. De esta forma se obtienen 0.23 g de un sólido rojo que se caracteriza como 38 (72%).

Análisis elemental (%) para C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Zn (M = 787.89)

teórico: C 59.45, H 6.91, N 7.11

experimental: C 59.59, H 6.72, N 7.20

#### 4.5.39. Preparación de [(Me<sub>3</sub>CC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (39)



Se introducen 0.30 g (0.36 mmol) de [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (29), 0.030 g (0.36 mmol) de Me<sub>3</sub>CC≡CH, 25 mL de tolueno y un imán en un Schlenk de color topacio. La disolución así preparada se agita a temperatura ambiente durante 3 días y, después de filtrarla, se lleva a sequedad para conseguir 0.21 g del derivado 39 como un sólido rojo (78%).

Análisis elemental (%) para C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Zn (M = 753.88)

teórico: C 57.36, H 7.49, N 7.43

experimental: C 57.36, H 7.58, N 7.06

#### 4.5.40. Preparación de [(Me<sub>3</sub>SiC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (40)



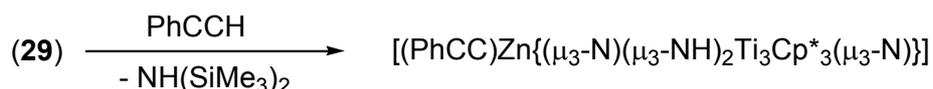
Utilizando un procedimiento análogo al anterior, se emplean 0.25 g (0.30 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**29**), 0.030 g (0.30 mmol) de  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  y 25 mL de tolueno, manteniendo la agitación magnética durante 2 días a temperatura ambiente, para dar el compuesto **40** (0.20 g) como un sólido naranja con un rendimiento del 87%.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{SiTi}_3\text{Zn}$  (M = 769.95)

teórico:	C 54.60, H 7.33, N 7.28
experimental:	C 54.84, H 7.60, N 6.99

#### 4.5.41. Preparación de $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**41**)

*Método A*



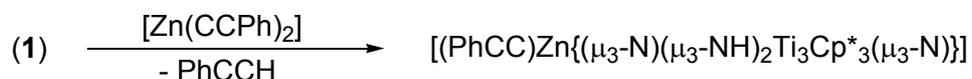
Se meten 0.30 g (0.36 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**29**), 0.040 g (0.39 mmol) de  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , 20 mL de tolueno y un imán en una ampolla con llave de vacío de color topacio. La mezcla que resulta se agita durante 2 días a 90 °C para dar una disolución marrón. Después de filtrar la disolución, se lleva a sequedad y se obtienen 0.20 g del producto **41** como un sólido marrón, con un rendimiento del 71%.

*Método B*



Una disolución de 0.30 g (0.34 mmol) de  $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CPh})\}]$  (**43**) en 25 mL de tolueno se introduce en una ampolla con llave de teflón y se pone a agitar magnéticamente durante 3 días a 90 °C. Después de filtrar, los componentes volátiles se eliminan a presión reducida para obtener **41** (0.21 g) con un 81% de rendimiento.

*Método C*



En una ampolla con llave de vacío se echan  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol),  $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (0.13 g, 0.48 mmol), tolueno (25 mL) y un núcleo magnético. La mezcla de reacción se agita durante 2 días a 90 °C. Tras una filtración, el disolvente y los subproductos se eliminan a vacío para conseguir 0.32 g de un sólido marrón que se identifica como **41** (86%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 773.87)

teórico: C 58.98, H 6.77, N 7.24

experimental: C 58.73, H 7.07, N 6.49

#### 4.5.42. Preparación de $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CSiMe}_3)\}]$ (**42**)



En una ampolla color topacio con llave de teflón se adicionan  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**29**) (0.60 g, 0.72 mmol),  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  (0.15 g, 1.53 mmol) y tolueno (35 mL). La mezcla obtenida se calienta en un baño de aceite a 70 °C durante 20 h. Después de filtrar, el disolvente y los subproductos se eliminan a vacío para dar 0.50 g de un sólido negro que se caracteriza como **42** (81%).

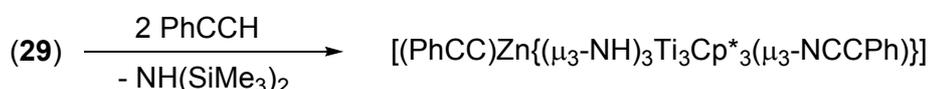
Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 868.17)

teórico: C 55.34, H 7.66, N 6.45

experimental: C 55.84, H 7.92, N 5.95

#### 4.5.43. Preparación de $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CPh})\}]$ (**43**)

Método A



Se prepara una disolución de 0.30 g (0.36 mmol) de  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**29**) y 0.080 g (0.78 mmol) de  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  en 25 mL de tolueno dentro de un Schlenk de color topacio con un núcleo de agitación. Después de agitar durante 20 horas a temperatura ambiente, la disolución resultante se filtra y se lleva a sequedad para obtener 0.29 g de un sólido negro que se caracteriza como **43**, con un 91% de rendimiento.

*Método B*

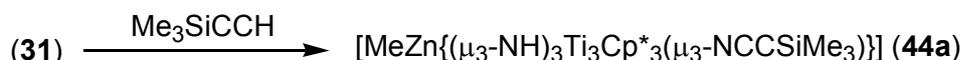
En un Schlenk de 100 mL se añade  $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**41**) (0.20 g, 0.26 mmol),  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (0.030 g, 0.29 mmol), tolueno (25 mL) y un imán. La disolución que resulta se agita durante 1 día a temperatura ambiente y, después de filtrarla, se elimina el disolvente a presión reducida para dar 0.17 g del complejo **43** (74%).

*Método C*

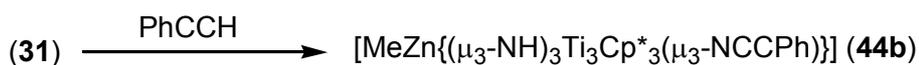
Una mezcla de 0.30 g (0.49 mmol) de  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**), 0.13 g (0.48 mmol) de  $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  y 25 mL de tolueno se pone a agitar a temperatura ambiente durante 3 h. Una vez filtrada la disolución resultante, se lleva a sequedad y se obtienen 0.38 g de un sólido negro cristalino que se identifica como **43** (90%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Ti}_3\text{Zn}$  (M = 876.00)

teórico:	C 63.07, H 6.67, N 6.40
experimental:	C 63.16, H 7.16, N 5.95

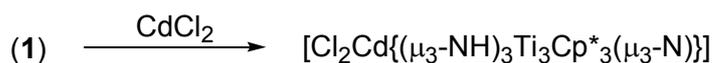
**4.5.44. Reacción del complejo 31 con  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  o  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$** *Experiencias en tubo de RMN*

En un tubo de RMN de 5 mm se introducen 0.020 g (0.029 mmol) de  $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**31**), 0.004 g (0.041 mmol) de  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  y 1.00 mL de benceno- $d_6$ . Después de 48 h a 70 °C se obtiene una disolución oscura en la que se identifica el complejo  $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CSiMe}_3)\}]$  (**44a**) por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , entre otros compuestos anteriormente descritos como **42**; la conversión obtenida con respecto al complejo metilo de partida es del 24%. Si se mantiene la mezcla de reacción más tiempo o se aumenta la temperatura se obtiene de forma mayoritaria el derivado **42**.



En un tubo de RMN de 5 mm se introducen  $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**31**) (0.020 g, 0.029 mmol),  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (0.004 g, 0.039 mmol) y benceno- $d_6$  (1.00 mL). Después de cinco días a temperatura ambiente se obtiene una disolución oscura en la que se identifica por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  el complejo  $[\text{MeZn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CPh})\}]$  (**44b**), entre otros compuestos anteriormente descritos como **43**; la conversión obtenida con respecto al complejo metilo de partida es del 61%. Si se mantiene la mezcla de reacción más tiempo o se aumenta la temperatura se obtiene de forma predominante el derivado **43**.

#### 4.5.45. Preparación de $[\text{Cl}_2\text{Cd}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**45**)



Se adicionan 0.60 g (0.99 mmol) de  $[\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) y 0.18 g (0.98 mmol) de  $\text{CdCl}_2$ , previamente triturado en un mortero, en un Schlenk que contiene 20 mL de tolueno y un agitador magnético. Después de agitar a temperatura ambiente durante 20 horas, se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido resultante se lava con 5 mL de tolueno y se seca a vacío, para dar 0.55 g de un sólido amarillo pulverulento que se caracteriza como **45** (70%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{CdCl}_2\text{N}_4\text{Ti}_3$  (M = 791.65)

teórico: C 45.52, H 6.11, N 7.08

experimental: C 45.08, H 6.24, N 6.68

#### 4.5.46. Preparación de $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**46**)



Siguiendo un procedimiento similar al anterior, se emplean 0.53 g (0.67 mmol) de  $[\text{Cl}_2\text{Cd}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**45**), 0.22 g (1.31 mmol) de  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  y 25 mL de tolueno, y se deja agitando a temperatura ambiente

durante 3 h. De esta forma se obtienen 0.50 g de un sólido rojo que se identifica como **46** (86%).

Análisis elemental (%) para C<sub>36</sub>H<sub>65</sub>CdN<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub> (M = 880.13)

teórico: C 49.13, H 7.44, N 7.96

experimental: C 48.46, H 7.30, N 7.64

#### 4.5.47. Preparación de [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**47**)



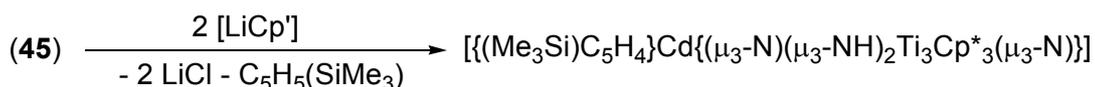
En un Schlenk de 100 mL se añaden 0.30 g (0.38 mmol) de [Cl<sub>2</sub>Cd{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**45**), 0.070 g (0.74 mmol) de [Li(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)] y 25 mL de tolueno. La mezcla que resulta se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 20 h. Después de filtrar, se eliminan los componentes volátiles a vacío para dar lugar a **47** (0.25 g) como un sólido rojo con un rendimiento del 83%.

Análisis elemental (%) para C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>CdN<sub>4</sub>SiTi<sub>3</sub> (M = 806.96)

teórico: C 50.61, H 7.24, N 6.94

experimental: C 50.94, H 7.32, N 6.29

#### 4.5.48. Preparación de [{(Me<sub>3</sub>Si)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>}Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**48**)



Una mezcla de 0.30 g (0.38 mmol) de [Cl<sub>2</sub>Cd{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**45**), 0.11 g (0.76 mmol) de [LiCp'] y 30 mL de tolueno, tratada en las mismas condiciones que las dos preparaciones anteriores, se deja agitar durante 20 h para dar el compuesto **48** como un sólido rojo (0.23 g, 72%).

Análisis elemental (%) para C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>CdN<sub>4</sub>SiTi<sub>3</sub> (M = 857.02)

teórico: C 53.26, H 7.06, N 6.54

experimental: C 53.52, H 6.96, N 6.12

#### 4.5.49. Preparación de [(Me<sub>3</sub>SiC≡C)Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (49)



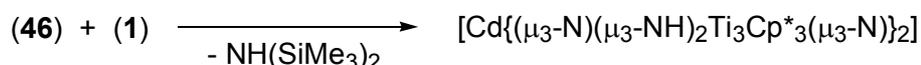
Se introduce el complejo [Cl<sub>2</sub>Cd{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (45) (0.85 g, 1.07 mmol), [Li(C≡CSiMe<sub>3</sub>)] (0.22 g, 2.11 mmol), tolueno (30 mL) y un núcleo magnético en un Schlenk de 100 mL. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 4 horas; posteriormente se filtra y la disolución obtenida se concentra hasta 5 mL y se enfría a -25 °C durante 3 días. Después de este tiempo se aísla el sólido rojo resultante y se seca a vacío para dar lugar a **49** con un rendimiento del 57% (0.49 g).

Análisis elemental (%) para C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>CdN<sub>4</sub>SiTi<sub>3</sub> (M = 816.95)

teórico: C 51.46, H 6.91, N 6.86

experimental: C 51.57, H 6.90, N 6.44

#### 4.5.50. Preparación de [Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}<sub>2</sub>] (50)



Sobre una disolución de 0.30 g (0.34 mmol) de [{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (46) en 20 mL de tolueno se adiciona lentamente 0.21 g (0.34 mmol) de **1** en 5 mL de tolueno. El sistema se deja en reposo durante 2 días para dar 0.40 g de cristales rojos de **50**·1.5(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), con un rendimiento del 80%.

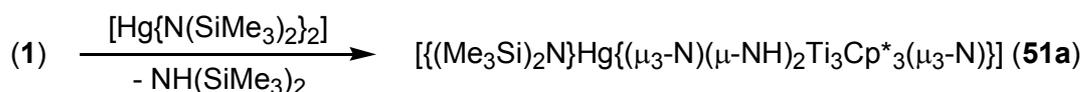
Análisis elemental (%) para C<sub>70.5</sub>H<sub>106</sub>CdN<sub>8</sub>Ti<sub>6</sub> (M = 1465.28)

teórico: C 57.79, H 7.29, N 7.65

experimental: C 57.74, H 7.56, N 7.19

#### 4.5.51. Reacción de **1** con [Hg{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] o [Hg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]

*Experiencias en tubo de RMN*



En un tubo de RMN de color topacio se introducen [{TiCp\*(μ-NH)}<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)] (**1**) (0.010 g, 0.016 mmol), [Hg{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (0.008 g, 0.017 mmol) y

benceno-d<sub>6</sub> (1.00 mL). Después de 20 horas a 60 °C se obtiene una disolución marrón en la que se identifica por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el complejo [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]Hg{(μ<sub>3</sub>-N)(μ-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**51a**); la conversión con respecto al triaza de partida **1** es del 50%. Más tiempo de reacción o un aumento de la temperatura provoca la aparición de diversos productos entre los que se distinguen los compuestos **53** y **54**.



En un tubo de RMN de color topacio de 5 mm se introducen [(TiCp\*(μ-NH))<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)] (**1**) (0.010 g, 0.016 mmol), [Hg(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (0.007 g, 0.016 mmol) y benceno-d<sub>6</sub> (1.00 mL). Después de dos días a 60 °C se obtiene una disolución marrón en la que se identifica por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el complejo [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Hg{(μ<sub>3</sub>-N)(μ-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**51b**); la conversión con respecto al complejo **1** es del 73%. Si la reacción se mantiene más tiempo o se aumenta la temperatura se origina una mezcla de productos no identificados.

#### 4.5.52. Preparación de [I<sub>2</sub>Hg{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**52**)



En un Schlenk de 100 mL se adiciona [(TiCp\*(μ-NH))<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)] (**1**) (0.60 g, 0.99 mmol), HgI<sub>2</sub> (0.45 g, 0.99 mmol), tolueno (30 mL) y un imán. Después de agitar durante 3 días, el disolvente se elimina a presión reducida. El sólido obtenido se lava con 5 mL de tolueno y se seca a vacío. De esta forma se consiguen 0.82 g de un sólido amarillo pulverulento que se identifica como **52** (78%). Las desviaciones encontradas en el análisis elemental de este compuesto pueden ser debidas a restos de HgI<sub>2</sub>.

Análisis elemental (%) para C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>HgI<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> (M = 1062.73)

teórico:	C 33.91, H 4.55, N 5.27
experimental:	C 31.84, H 4.66, N 4.46

#### 4.5.53. Preparación de $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**53**)



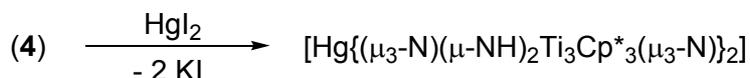
Una mezcla de 0.30 g (0.28 mmol) de  $[\text{I}_2\text{Hg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**52**), 0.11 g (0.55 mmol) de  $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  y 25 mL de tolueno se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de filtrar y concentrar la disolución resultante hasta 10 mL, se deja agitando de nuevo a temperatura ambiente durante 20 horas. De esta forma precipita un sólido rojo intenso que se aísla por filtración y se seca a vacío para obtener 0.10 g de **53** (45%).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{Hg}_2\text{N}_8\text{Ti}_6$  (M = 1613.82)

teórico: C 44.66, H 5.74, N 6.94

experimental: C 45.22, H 6.01, N 6.13

#### 4.5.54. Preparación de $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**54**)



Se adiciona 0.27 g (0.21 mmol) del compuesto  $[\text{K}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**4**), 0.090 g (0.20 mmol) de  $\text{HgI}_2$ , 25 mL de tolueno y un núcleo magnético en un Schlenk de 100 mL. La mezcla de reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. Después de filtrar la disolución, se elimina el disolvente a vacío para dar **54** como un sólido naranja con un 89% (0.25 g) de rendimiento.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{HgN}_8\text{Ti}_6$  (M = 1415.25)

teórico: C 50.92, H 6.69, N 7.92

experimental: C 50.83, H 6.97, N 6.49

## **CONCLUSIONES**

---



Un análisis global del trabajo de investigación presentado en esta Memoria permite establecer las siguientes conclusiones.

1. El tratamiento del complejo trinuclear  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) con derivados disililamido de elementos **alcalinos** en las condiciones adecuadas permite aislar **azaheterometalodicubanos de arista unida** o, salvo en el caso de litio, **de vértice compartido**.

2. El ligando preorganizado **1** reacciona con diversas combinaciones de metales **alcalinotérreos** en proporción 1:1 para dar especies con **estructura de cubo**, aunque la mayoría de ellos evolucionan en disolución a **heterometalodicubanos de vértice común** mediante un proceso de redistribución. Estos dicubanos se sintetizan apropiadamente a partir del complejo tridentado **1** y los correspondientes disililamidos en proporción 2:1.

3. La reacción de anilinas y amidos metalocubanos con magnesio o calcio posibilita la construcción de sistemas constituidos por **dos cubos** unidos a través de grupos **arilamido puente**.

4. El tratamiento del complejo **1** con distintos derivados de **zinc** proporciona diversos **azametalocubanos** que contienen un núcleo  $[\text{Ti}_3\text{ZnN}_4]$ . Este tipo de compuestos también se preparan a partir del aducto  $[\text{Cl}_2\text{Zn}(\mathbf{1})]$  y la sal de litio correspondiente.

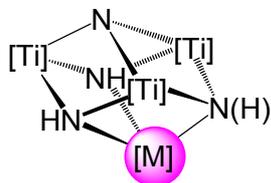
5. Los novedosos **clústeres alquinilimido** metalocubanos de titanio con zinc constituyen el primer ejemplo que implica la participación del nitrógeno apical del metaloligando **1** en su comportamiento químico. Estudios teóricos señalan que la formación de estos alquinilimido está acompañada de una **reducción del sistema Ti<sub>3</sub>** junto con la aparición de **interacciones titanio-titanio**.

6. La reacción del aducto con **cadmio** [Cl<sub>2</sub>Cd(**1**)] y distintas sales de litio origina **azametalocubanos** que poseen la unidad central [CdTi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]. El derivado con disililamido se emplea como reactivo de partida para obtener el **dicubano de vértice común** de titanio con cadmio.

7. La combinación del ligando preorganizado **1** con derivados de **mercurio(II)** permite sintetizar **estructuras de cubo incompleto**, donde el mercurio adquiere un entorno lineal.

8. La diversidad estructural que proporciona el complejo **1** en la reactividad estudiada es variada, ya que es capaz de originar sistemas abiertos o cerrados tipo cubo como los que se muestran a continuación.

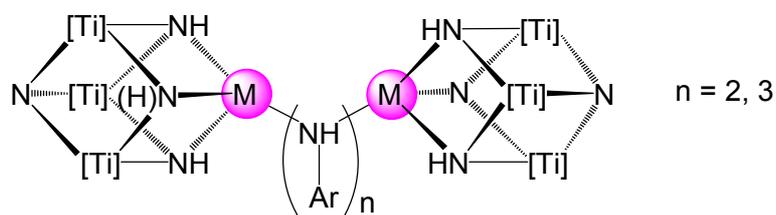
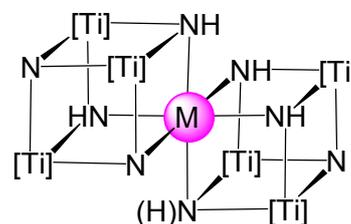
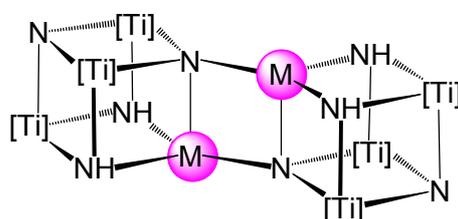
### AZAHETEROMETALOCUBANOS



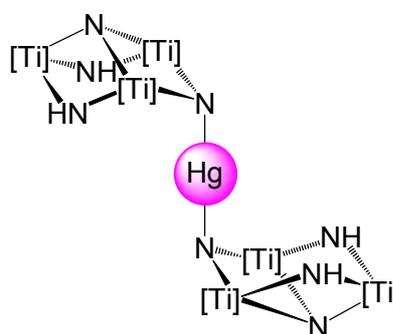
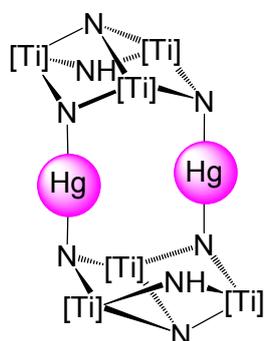
[M] = Fragmento inorgánico

[Ti] = TiCp\*

### AZAHETEROMETALODICUBANOS



### ESTRUCTURAS ABIERTAS DE CUBO INCOMPLETO





# **MOLECULAR NITRIDES CONTAINING TITANIUM AND GROUP 1, 2 OR 12 ELEMENTS**

## **Summary**

**Chapter 1. Introduction**

**Chapters 2 - 4. Results and methodology**

**Conclusions**

**References**



## Chapter 1. Introduction

Transition-metal nitrido complexes have been studied extensively in the past few decades.<sup>[2,3]</sup> Besides complexes with a terminal nitrido functionality  $[M]\equiv N$ , there are also polynuclear compounds with nitrido bridges. Polynuclear nitrido complexes are promising precursors in the synthesis of metal nitride materials.<sup>[10]</sup> Moreover, these compounds are referred as models or intermediates in dinitrogen fixation and activation processes.<sup>[5,6,8]</sup> Finally, nitrido complexes are also of wide interest in theoretical studies.<sup>[4]</sup>

In this context, early transition-metal nitrido complexes usually exhibit complicated polynuclear structures, whose characterization can be extremely hard.<sup>[13]</sup> In many cases, the nitrido ( $N^{3-}$ ) group is accompanied by amido ( $NH_2^-$ ) or imido ( $NH^{2-}$ ) ligands, like those found in the imido-nitrido titanium complex  $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$  (**1**) ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ).<sup>[16,19]</sup> The structure determined for **1** shows an incomplete cube  $[Ti_3N_4]$  core with three NH electron donor imido groups in the base, which resembles those found in chalcogenide-bridged compounds with  $[M_3Q_4]$  cores. These  $M_3Q_4$  aggregates are useful precursors on the synthesis of cube-type  $[M'M_3Q_4]$  clusters via incorporation of heterometals  $M'$  into their incomplete cube structure.<sup>[20,21]</sup> On the basis of this similarity, our initial work has shown that **1** is capable of acting as a neutral tridentate ligand to  $d^0$ ,  $d^6$  and  $d^8$  transition metal centers through the basal NH groups.<sup>[24,25,26,28]</sup> These imido groups can also be deprotonated if the coordination sphere of the incorporated metal contains imido, amido or alkyl ligands, to give anionic forms of **1**, via elimination of amine or alkane.<sup>[16,25,26]</sup> In main-group chemistry, we have demonstrated the ability of **1** to coordinate metal halides and cyclopentadienides to yield stable adducts.<sup>[77,78]</sup>

In this way, our group has reported a new family of polynuclear nitrido complexes with cube-type structures (azaheterometallocubanes), and in this Thesis, we describe a systematic study on the incorporation of s-block metals and Group 12 elements into the preorganized structure of complex **1**.

**Chapter 2. Azaheterometallobanes of Titanium with Group 1 or 2 elements**

Treatment of  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) with alkali-metal bis(trimethylsilyl)amido derivatives  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  affords edge-linked double-cube nitrido complexes  $[\text{M}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  ( $\text{M} = \text{Li}$  (**2**),  $\text{Na}$  (**3**),  $\text{K}$  (**4**),  $\text{Rb}$  (**5**),  $\text{Cs}$  (**6**)) or corner-shared double-cube nitrido complexes  $[\text{M}(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Na}$  (**7**),  $\text{K}$  (**8**),  $\text{Rb}$  (**9**),  $\text{Cs}$  (**10**)) depending on reagents ratio (1:1 or 2:1) and reaction conditions.

The preorganized ligand **1** reacts with one equivalent of magnesium amido-, alkyl- and cyclopentadienyl compounds  $[\text{MgR}_2(\text{thf})_n]$  to give single cube-type molecular nitrides  $[\text{RMg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**11**),  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  (**12**),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (**13**),  $\text{Cp}$  (**14**)). Analogous reactions with the heavier alkaline-earth bis(trimethylsilyl)amido derivatives  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  allow to isolate or identify new single cube-type complexes  $[(\text{thf})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  ( $\text{M} = \text{Ca}$  (**16**),  $\text{Sr}$  (**17**),  $\text{Ba}$  (**18**)).

The magnesium amido **11** and cyclopentadienyl **14** complexes are stable in solution for long periods of time, but magnesium alkyls (**12** and **13**) and derivatives bearing the heavier alkaline-earth elements (**16**, **17** and **18**) undergo ligand redistribution reactions to give corner-shared metallobicubanes  $[\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}$  (**15**),  $\text{Ca}$  (**19**),  $\text{Sr}$  (**20**),  $\text{Ba}$  (**21**)). Those compounds were also prepared through the reaction of the metalloligand **1** with the corresponding Group 2 amido reagent on a 2:1 ratio.

The tetrahydrofuran molecules of calcium and strontium derivatives **16** and **17** are easily displaced with 4-*tert*-butylpyridine, affording the analogous compounds  $[(t\text{Bupy})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  ( $\text{M} = \text{Ca}$  (**22**),  $\text{Sr}$  (**23**)) with an enhanced thermal stability, but their solutions still decompose at room temperature to give the insoluble double-cube complexes **19** and **20**.

On the other hand, treatment of **16** and **11** with anilines  $\text{NH}_2\text{Ar}$  in toluene affords the arylamido complexes  $[(\text{ArHN})\text{M}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_n$  ( $\text{M} = \text{Ca}$ ,  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $n = 2$  (**24**);  $\text{M} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $n = 1$  (**25**)). Derivatives **24** and **25** react with chloroform- $d_1$  at room temperature to give the

metal halide adducts  $[\text{Cl}_2\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (M = Ca (**26**), Mg (**27**)). A solution of **25** in *n*-hexane gave complex  $[\{\mu\text{-NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}_3\text{Mg}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2]\}]$  (**28**), which shows three  $\mu$ -4-methylanilido ligands bridging two  $[\text{MgTi}_3\text{N}_4]$  cube-type cores according to an X-ray crystal structure determination.

### Chapter 3. Azaheterometallocubanes of Titanium with Group 12 elements

#### Part I. Azaheterometallocubanes of Titanium with Zinc

Treatment of **1** with zinc complexes  $[\text{ZnR}_2]$  leads to  $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**29**), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**30**), Me (**31**), CH<sub>2</sub>Ph (**32**), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>) (**34**)) via RH elimination. The reactions most likely involve the formation of adducts, but only the derivative  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**33**) has been identified by NMR spectroscopy. The amido compound **29** decomposes in the presence of ambient light to generate the alkyl complex  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{Me})_2\text{SiCH}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**35**).

The metalloligand **1** reacts with zinc dichloride in toluene at room temperature to produce the adduct  $[\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36**). Attempts to crystallize **36** in dichloromethane gave yellow crystals of the ammonia compound  $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**36b**). Treatment of chloride complex **36** with lithium reagents  $[\text{LiR}]$  provides an alternative route to **29**, **30**, **34** or the new cyclopentadienyl and indenyl zinc derivatives  $[\text{RZn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (R = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**37**), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> (**38**)).

The reaction of the amido compound **29** with one equivalent of terminal alkyne  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  in toluene gives the expected zinc acetylides  $[(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (R = CMe<sub>3</sub> (**39**), SiMe<sub>3</sub> (**40**), Ph (**41**)) via amine elimination. Surprisingly, complexes **40** and **41** are able to react with one equivalent of terminal alkyne affording the first alkynylimido clusters  $[(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CR})\}]$  (R = SiMe<sub>3</sub> (**42**), Ph (**43**)). DFT calculations performed by the research group of Josep María Poblet (Department de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona) demonstrate that this process involves a two-electron reduction of

the  $Ti_3$  fragment. The proposed mechanism consists of a concerted C-H bond activation leading to an alkynyltitanium complex, followed by alkynyl migration to the apical nitrido ligand. Compounds **41** and **43** can also be prepared by the treatment of the metalloligand **1** with  $[Zn(C\equiv CPh)_2]$ . In addition, the methyl derivative **31** reacts with terminal alkynes to give  $[MeZn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CR)\}]$  (R =  $SiMe_3$  (**44a**), Ph (**44b**)), but these alkynylimido clusters have been only identified by NMR spectroscopy.

### **Part II. Azaheterometallocubanes of Titanium with Cadmium/Mercury**

The reaction of the preorganized ligand **1** with cadmium dichloride in toluene at room temperature affords  $[Cl_2Cd\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**45**). Treatment of the adduct **45** with two equivalents of lithium amido-, alkyl-, cyclopentadienyl- and alkynyl derivatives  $[LiR]$  produces the cube-type compounds  $[RCd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (R =  $N(SiMe_3)_2$  (**46**),  $CH_2SiMe_3$  (**47**),  $C_5H_4(SiMe_3)$  (**48**),  $C\equiv CSiMe_3$  (**49**)). The amido compound **46** reacts with one equivalent of complex **1** to give the corner-shared metallodicubane  $[Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**50**).

On the other hand, mercury compounds with incomplete cube structure  $[RHg\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (R =  $N(SiMe_3)_2$  (**51a**),  $CH_2SiMe_3$  (**51b**)) have been identified by NMR spectroscopy. These complexes are formed by the reaction of the trinuclear system **1** with the mercury(II) derivatives  $[Hg\{N(SiMe_3)_2\}_2]$  or  $[Hg(CH_2SiMe_3)\{N(SiMe_3)_2\}]$ , respectively.

Treatment of the metalloligand **1** with mercury diiodide in toluene at room temperature leads to the adduct  $[I_2Hg\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**52**). The reaction of complex **52** with  $[K\{N(SiMe_3)_2\}]$  gives the compound  $[Hg_2\{(\mu_3-N)_2(\mu_3-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**53**), which shows two mercury atoms bridging two incomplete cube moieties according to an X-ray crystal structure determination. Finally, the potassium azametallodicubane  $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$  (**4**) reacts with one equivalent of mercury diiodide to produce  $[Hg\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**54**).

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 spectroscopy,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy, mass spectrometry and microanalysis (C, H, N). In addition, complexes **2**, **3**, **8 - 11**, **15**, **19 - 21**, **24**, **28**, **29**, **34**, **36b**, **42**, **49**, **50** and **53** were also characterized by X-ray single crystal structure determinations, carried out by Dr. Avelino Martín at the Universidad de Alcalá.

## Conclusions

1. Complex  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  (**1**) reacts with alkali-metal amido compounds to afford edge-linked or corner-shared double-cube molecular nitrides.

2. Treatment of the metalloligand with alkaline-earth derivatives gives single cube-type nitrido complexes. Most of them undergo ligand redistribution reactions to yield corner-shared azaheterometallocubanes, which are also prepared through the reaction of **1** with Group 2 disilylamides in a 2:1 ratio. Magnesium or calcium double-cube compounds with  $[\text{MTi}_3\text{N}_4]$  cores linked by arylamido ligands can be synthesized by treatment of the single cube derivatives with anilines.

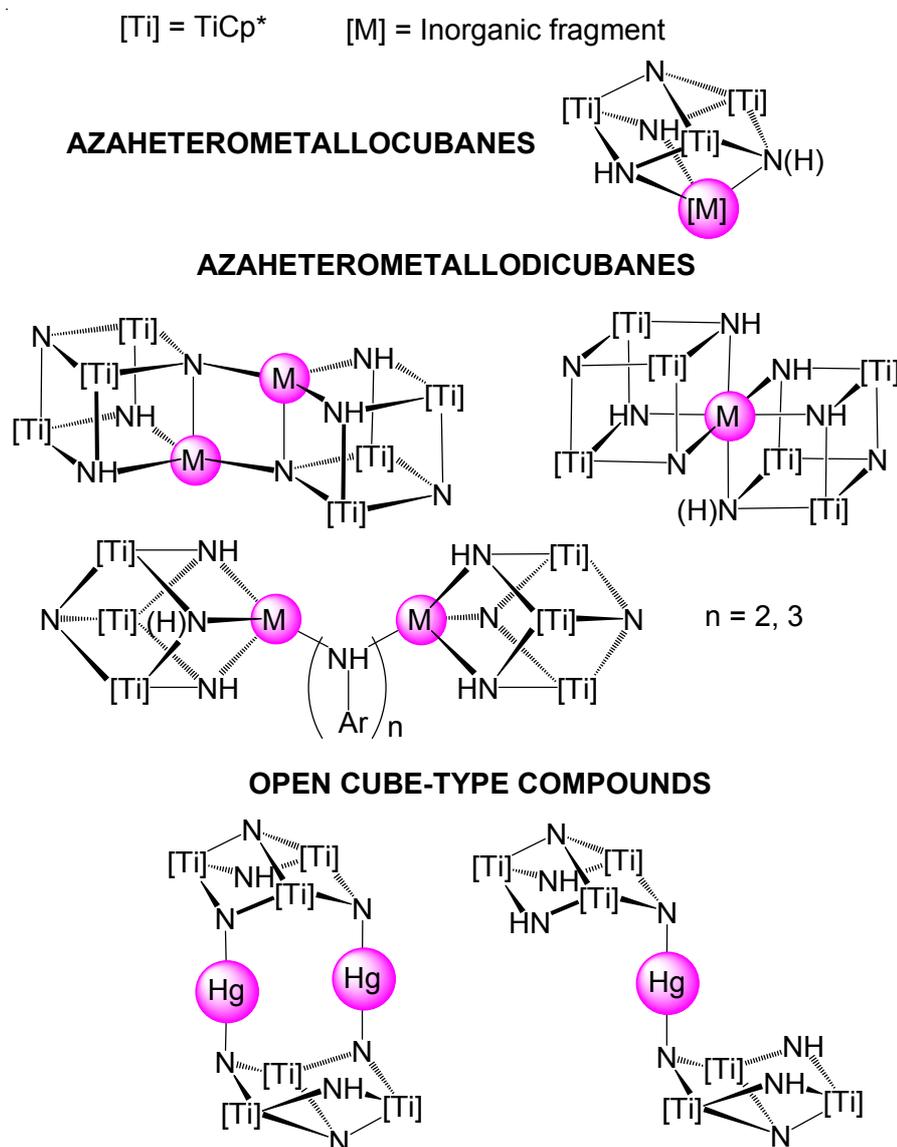
3. Azaheterometallocubanes containing single cube  $[\text{Ti}_3\text{ZnN}_4]$  cores are prepared through the reaction of complex **1** with zinc(II) derivatives or by treatment of the zinc chloride adduct  $[\text{Cl}_2\text{Zn}(\mathbf{1})]$  with the corresponding lithium reagents.

4. The novel alkynylimido clusters  $[(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CR})\}]$  are formed by reaction of alkynyl metallocubane complexes with terminal alkynes. The process involves a two-electron reduction of the  $\text{Ti}_3$  system.

5. The metathesis reaction of the cadmium chloride adduct  $[\text{Cl}_2\text{Cd}(\mathbf{1})]$  with lithium derivatives produces single cube nitrido complexes bearing  $[\text{CdTi}_3\text{N}_4]$  cores. A corner-shared azametallodicycubane with cadmium at the common vertex was also synthesized.

6. Complex  $\mathbf{1}$  incorporates mercury(II) derivatives showing a tendency to form incomplete cube compounds with a linear geometry about the mercury atoms.

7. The preorganized ligand  $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$  ( $\mathbf{1}$ ) allows synthesize compounds with a large structural diversity due to its capability of building open or close cube-type systems as depicted below.



## BIBLIOGRAFÍA

---



- 1 (a) W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 369-396. (b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413-426.
- 2 (a) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, Nueva York, **1988**. (b) R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83-124.
- 3 (a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955-978. (b) K. Dehnicke, F. Weller, J. Strähle, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 125-135.
- 4 (a) R. A. Wheeler, R. Hoffman, 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.
- 5 (a) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115-1133. (b) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 379-409.
- 6 (a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76-78. (b) C. M. Kozak, P. Mountford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1186-1189.
- 7 G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444-10445.
- 8 H.-J. Himmel, M. Reiher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6264-6288.
- 9 (a) N. Kuganathan, J. C. Green, H.-J. Himmel, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1253-1262. (b) H.-J. Himmel, O. Hübner, W. Klopper, L. Manceron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2799-2802.
- 10 (a) S. T. Oyama (Ed.), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie A&P, Londres, **1996**. (b) L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, Nueva York, **1971**.
- 11 (a) M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Dyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7989-7994. (b) M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, D. Proserpio, A. Bielecki, D. B. Zax, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2468-2480.

- 12 (a) S. C. Lee, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3595-3600. (b) M. V. Bennett, S. Stoian, E. L. Bominaar, E. Münck, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12378-12386. (c) M. V. Bennett, R. H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5613-5616.
- 13 (a) M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3854-3858. (b) G. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. Hao, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2000**, *19*, 2823-2825. (c) G. Bai, P. Müller, H. W. Roesky, I. Usón, *Organometallics* **2000**, *19*, 4675-4677. (d) G. Bai, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1125-1129.
- 14 M. M. Banaszak Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518-1526.
- 15 C. Yélamos, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1996**.
- 16 A. Abarca, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 642-651.
- 17 P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2185-2186.
- 18 C. D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, T. S. Cameron, *Organometallics* **1996**, *15*, 1758-1759.
- 19 H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 754-755.
- 20 (a) J. Zhou, J. W. Raebiger, C. A. Crawford, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6242-6250. (b) R. Hernández-Molina, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3137-3148. (c) R. Hernández-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223-230. (d) K. Herbst, P. Zanello, M. Corsini, N. D'Amelio, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 974-981. (e) I. Takei, K. Suzuki, Y. Enta, K. Dohki, T. Suzuki, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2003**, *22*, 1790-1792. (f) R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290. (g) R. A. Henderson, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2365-2437.
- 21 M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46-52.

- 22 K. Herbst, B. Rink, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Organometallics* **2001**, *20*, 3655-3660.
- 23 A. Abarca, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2002**.
- 24 A. Abarca, M. Galakhov, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, J. P. Sarasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 534-537.
- 25 A. Abarca, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3460-3463.
- 26 A. Abarca, M. V. Galakhov, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2337-2346.
- 27 K. Freitag, *Diplomarbeit*, Organisch-Chemisches Institut Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (Alemania) y Universidad de Alcalá, **2000**.
- 28 K. Freitag, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3645-3651.
- 29 (a) M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4515-4521. (b) M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1483-1490. (c) R. D. Köhn, Z. Pan, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2344-2347. (d) R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 793-796.
- 30 (a) S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45-53. (b) M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4607-4616. (c) 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. (d) M. V. Baker, D. H. Brown, N. Somers, A. H. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 2161-2166.
- 31 C. Pettinari, C. Santini, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 1, A. B. P. Lever, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier, **2004**, 159-210.
- 32 (a) D. L. Reger, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1-28. (b) H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.*

- 2005**, 635-651. (c) C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525-543.
- 33 E. E. Pullen, D. Rabinovich, C. D. Incarvito, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1561-1567.
- 34 (a) L. F. Szczepura, L. M. Whitam, 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.
- 35 P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 71-83.
- 36 P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1998**, 1007-1008.
- 37 (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980. (b) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College, Londres, **1999**.
- 38 J. A. R. Schmidt, G. R. Giesbrecht, C. Cui, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2003**, 1025-1033.
- 39 F. García, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, M. C. Rogers, J. S. Silvia, D. S. Wright, *Organometallics* **2006**, *25*, 2561-2568.
- 40 C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770-2778.
- 41 M. García Castro, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2006**.
- 42 (a) T. P. Hanusa, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 3, G. F. R. Parkin, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier, **2004**, 1-92. (b) K. Ruhlandt-Senge, K. W. Henderson, P. C. Andrews, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 2, K. Meyer, D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree (Eds.), Elsevier, **2007**, 2-65. (c) T. P. Hanusa, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 2, K. Meyer, D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree (Eds.), Elsevier, **2007**, 68-152.
- 43 (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>a</sup> ed., Wiley-Interscience, Nueva York, **1999**. (b) N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>a</sup> ed.,

- Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**. (c) N. Wiberg (Ed.), *Holleman-Wiberg Inorganic Chemistry*, 1<sup>a</sup> ed. en inglés, Academic Press, Nueva York, **2001**.
- 44 M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**.
- 45 (a) D. J. Burkey, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, *13*, 2773-2786. (b) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 354-357. (c) W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5602-5608. (d) M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4862-4870.
- 46 (a) F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4143-4146. (b) S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429-1434. (c) K. W. Henderson, P. G. Williard, *Organometallics* **1999**, *18*, 5620-5626. (d) D. R. Armstrong, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, W. J. Kerr, F. S. Mair, J. H. Moir, P. H. Moran, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4063-4068.
- 47 (a) F. Antolini, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Merle, *Chem. Commun.* **2000**, 1301-1302. (b) A. G. Avent, F. Antolini, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2006**, 919-927.
- 48 (a) W. Clegg, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **2000**, 223-224. (b) F. Antolini, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3391-3400.
- 49 K. F. Tesh, B. D. Jones, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6590-6591.
- 50 (a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339-346. (b) J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10198-10202.
- 51 (a) J. L. Sebestl, T. T. Nadasdi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1289-1294. (b) Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Organometallics* **2005**, *24*, 836-841. (c) Y. Tang, L. N. Zakharov,

- W. S. Kassel, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2014-2022.
- 52 (a) K.-C. Yang, C.-C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 176-187. (b) B. Conway, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. Weatherstone, *Dalton Trans.* **2005**, 1532-1544. (c) M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6439-6444.
- 53 (a) K. W. Henderson, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2535-2538. (b) M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 273-284. (c) W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, R. B. Rowlings, V. Wilson, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1923-1930. (d) D. R. Armstrong, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 409-413. (e) A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2002**, *21*, 4718-4725.
- 54 (a) D. Stalke, M. Wedler, F. T. Edelman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, C1-C5. (b) K. Kincaid, C. P. Gerlach, G. R. Giesbrecht, J. R. Hagadorn, G. D. Whitener, A. Shafir, J. Arnold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5360-5366. (c) G. D. Whitener, J. R. Hagadorn, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1249-1255. (d) S. T. Liddle, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 402-408. (e) A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6349-6355. (f) A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224-232.
- 55 (a) M. L. Cole, P. C. Junk, L. M. Louis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3906-3914. (b) M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3093-3107.
- 56 (a) F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 127-145. (b) A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977-1981. (c) R. Fleischer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2413-2419. (d) R. Fleischer, D. Stalke,

- J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 173-182. (e) G. R. Giesbrecht, A. Shafir, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3601-3604.
- 57 (a) S. Harder, *Organometallics* **2002**, *21*, 3782-3787. (b) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 48-49. (c) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717-6725. (d) H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, *23*, 4995-5002.
- 58 (a) D. Hoffmann, F. Hampel, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 13-17. (b) D. Hoffmann, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193-1200. (c) D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van E. Hommes, P. v. R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528-536. (d) H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 19-25. (e) V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 81-88.
- 59 (a) K. Gregory, M. Bremer, P. v. R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1224-1226. (b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1386-1387. (c) D. Barr, W. Clegg, L. Cowton, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 891-892. (d) M. Pfeiffer, T. Stey, H. Jehle, B. Klüpfel, W. Malisch, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2001**, 337-338. (e) H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 167-172.
- 60 (a) U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215-216. (b) S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 825-827. (c) U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1201-1206. (d) N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1-18. (e) M. G. Davidson, P. R.

- Raithby, A. L. Johnson, P. D. Bolton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3445-3452.
- 61 F. J. Craig, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, M. D. Spicer, *Chem. Commun.* **1996**, 1951-1952.
- 62 (a) S. J. Trepanier, S. Wang, *Organometallics* **1993**, *12*, 4207-4210. (b) G. L. J. van Vliet, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, G. W. Klumpp, A. L. Spek, M. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1091-1094.
- 63 (a) D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, D. Moncrieff, M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1774-1776. (b) A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 73-86. (c) B.-J. Bae, J. T. Park, I.-H. Suh, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 214-219. (d) T. Hatanpää, M. Vehkamäki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala, M. Leskelä, *Dalton Trans.* **2004**, 1181-1188. (e) R. I. Yousef, B. Walfort, T. Ruffer, C. Wagner, H. Schmidt, R. Herzog, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1178-1191.
- 64 (a) H. Viebrock, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B* **1994**, *49*, 89-99. (b) J. W. Park, J. T. Kim, S. M. Koo, C. G. Kim, Y. S. Kim, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2547-2555.
- 65 (a) G. E. Herberich, E. Barday, A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 127-131. (b) H. H. Giese, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1195-1205. (c) J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3273-3274.
- 66 (a) G. R. Giesbrecht, A. Gebauer, A. Shafir, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4018-4020. (b) B. Qian, L. M. Henling, J. C. Peters, *Organometallics* **2000**, *19*, 2805-2808.
- 67 (a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 51-63. (b) H. Viebrock, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1257-1259. (c) G. Becker, M. Niemeyer, O. Mundt, W. Schwarz, M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Nöth, Z.

- Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2605-2621.
- 68 (a) K. Dippel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1074-1075. (b) K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 237-241. (c) T. Kottke, D. Stalke, *Organometallics* **1996**, *15*, 4552-4558.
- 69 (a) D. L. Reger, J. E. Collins, M. A. Matthews, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6266-6269. (b) D. L. Reger, J. E. Collins, W. A. Flomer, A. L. Rheingold, C. Incarvito, L. A. Guzei, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2491-2494. (c) D. L. Reger, C. A. Little, M. D. Smith, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 19-27.
- 70 (a) K. Weis, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5589-5591. (b) H. K. Joshi, M. E. Arvin, J. C. Durivage, N. E. Gruhn, M. D. Carducci, B. L. Westcott, D. L. Lichtenberger, J. H. Enemark, *Polyhedron* **2004**, *23*, 429-438.
- 71 (a) J. L. Kisko, T. Hascall, C. Kimblin, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1929-1935. (b) J. Reglinski, M. D. Spicer, M. Garner, A. R. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2317-2318. (c) S. Guo, F. Peters, F. F. de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928-4936.
- 72 (a) R. Han, A. Looney, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7276-7278. (b) R. Han, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C43-C46. (c) R. Han, G. Parkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1010-1020. (d) R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 748-757.
- 73 J. L. Kisko, T. Fillebeen, T. Hascall, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 22-26.
- 74 C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 75 (a) T. R. Belderraín, L. Contreras, M. Paneque, E. Carmona, A. Monge, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, C5-C7. (b) T. R. Belderraín, L.

- Contreras, M. Paneque, E. Carmona, A. Monge, C. Ruiz, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3453-3463.
- 76 (a) S. G. Dutremez, D. B. Leslie, W. E. Streib, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, C1-C2. (b) Y. Sohrin, H. Kokusen, S. Kihara, M. Matsui, Y. Kushi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4128-4136. (c) Y. Sohrin, M. Matsui, Y. Hata, H. Hasegawa, H. Kokusen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4376-4383.
- 77 M. García-Castro, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1030-1041.
- 78 M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Organometallics* **2004**, *23*, 1496-1500.
- 79 K. Freitag, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3644-3651.
- 80 M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 647-651.
- 81 M. Mena, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1988**.
- 82 R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- 83 M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96-101.
- 84 E. R. Lippincott, J. Xavier, D. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2262-2266.
- 85 E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*, Springer, Barcelona, **2001**.
- 86 (a) T. M. Gilbert, R. R. Ryan, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1989**, *8*, 857-859. (b) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959-2964.
- 87 (a) T. Chivers, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2001**, 1922-1923. (b) T. Chivers, M. Krahn, G. Schatte, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3994-4005. (c) K. V. Axenov, V. V. Kotov, M. Klinga, M. Leskelä, T. Repo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 695-706.

- 88 (a) L. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5036-5038. (b) J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 5683-5690. (c) F. García, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, M. C. Rogers, D. S. Wright, *Organometallics* **2004**, *23*, 3884-3890. (d) T. Chivers, D. J. Eisler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6686-6689.
- 89 (a) T. Chivers, A. Downard, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2603-2605. (b) T. Chivers, A. Downard, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4347-4353.
- 90 W. L. Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Nueva York, **1991**, pág. 107.
- 91 (a) W. Clegg, M. McGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 93-95. (b) J. Barker, N. D. R. Barnett, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, P. O'Neil, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1366-1368. (c) R. P. Kamalesh Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4981-4984.
- 92 P. C. Andrews, W. Clegg, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1440-1441.
- 93 G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, P. J. A. Rodger, *Chem. Commun.* **2001**, 1400-1401.
- 94 (a) N. Wiberg (Ed.), *Holleman-Wiberg Inorganic Chemistry*, 1<sup>a</sup> ed. en inglés, Academic Press, Nueva York, **2001**, 1756-1759. (b) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751-767.
- 95 K. Izod, W. McFarlane, B. V. Tyson, W. Clegg, R. W. Harrington, S. T. Liddle, *Organometallics* **2003**, *22*, 3684-3690.
- 96 M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845-11854.
- 97 (a) A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 3088-3097. (b) X. He, J. F. Allen, B. C. Noll, A. R. Kennedy, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6920-6921.

- 98 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., Clarendon, Oxford, **1995**, pág. 1288.
- 99 (a) S. C. Sockwell, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3393-3399. (b) M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209-2214. (c) A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 3166-3168. (d) A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2005**, 278-284. (e) S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474-3478.
- 100 (a) P. Sobota, J. Utko, T. Lis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2077-2079. (b) F. A. Cotton, M. Shang, *Organometallics* **1990**, *9*, 2131-2137.
- 101 (a) N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, C. Pietzsch, P. Zanello, M. Fontani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 145-151. (b) H. Sachdev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2681-2685. (c) M. Vestergren, J. Eriksson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 215-224.
- 102 A. T. Yordanov, D. M. Roundhill, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 93-124.
- 103 (a) R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875-1914. (b) J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 338-345.
- 104 (a) L. Prodi, C. Bargossi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Su, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, P. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6769-6770. (b) L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 59-83. (c) C. Bargossi, M. C. Fiorini, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 17-32. (d) P. Jiang, Z. Guo, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 205-229.
- 105 (a) H. Handel, F. R. Muller, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *44*, 514-521. (b) B. Valdya, J. Zak, G. J. Bastiaans, M. D. Porter, J. L. Hallman, N. A. R. Nabulsi, M. D. Utterback, B. Strzelbicka, R. A. Bartsch, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4101-4111. (c) T. F. Baumann, J. G. Reynolds, G. A. Fox, *Chem. Commun.* **1998**, 1637-1638. (d) D. Esteban, D. Bañobre, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, R. Bastida, A. Macías, A. Rodríguez, D. E. Fenton, H. Adams, J. Mahía, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1445-1456.

- 106 (a) J. G. Wright, M. J. Natan, F. M. MacDonnell, D. M. Ralston, T. V. O'Halloran, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 323-412. (b) S. J. Archibald, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 6, D. E. Fenton, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier, **2004**, 1147-1251.
- 107 (a) J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid, **2002**. (b) M. Vallet (coordinadora), J. Faus, E. García-España, J. Moratal, *Introducción a la Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid, **2003**. (c) *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 8, L. Que Jr., W. B. Tolman, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier, **2004**. (d) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Química Inorgánica*, 2ª ed., Pearson Prentice Hall, Madrid, **2006**.
- 108 (a) B. L. Vallee, D. S. Auld, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 543-551. (b) M. J. Stillman, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 461-511.
- 109 G. Parkin, *Chem. Commun.* **2000**, 1971-1985.
- 110 H. Strasdeit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 707-709.
- 111 M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 43-134.
- 112 (a) G. Cova, D. Galizzioli, D. Giusto, F. Morazzoni, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 343-346. (b) P. G. Hodgson, B. R. Penfold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1870-1872. (c) N. Ray, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1105-1111. (d) S. S. Massoud, H. Chun, R. Wen, I. Bernal, *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 1065-1078. (e) E. Bartoszak-Adamska, R. Bregier-Jarzebowska, L. Lomozik, *Polyhedron* **2002**, *21*, 739-744.
- 113 G. K. Patra, I. Goldberg, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2195-2199.
- 114 (a) G. A. Koutsantonis, F. C. Lee, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1975-1976. (b) D. Barr, A. J. Edwards, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 175-179. (c) R. J. Pafford, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1974-1980. (d) R. J. Pafford, J.-H. Chou, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3779-3786. (e) T. K. Maji, S. Sain, G. Mostafa, D.

- Das, T.-H. Lu, N. Ray Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3149-3153. (f) S.-T. Zheng, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2426-2430.
- 115 (a) H. Strasdeit, A.-K. Duhme, M. Weber, S. Pohl, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 437-440. (b) L. J. Zompa, H. Diaz, T. N. Margulis, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 131-137. (c) W. Gu, C.-Z. Xie, H.-D. Bian, P. Chen, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 427-431. (d) M. L. Helm, G. P. Helton, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5696-5705.
- 116 (a) M. Haufe, R. D. Köhn, R. Weimann, G. Seifert, D. Zeigan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 121-129. (b) M. Haufe, R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 263-266. (c) R. D. Köhn, Z. Pan, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2005**, 2793-2797.
- 117 (a) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, A. C. Jones, *Organometallics* **1991**, *10*, 3196-3200. (b) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, A. C. Jones, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 139-140. (c) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 675-689. (d) M. A. Malik, M. Motevalli, J. R. Walsh, P. O'Brien, A. C. Jones, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 731-736.
- 118 (a) P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wieghardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1451-1457. (b) G. C. Silver, P. Gantzel, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2487-2489. (c) F. Grob, A. Müller-Hartmann, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2363-2370. (d) F. H. Fry, P. Jensen, C. M. Kepert, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5637-5644. (e) F. H. Fry, G. D. Fallon, L. Spiccia, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 57-66.
- 119 (a) R. I. Haines, *Rev. Inorg. Chem.* **2001**, *21*, 165-206. (b) L. Tei, A. Bencini, A. J. Blake, V. Lippolis, A. Perra, B. Valtancoli, C. Wilson, M. Schröder, *Dalton Trans.* **2004**, 1934-1944.
- 120 H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 589-596.

- 121 (a) G. Gioia Lobbia, D. Leonesi, A. Cingolani, A. Lorenzotti, F. Bonati, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1987**, *17*, 909-922. (b) G. Gioia Lobbia, F. Bonati, A. Cingolani, D. Leonesi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1989**, *19*, 827-839.
- 122 (a) T. Astley, J. M. Gulbis, M. A. Hitchman, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 509-515. (b) C. Titze, J. Hermann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1095-1103. (c) D. L. Reger, J. E. Collins, S. M. Myers, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4904-4909. (d) A. Cingolani, D. Martini, F. Marchetti, C. Pettinari, M. Ricciutelli, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 641-650.
- 123 (a) I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 220-222. (b) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 274-288.
- 124 R. Han, I. B. Gorrell, A. G. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 717-719.
- 125 (a) D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5216-5222. (b) D. L. Reger, S. M. Myers, S. S. Mason, D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, J. H. Reibenspies, A. S. Lipton, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10998-11005.
- 126 D. L. Reger, S. S. Mason, *Organometallics* **1993**, *12*, 2600-2603.
- 127 (a) D. L. Reger, S. S. Mason, J. Takats, X. W. Zhang, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4345-4348. (b) D. L. Reger, T. D. Wright, M. D. Smith, A. L. Rheingold, S. Kassel, T. Concolino, B. Rhagitan, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1795-1807. (c) D. L. Reger, T. D. Wright, M. D. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 1-9.
- 128 (a) A. J. Canty, N. J. Minchin, J. M. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1107-1113. (b) A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1609-1611.

- 129 (a) G. Gioia Lobbia, F. Bonati, P. Cecchi, C. Pettinari, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 355-358. (b) G. Gioia Lobbia, P. Cecchi, F. Bonati, G. Rafaiiani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1992**, *22*, 775-789.
- 130 (a) J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 189-190. (b) P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 123-130.
- 131 (a) R. Blom, J. Boersma, P. H. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand.* **1986**, *A40*, 113-120. (b) B. Fischer, J. Boersma, G. van Koten, A. L. Spek, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 613-620.
- 132 D. Azarifar, M. P. Coles, S. M. El-Hamruni, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1718-1722.
- 133 M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, G. Wilkinson, R. D. Gillard (Eds.), Pergamon Press, **1987**, 161-188.
- 134 B. P. Block, R. A. Florentine, J. Simkin, G. Barth-Wehrenalp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 371-380.
- 135 (a) M. S. Chinn, J. Chen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6080-6084. (b) M. Steiner, H. Grützmacher, H. Prtitzkow, L. Zsolnai, *Chem. Commun.* **1998**, 285-286. (c) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749. (d) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4694-4702.
- 136 J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13405-13414.
- 137 R. Nast, O. Künzel, R. Müller, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2155-2160.
- 138 H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113-120.
- 139 (a) D. F. Ball, P. L. Goggin, D. C. McKean, L. A. Woodward, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 1358-1367. (b) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 175-188.

- 140 (a) E. Gallinella, B. Fortunato, P. Mirone, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 345-362. (b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (Part B)*, 5<sup>a</sup> ed., Wiley-Interscience Publication, Nueva York, **1997**, 285-291. (c) O. G. Garkusha, B. V. Lokshin, G. K. Borisov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 59-65.
- 141 (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.
- 142 (a) E. A. Jeffery, T. Mole, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 393-398. (b) J. Manna, K. D. John, M. D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 79-154.
- 143 (a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 501-504. (b) P. Wilhelm, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, **1999**, *82*, 338-346.
- 144 (a) P. A. van der Schaaf, E. Wissing, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, *12*, 3624-3629. (b) E. Rijnberg, J. Boersma, J. T. B. H. Jastrzebski, M. T. Lakin, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 3158-3164. (c) M. Driess, K. Merz, S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2517-2522.
- 145 (a) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662-2672. (b) G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 217-218.
- 146 R. Fernández, I. Resa, D. del Río, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics* **2003**, *22*, 381-383.
- 147 L. Nyulászi, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6872-6875.
- 148 C. P. Casey, J. M. O'Connor, *Organometallics* **1985**, *4*, 384-388.
- 149 B. E. Mann, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 3, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds.), Pergamon Press, **1982**, 89-171.

- 150 (a) M. Krieger, R. O. Gould, B. Neumüller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1434-1442. (b) J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2156-2162.
- 151 (a) R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1914-1923. (b) D. Berger, P. Wilhelm, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 326-337.
- 152 (a) R. Alsfasser, A. K. Powell, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 685-694. (b) H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5034-5036.
- 153 (a) H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 747-758. (b) Y. Tang, A. M. Félix, B. J. Boro, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Polyhedron* **2005**, 24, 1093-1100.
- 154 O. Just, D. A. Gaul, W. S. Rees Jr., *Polyhedron* **2001**, 20, 815-821.
- 155 (a) B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 223-233. (b) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 165-173.
- 156 T. Yamaguchi, O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **1981**, A35, 727-728.
- 157 (a) W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 298-300. (b) J. Qin, N. Su, C. Dai, C. Yang, D. Liu, M. W. Day, B. Wu, C. Chen, *Polyhedron* **1999**, 18, 3461-3464. (c) S.-G. Roh, Y.-C. Park, D.-K. Park, T.-J. Kim, J. H. Jeong, *Polyhedron* **2001**, 20, 1961-1965.
- 158 M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 539-544.
- 159 J. J. Mayerle, M. A. Flandera, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1374-1376.
- 160 (a) R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1324-1336. (b) P. Wilhelm, C. Boss, M. Pfammatter, M. Thommen, T. Ploom, S. Schauder, U. Berger, F. Vanhelimont, M. Förtsch, J. Hauser, H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2004-2006.

- 161 J. J. Carbó, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3095-3098.
- 162 C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1991**, *10*, 3781-3785.
- 163 J. Lorberth, F. Weller, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 145-160. Se ha empleado el procedimiento descrito en este trabajo para compuestos análogos  $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{R}]$  (R = Me, Et).
- 164 D. M. Heinekey, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1463-1466.
- 165 K. Harms, J. Merle, C. Maichle-Mössmer, W. Massa, M. Krieger, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1099-1104.
- 166 (a) B. Fischer, G. P. M. van Mier, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, C37-C40. (b) D. Bentz, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3175-3178.
- 167 M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Organometallics* **2007**, *26*, 408-416.
- 168 (a) D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10406-10407. (b) A. Looney, A. Saleh, Y. Zhang, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1158-1164. (c) D. L. Reger, S. M. Myers, S. S. Mason, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4996-5002.
- 169 D. Barr, A. J. Edwards, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1627-1628.
- 170 (a) W. R. McWhinnie, Z. Monsef-Mirzai, M. C. Perry, N. Shaikh, T. A. Hamor, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1193-1199. (b) G. Gioia Lobbia, B. Bovio, C. Santini, P. Cecchi, C. Pettinari, F. Marchetti, *Polyhedron* **1998**, *17*, 17-26. (c) T. Kitano, Y. Sohrin, Y. Hata, H. Wada, T. Hori, K. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1365-1373.
- 171 (a) L. D. Kosturko, C. Folzer, R. F. Stewart, *Biochemistry* **1974**, *19*, 3949-3952. (b) D. J. Brauer, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1770-1773. (c) D. M. L. Goodgame, S. P. W. Hill, D. J. Williams, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1507-1512.

- 172 A. J. Canty, G. B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L225-L227.
- 173 (a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636. (b) E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2005**, *101*, nº 2, 13-21.
- 174 (a) J. Bravo, J. S. Casas, Y. P. Mascarenhas, A. Sánchez, C. de O. P. Santos, J. Sordo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1100-1101. (b) F. Zamora, M. Sabat, M. Janik, C. Siethoff, B. Lippert, *Chem. Commun.* **1997**, 485-486. (c) S. J. Faville, W. Henderson, T. J. Mathieson, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 363-369. (d) J. B. King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350-9351. (e) S. Das, C.-H. Hung, S. Goswami, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8592-8597.
- 175 P. Pyykkö, M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2489-2493.
- 176 H. Schimdbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 31-36.
- 177 R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Blackie A&P an Imprint of Chapman & Hall, Londres, **1997**.
- 178 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>a</sup> ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, **1988**.
- 179 (a) ADF 2004.01, 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. Acta* **1998**, *100*, 307-313.
- 180 C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley Jr., *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 95-97.
- 181 R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.

- 
- 182 (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.
- 183 (a) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 2*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**, 45-47. (b) J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4038-4044.
- 184 K. Komatsu, Y. Murata, N. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T. S. M. Wan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101-6102.
- 185 R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 209-225.
- 186 A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 271-283.
- 187 F. Glockling, S. R. Stobart, J. J. Sweeney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2029-2031.



## APÉNDICE

---

## Compuestos incluidos en el Apéndice:

$[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$  (**4**): IR (pág. 247), RMN- $^1H$  (248) y  $^{13}C\{^1H\}$  (248)

$[K(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**8**): IR (247)

$\{[(Me_3Si)_2N]Mg\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}_2$  (**11**): IR (249), RMN- $^1H$  (250) y  $^{13}C\{^1H\}$  (250)

$[Mg\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**15**): IR (252) y estructura cristalina (252)

$[(thf)\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}_2Ca\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**16**): IR (249), RMN- $^1H$  (251) y  $^{13}C\{^1H\}$  (251)

$[Ca\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**19**): estructura cristalina (253)

$[Sr\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**20**): estructura cristalina (253)

$[Ba\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**21**): IR (254) y estructura cristalina (254)

$\{[\mu-NH(2,4,6-Me_3C_6H_2)]Ca\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}_2$  (**24**): IR (255)

$[Cl_2Mg\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**27**): IR (255)

$\{[(Me_3Si)_2N]Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}_2$  (**29**): IR (256), RMN- $^1H$  (257) y  $^{13}C\{^1H\}$  (257)

$\{[(Me_3Si)HN(Me)_2SiCH_2]Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}_2$  (**35**): IR (256), RMN- $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  (258)

$[(C_9H_7)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**38**): IR (259), RMN- $^1H$  (259) y  $^{13}C\{^1H\}$  (260)

$[(PhC\equiv C)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**41**): IR (260), RMN- $^1H$  (261) y  $^{13}C\{^1H\}$  (261)

$[(Me_3SiC\equiv C)Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CSiMe_3)\}]$  (**42**): IR (262), RMN- $^1H$  (262) y  $^{13}C\{^1H\}$  (263)

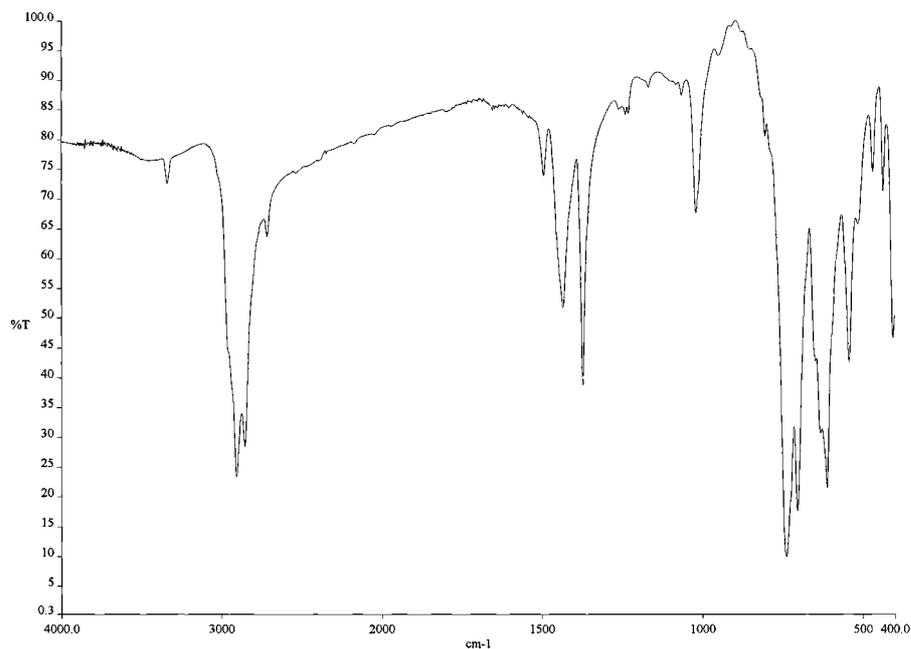
$[Cl_2Cd\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**45**): IR (263)

$[(Me_3SiCH_2)Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$  (**47**): IR (264), RMN- $^1H$  (264) y  $^{13}C\{^1H\}$  (265)

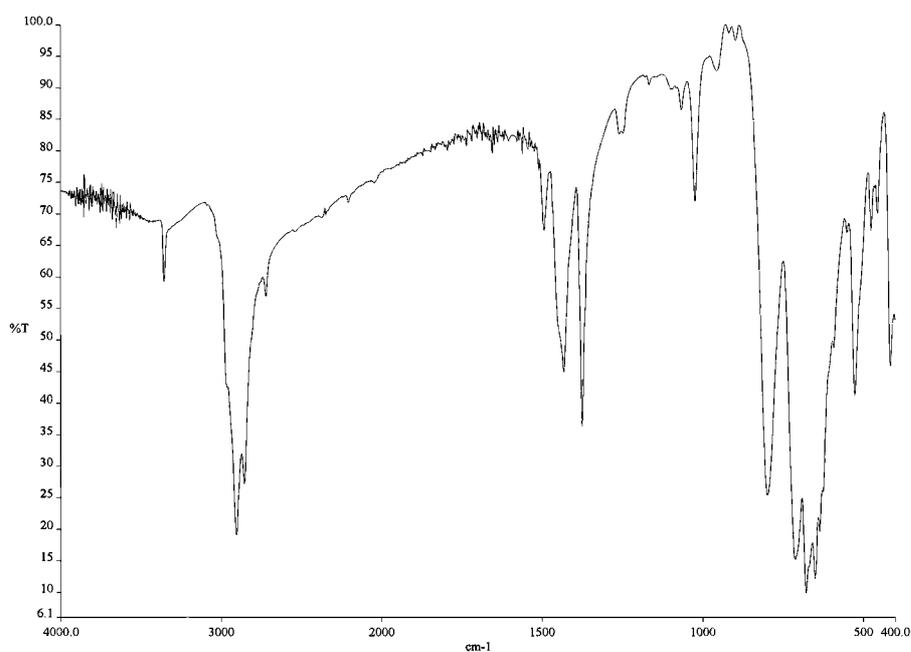
$[Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**50**): IR (265)

$[Hg_2\{(\mu_3-N)_2(\mu-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**53**): IR (266) y RMN- $^1H$  (266)

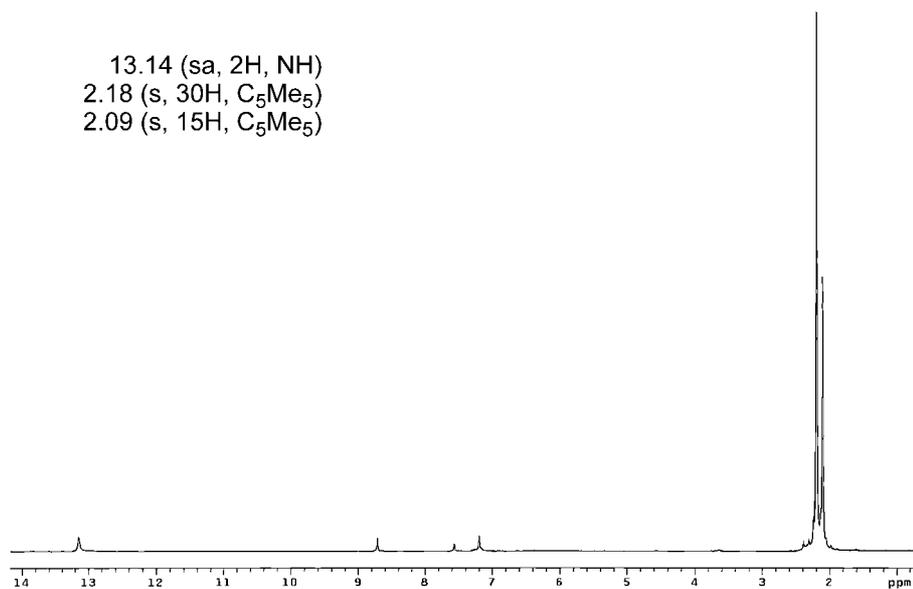
$[Hg\{(\mu_3-N)(\mu-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$  (**54**): IR (267) y RMN- $^1H$  (267)



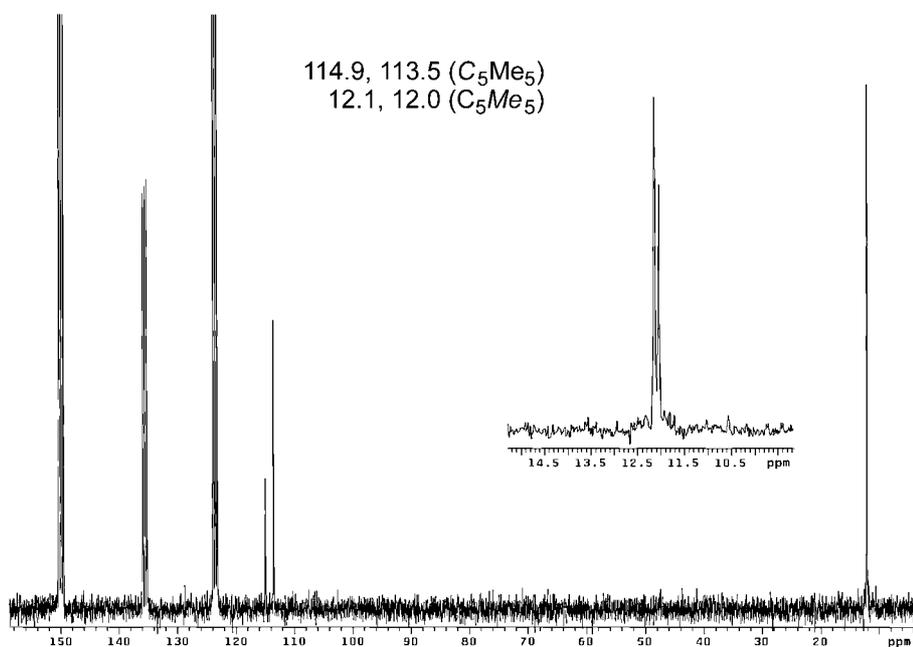
IR (en KBr) de  $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$  (**4**)



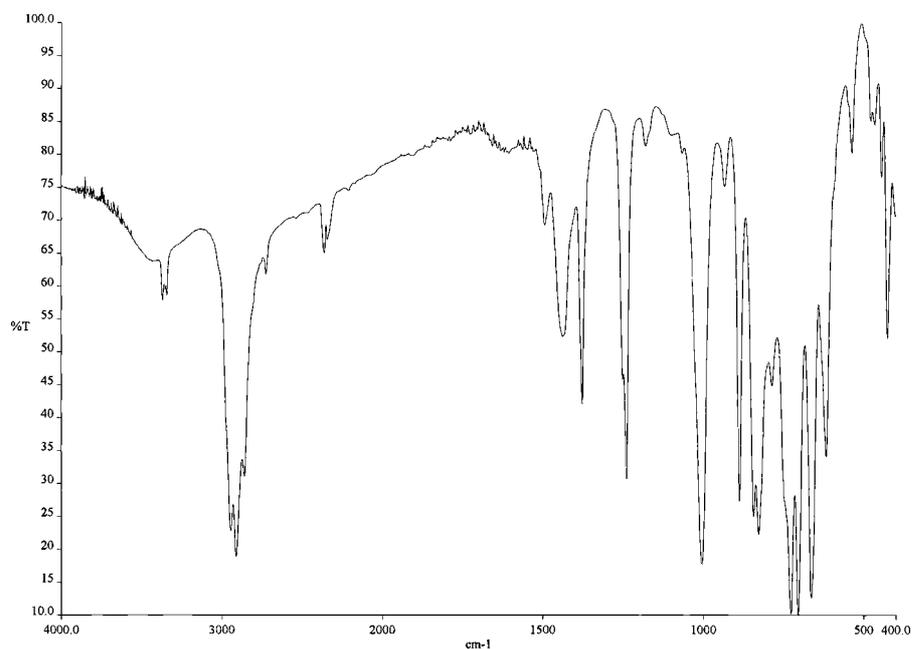
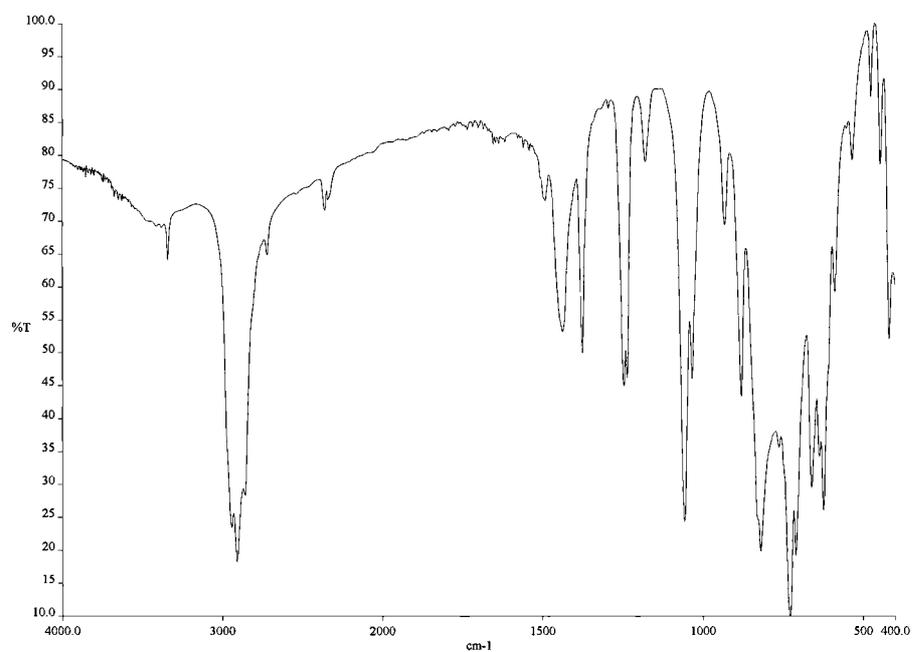
IR (en KBr) de  $[K(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$  (**8**)

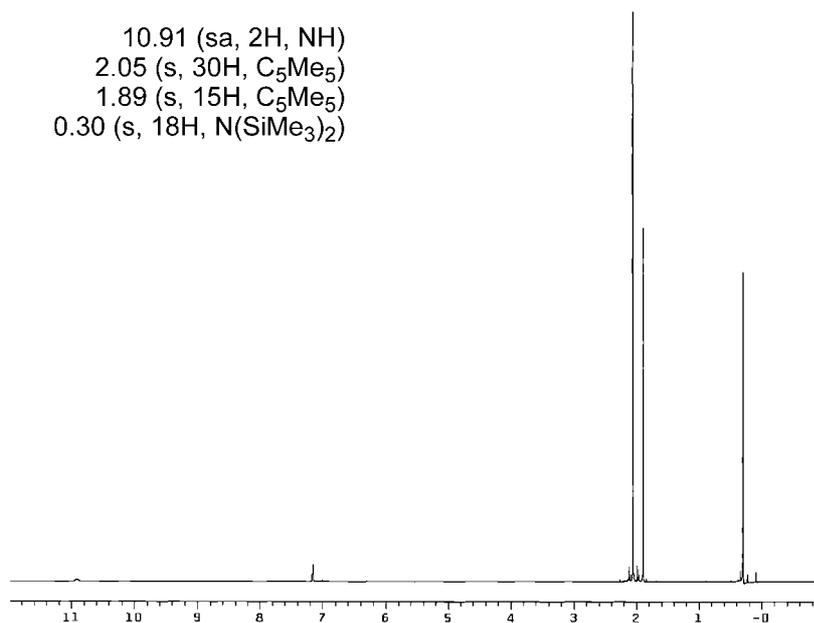


RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) de [K(μ<sub>4</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>{Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}]<sub>2</sub> (**4**)

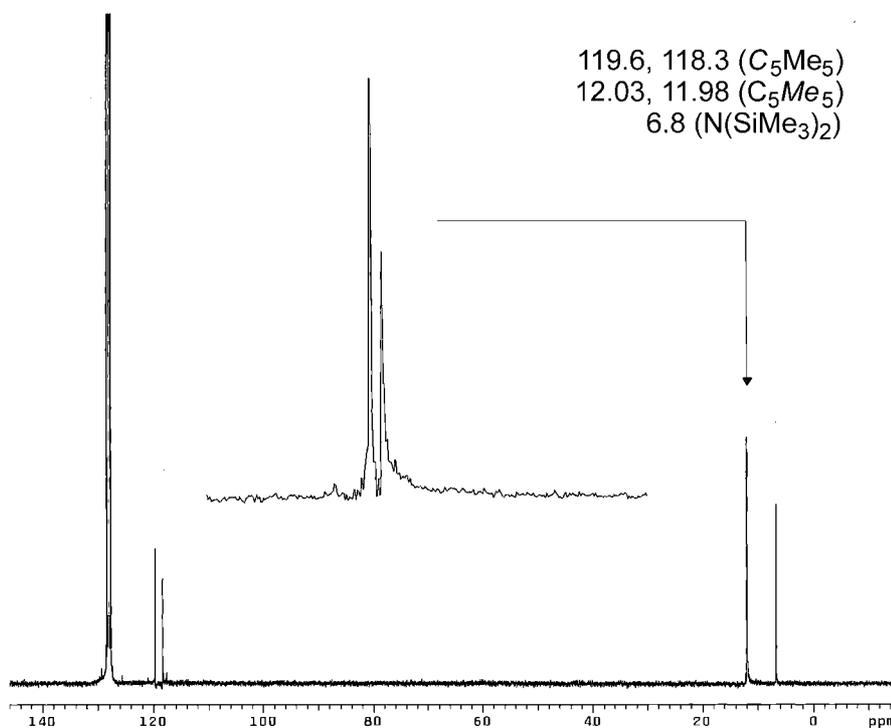


RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) de [K(μ<sub>4</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>{Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}]<sub>2</sub> (**4**)

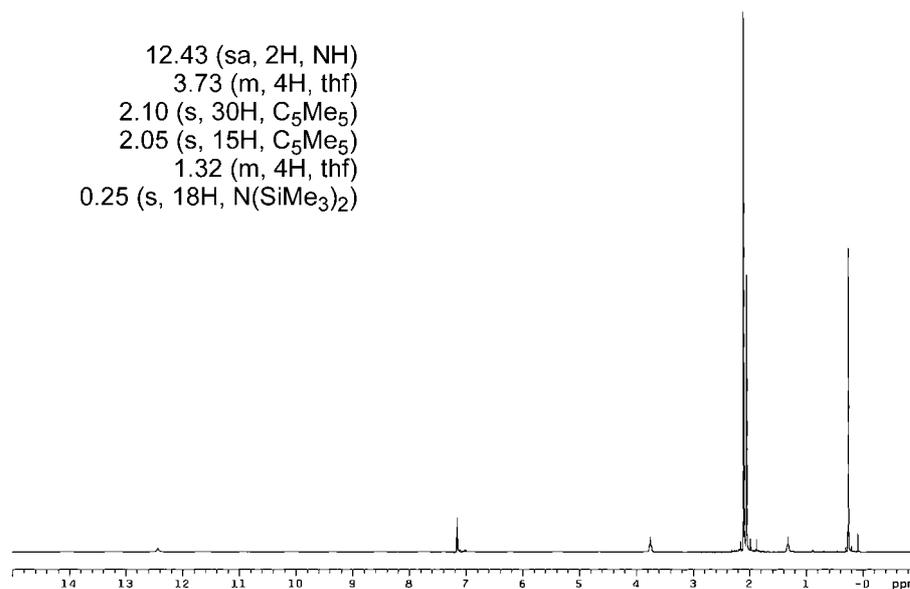
IR (en KBr) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**11**)IR (en KBr) de  $[(\text{thf})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**16**)



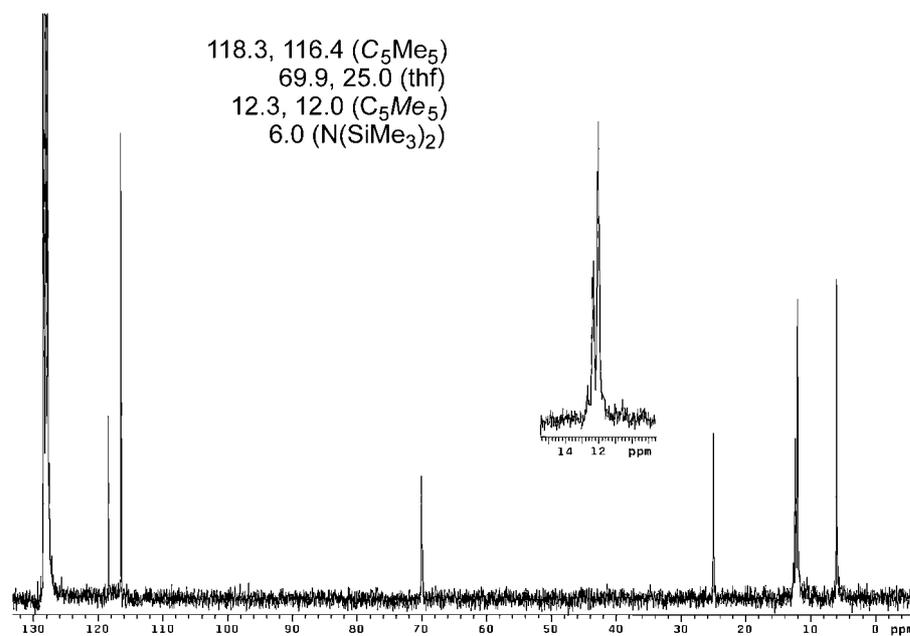
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}Mg{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (11)



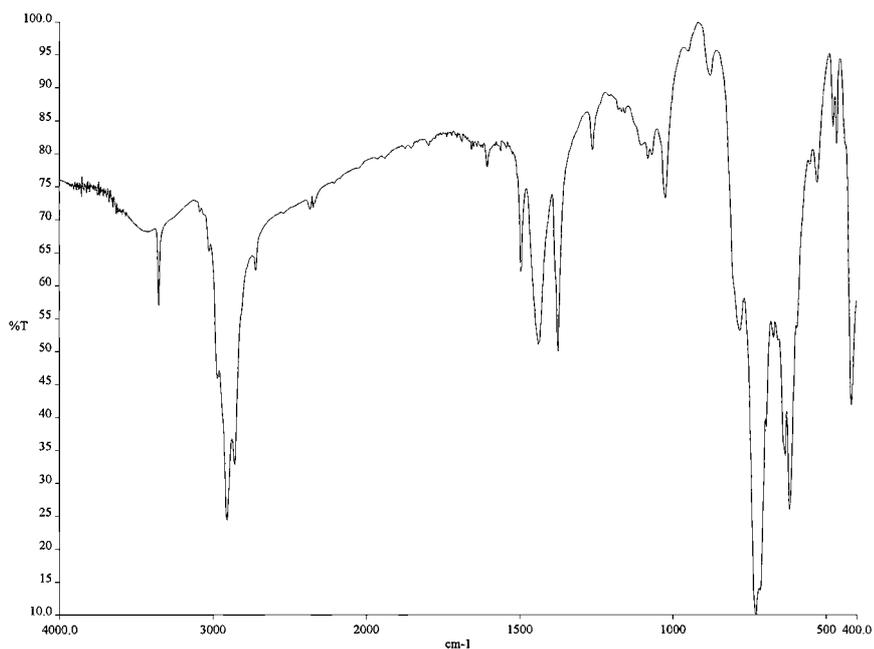
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}Mg{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (11)



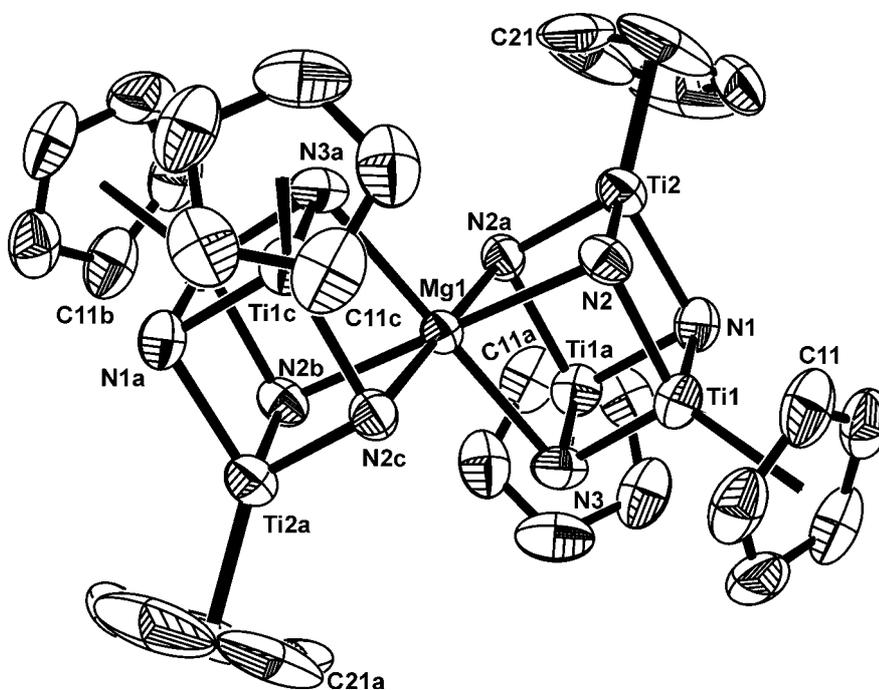
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [(thf){(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}Ca{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**16**)



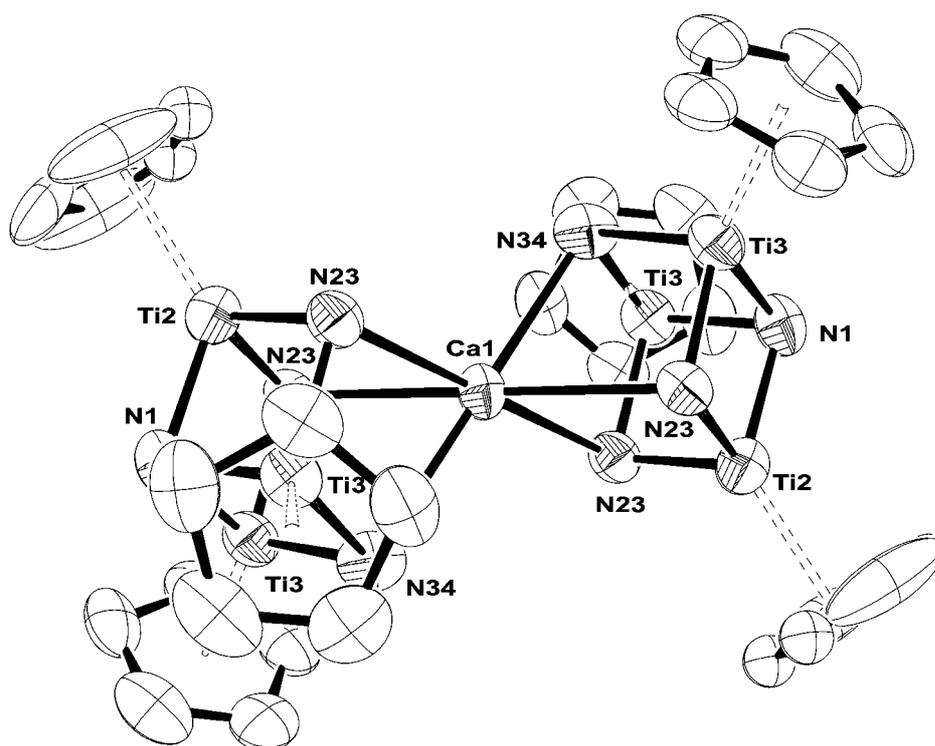
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [(thf){(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}Ca{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**16**)



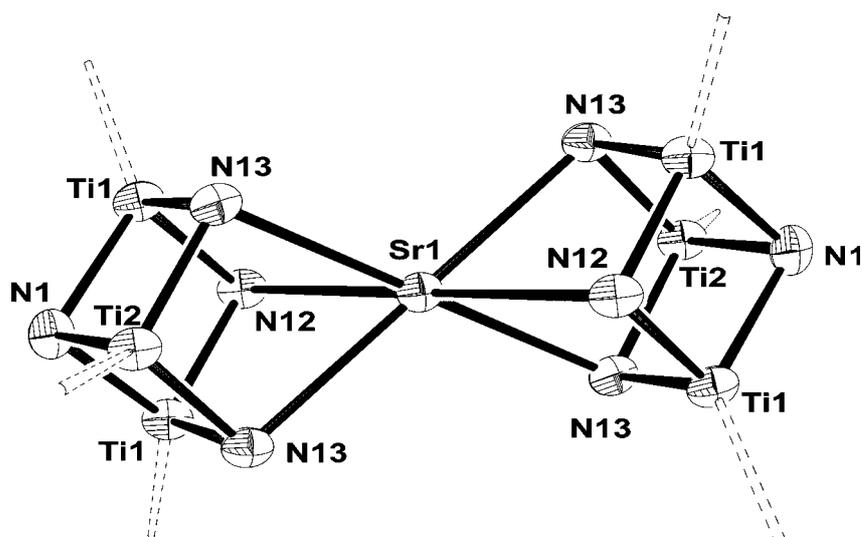
IR (en KBr) de  $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**15**)



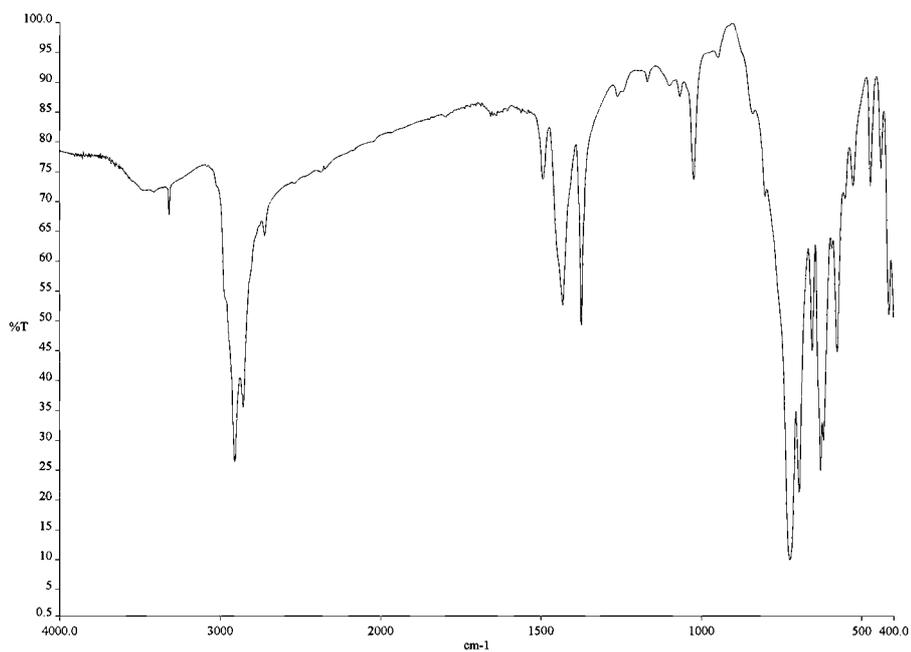
Vista simplificada de la estructura cristalina de  $[\text{Mg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**15**)



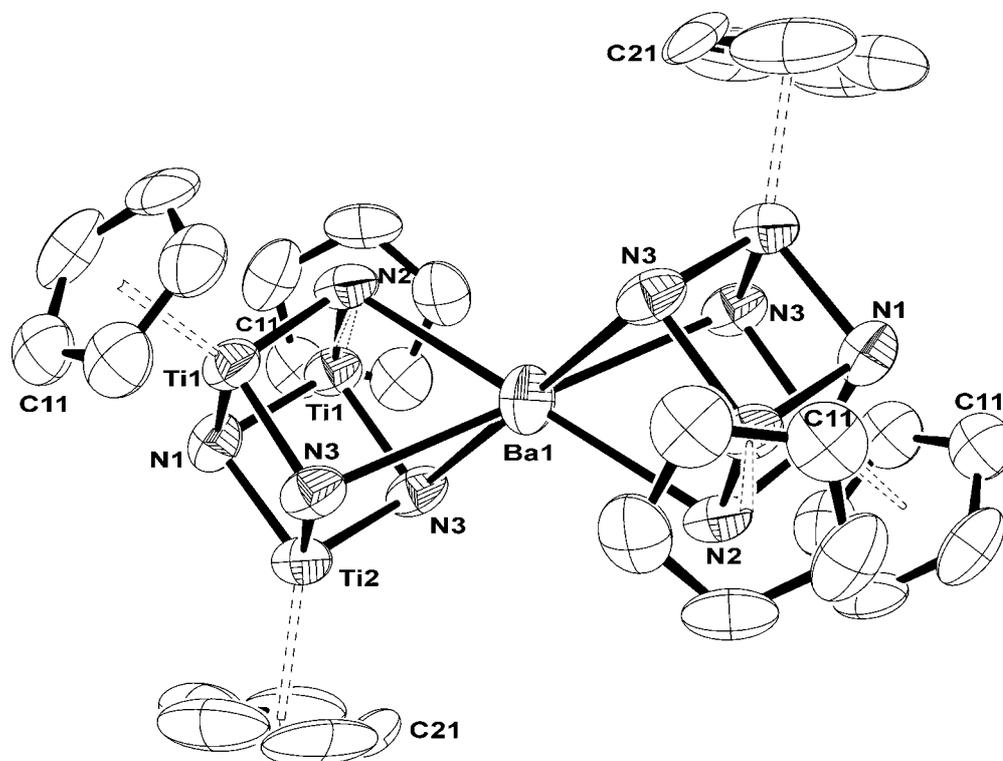
Vista simplificada de la estructura cristalina de  $[\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (19)



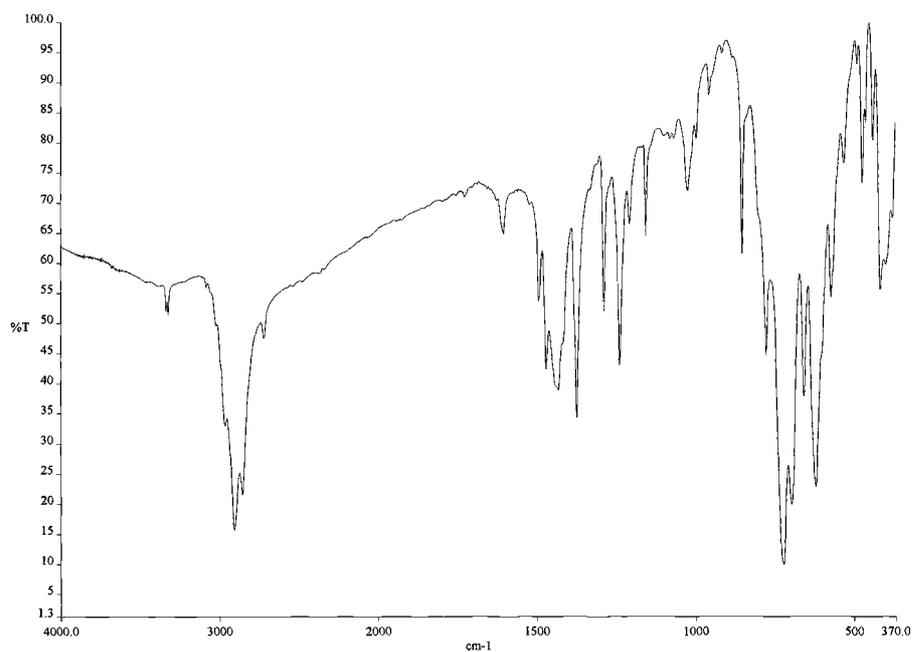
Vista simplificada de la estructura cristalina de  $[\text{Sr}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (20)



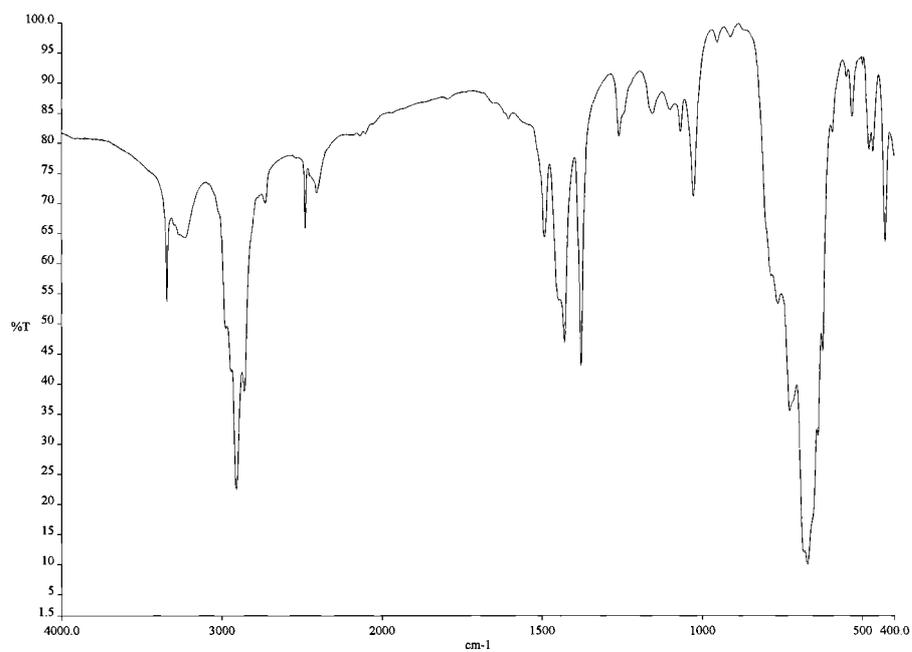
IR (en KBr) de  $[\text{Ba}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (21)



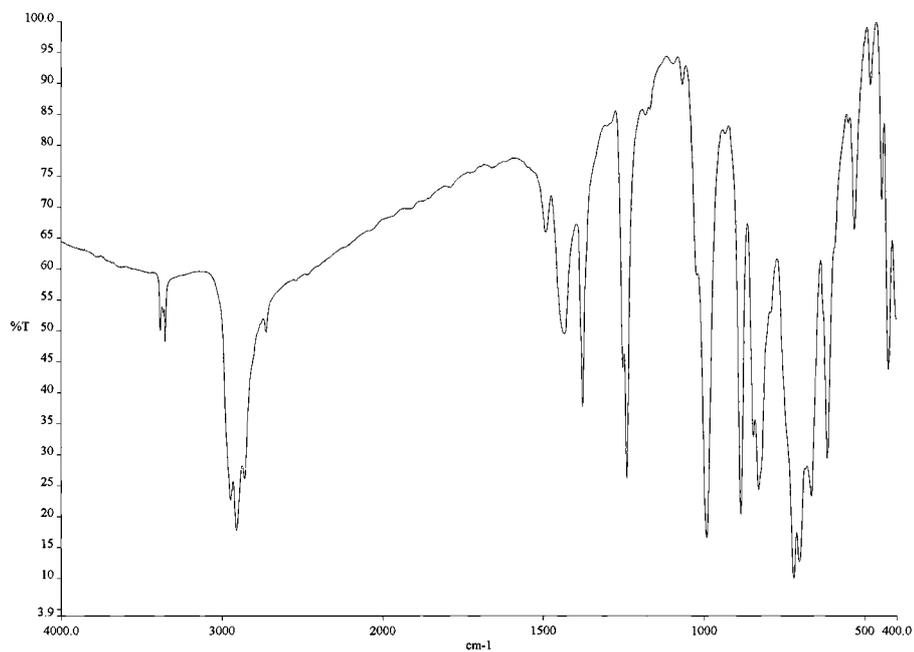
Vista simplificada de la estructura cristalina de  $[\text{Ba}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (21)



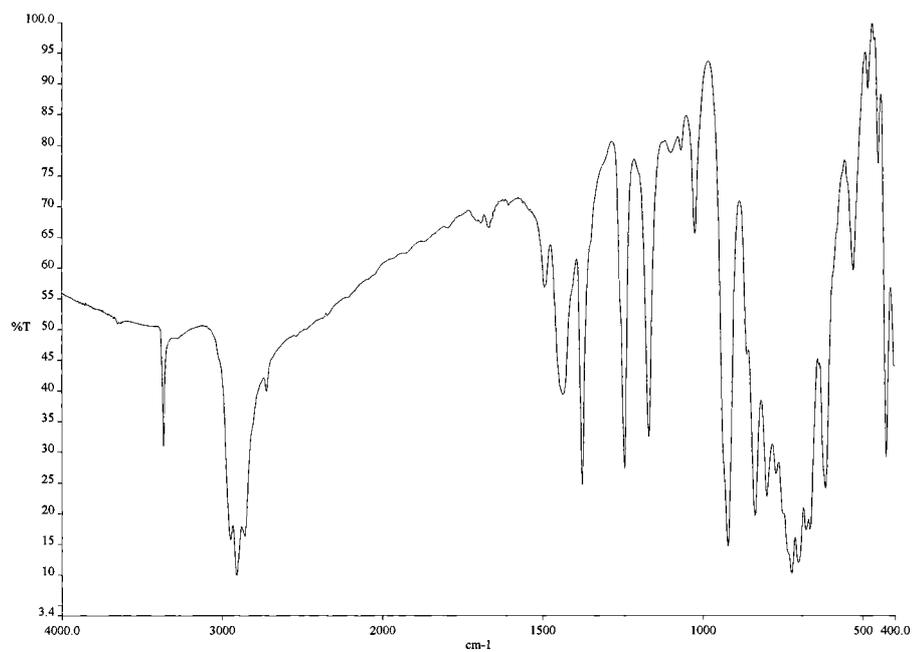
IR (en KBr) de  $[\{\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{Ca}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]_2$  (**24**)



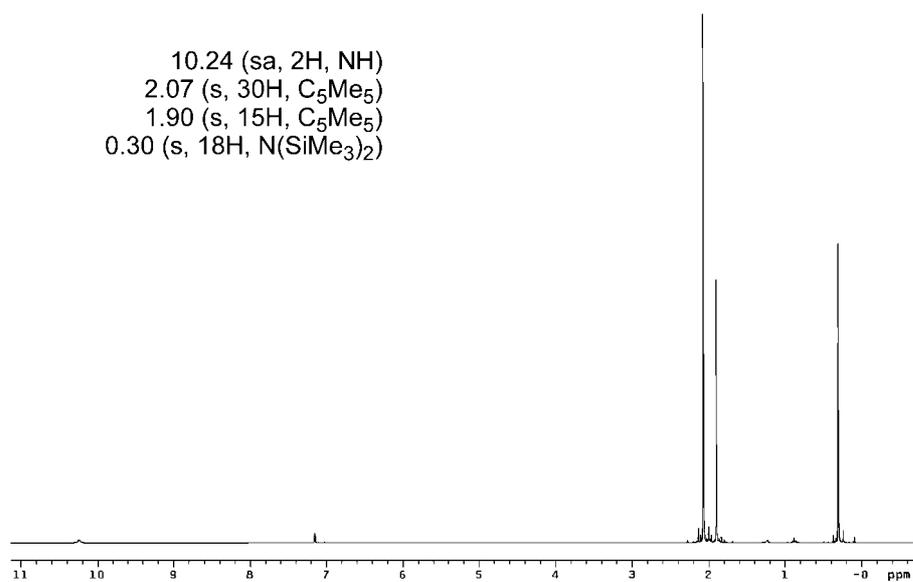
IR (en KBr) de  $[\text{Cl}_2\text{Mg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (**27**)



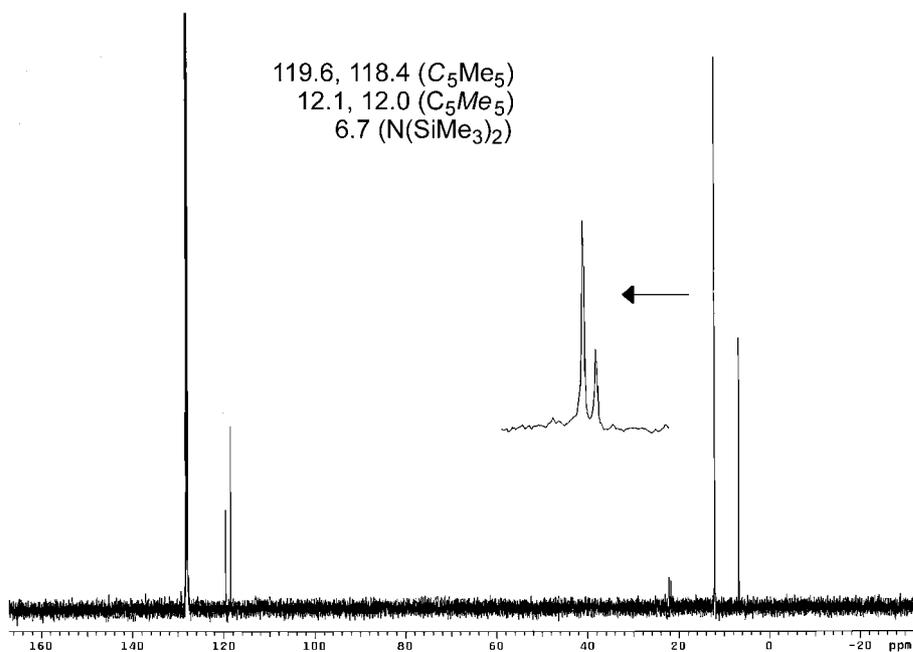
IR (en KBr) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**29**)



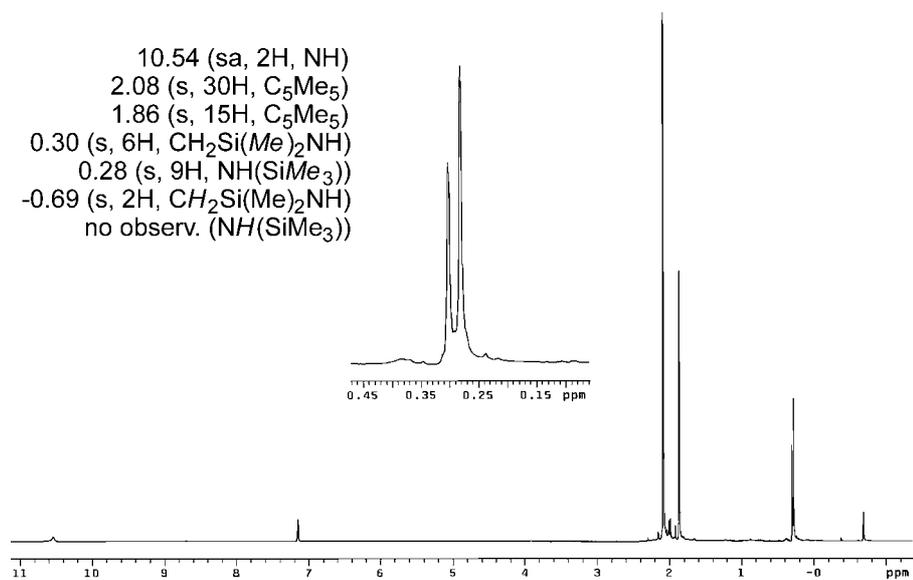
IR (en KBr) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}(\text{Me})_2\text{SiCH}_2]_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**35**)



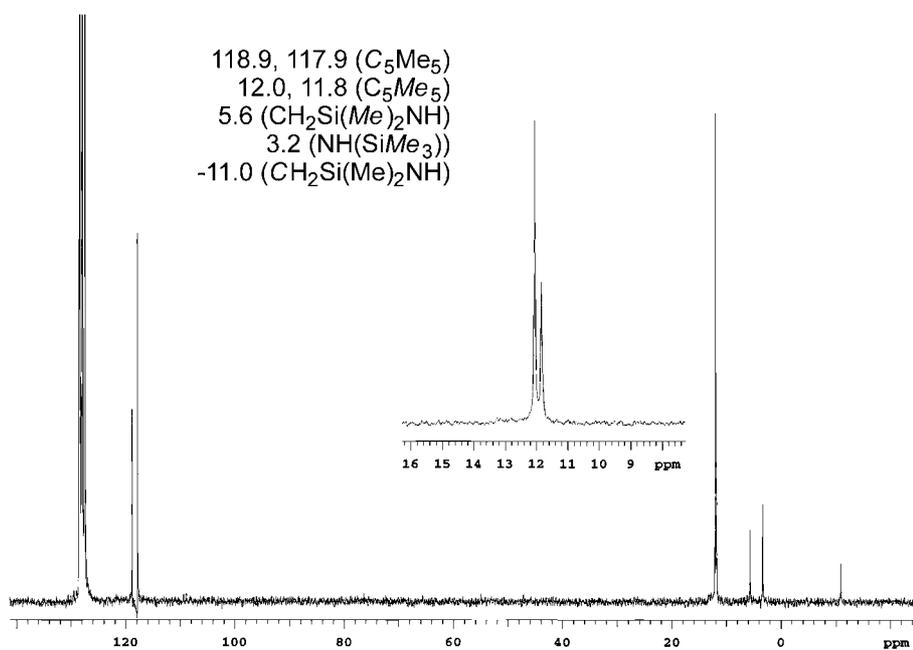
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**29**)



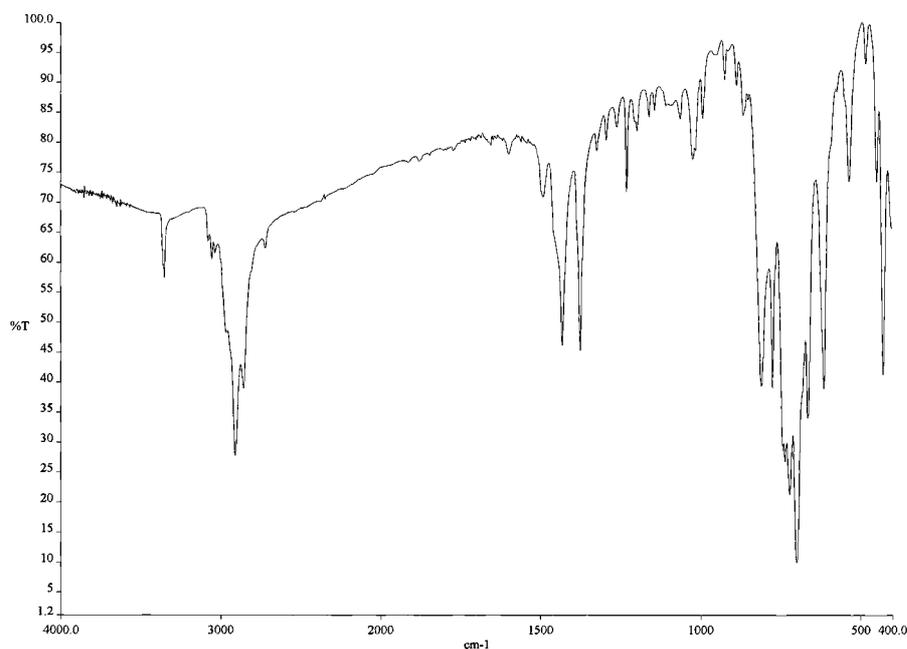
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Zn}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$  (**29**)



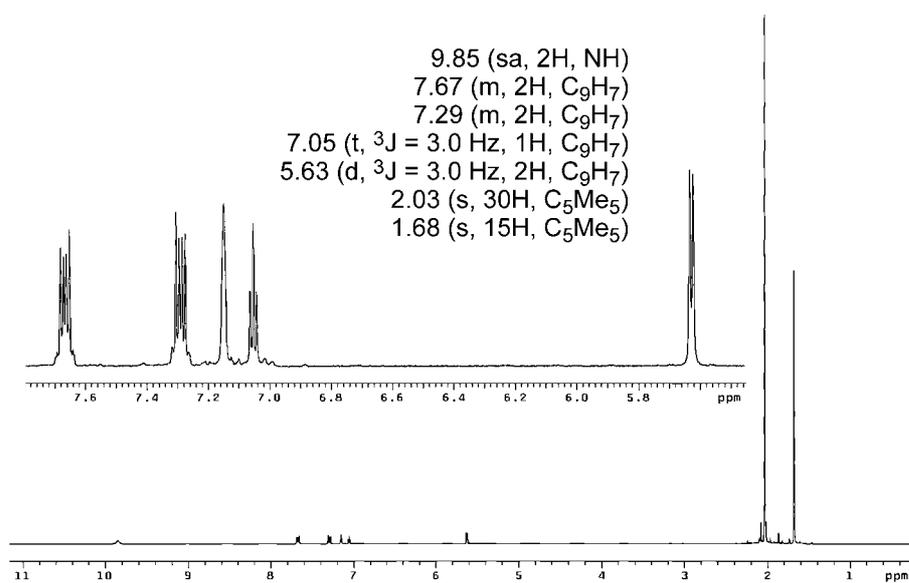
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [ {(Me<sub>3</sub>Si)HN(Me)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>}Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)} ] (35)



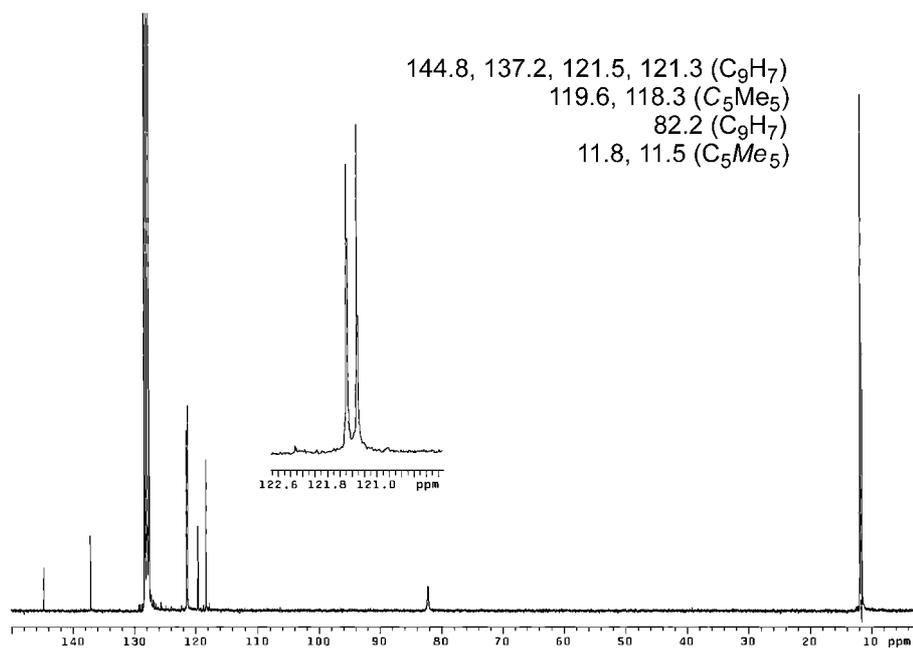
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [ {(Me<sub>3</sub>Si)HN(Me)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>}Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)} ] (35)



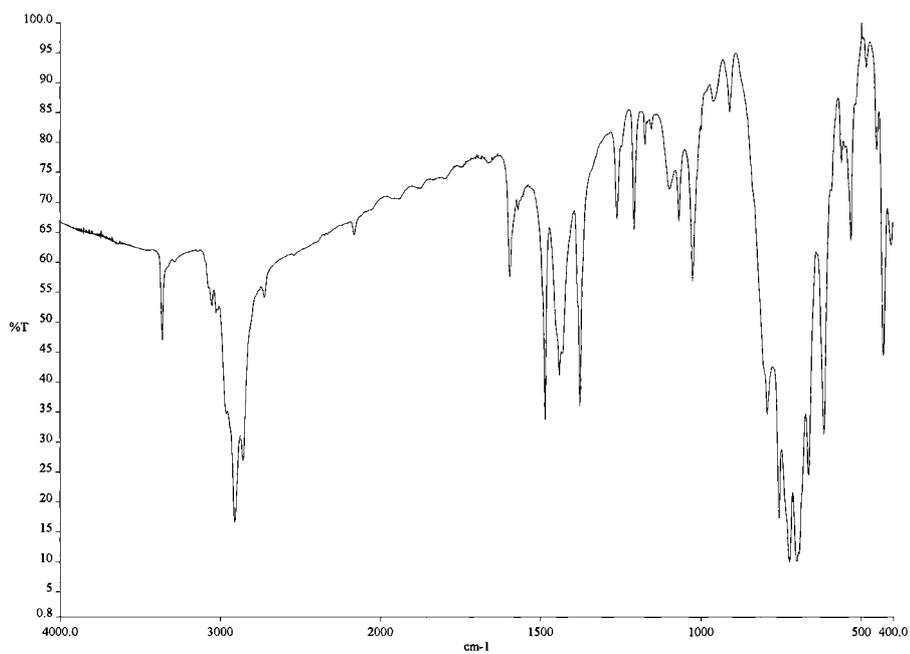
IR (en KBr) de  $[(C_9H_7)Zn\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3\mu_3-N]$  (**38**)



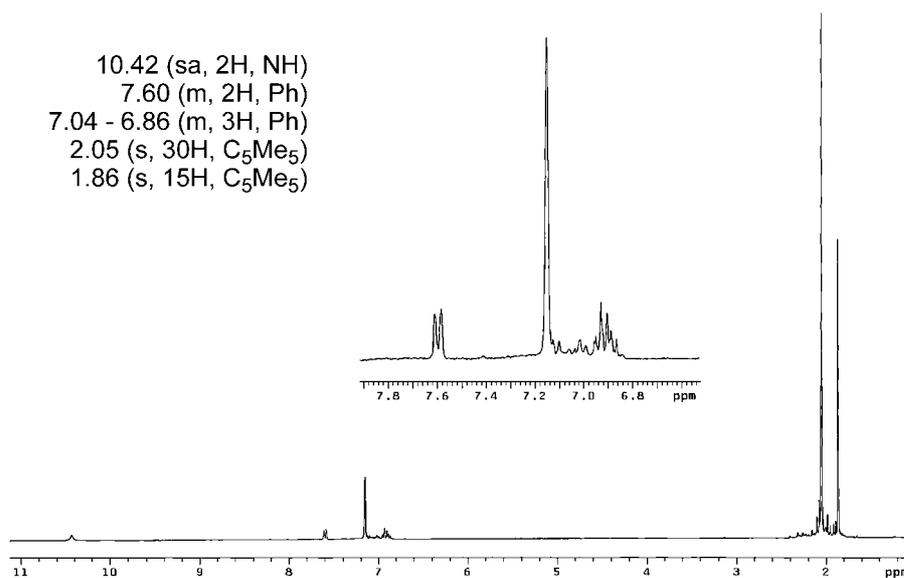
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) a 20°C de  $[(C_9H_7)Zn\{\mu_3-N\}(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3\mu_3-N]$  (**38**)



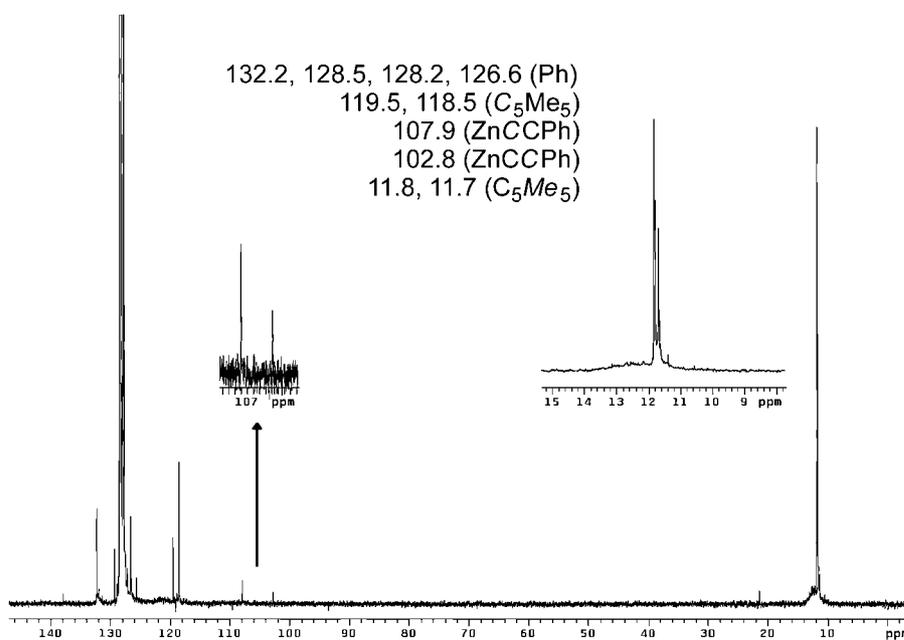
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) a 20°C de [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**38**)



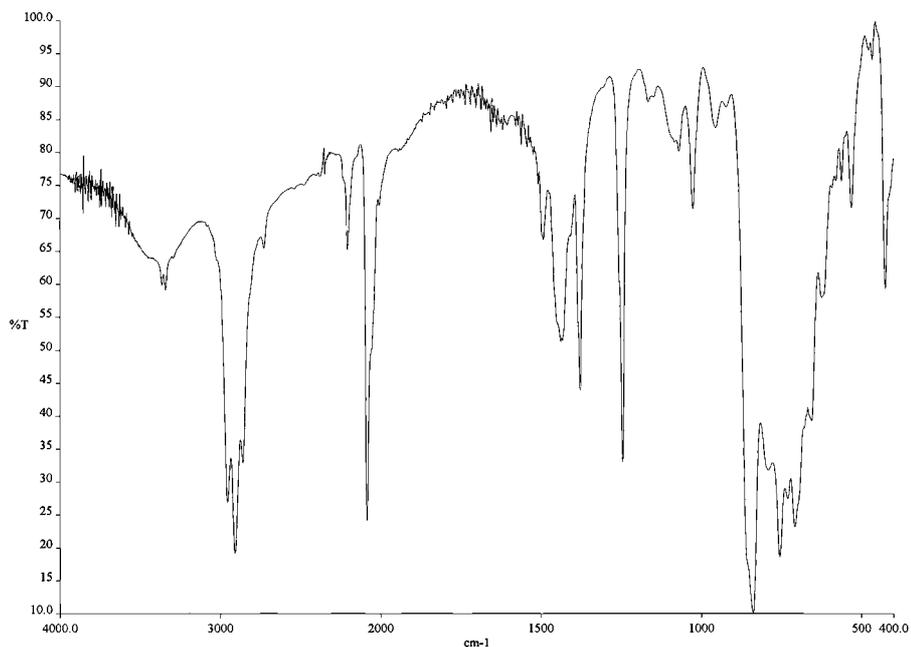
IR (en KBr) de [(PhC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (**41**)



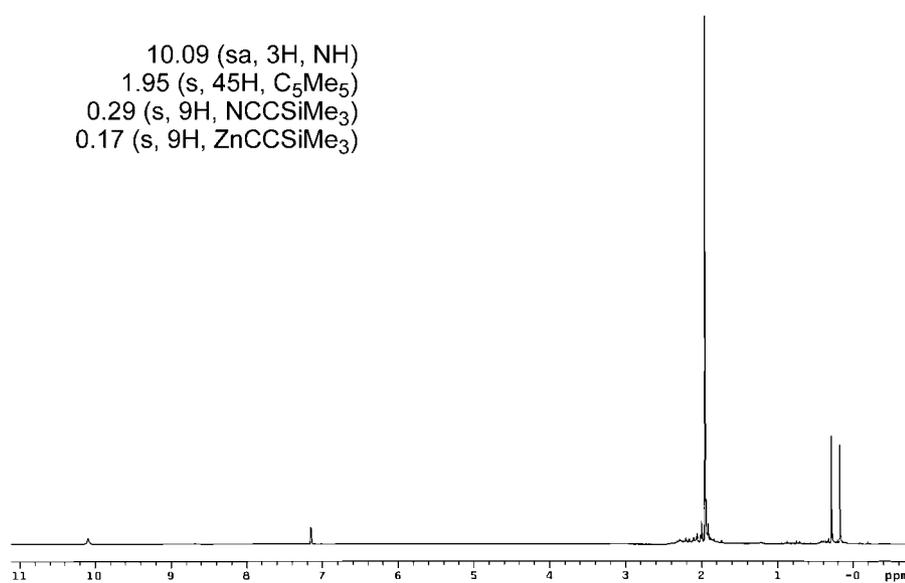
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [(PhC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (41)



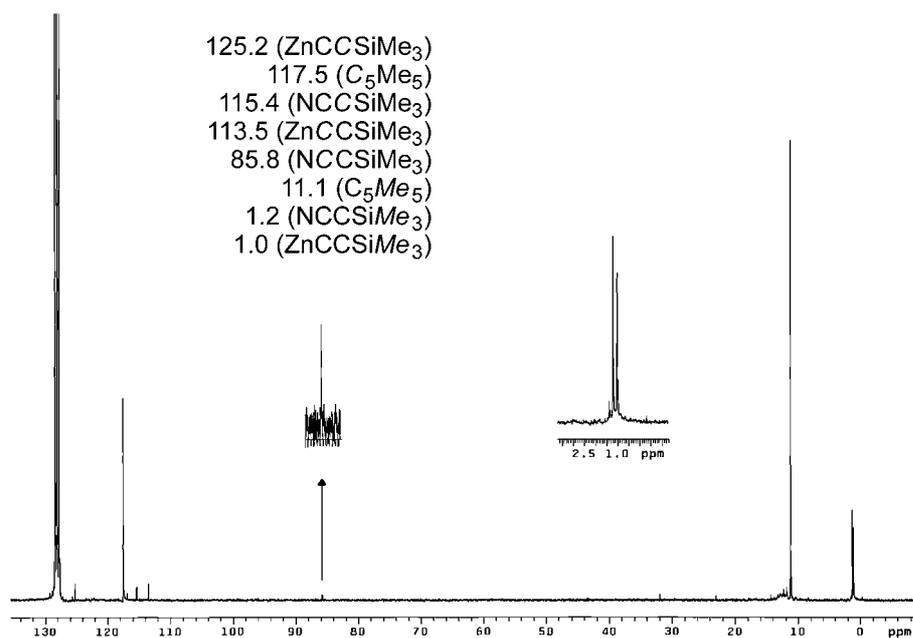
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [(PhC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (41)



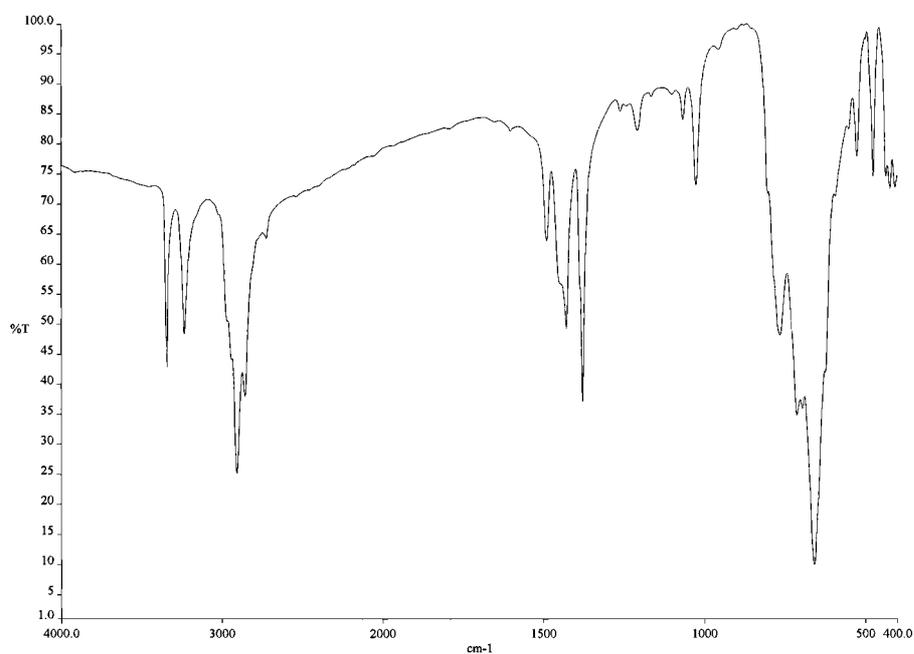
IR (en KBr) de  $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CSiMe}_3)\}]$  (**42**)



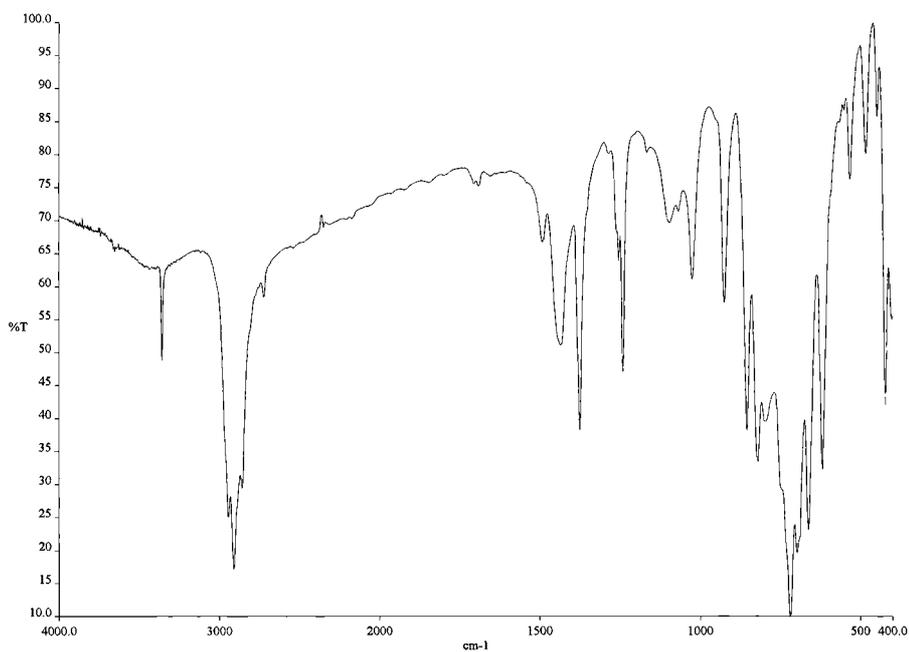
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de  $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NC}\equiv\text{CSiMe}_3)\}]$  (**42**)



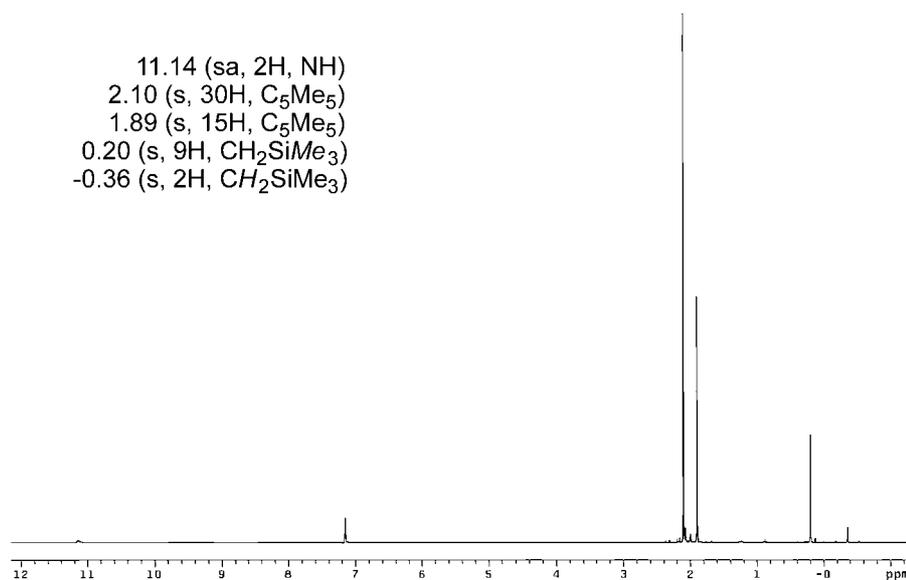
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [(Me<sub>3</sub>SiC≡C)Zn{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-NC≡CSiMe<sub>3</sub>)}] (42)



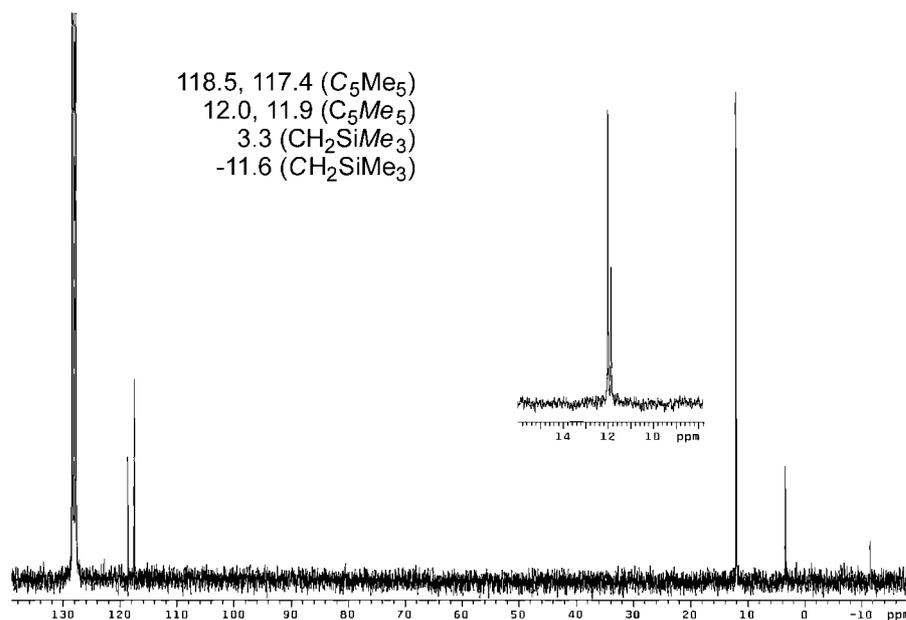
IR (en KBr) de [Cl<sub>2</sub>Cd{(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (45)



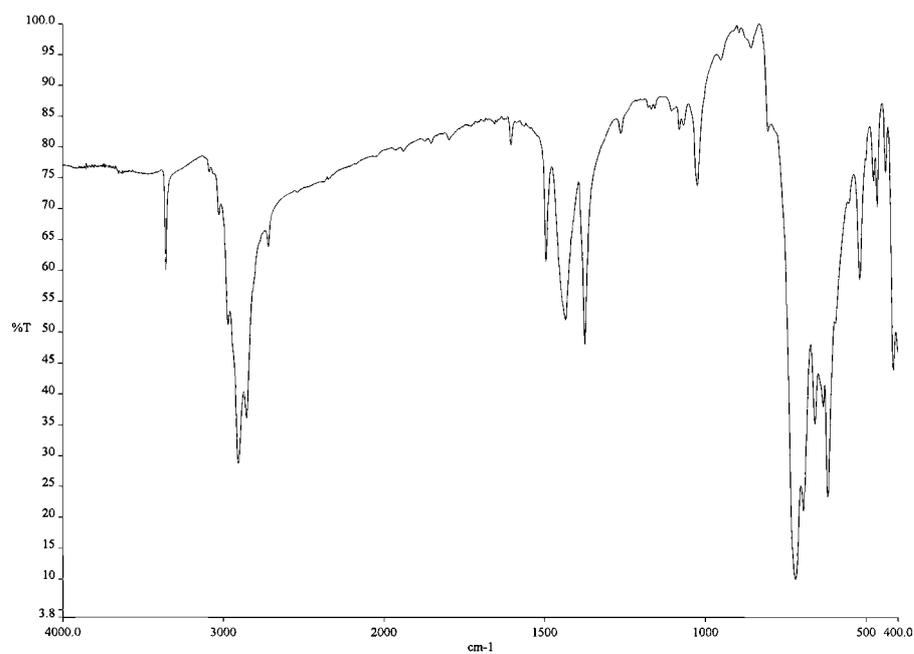
IR (en KBr) de  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (47)



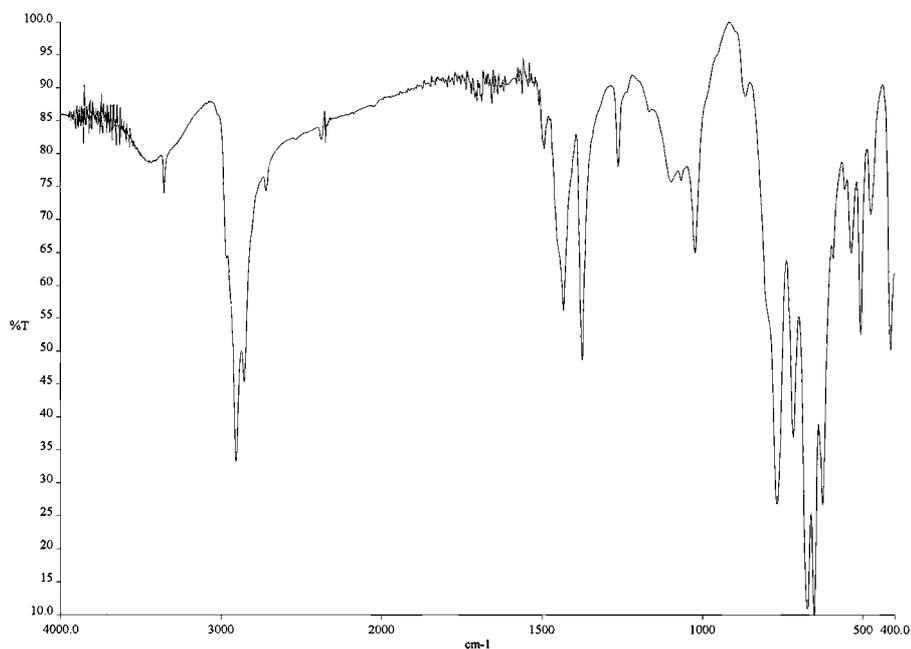
RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Cd}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$  (47)



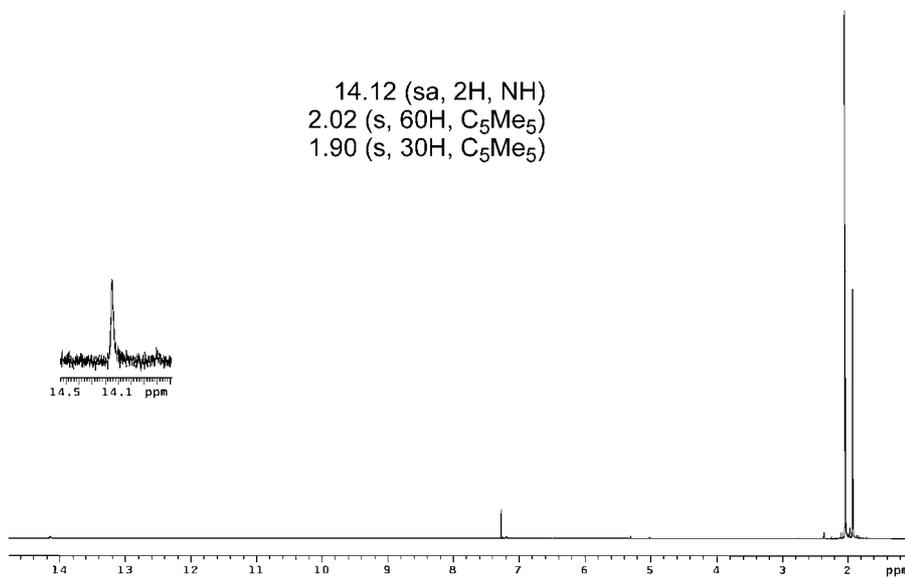
RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de [(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}] (47)



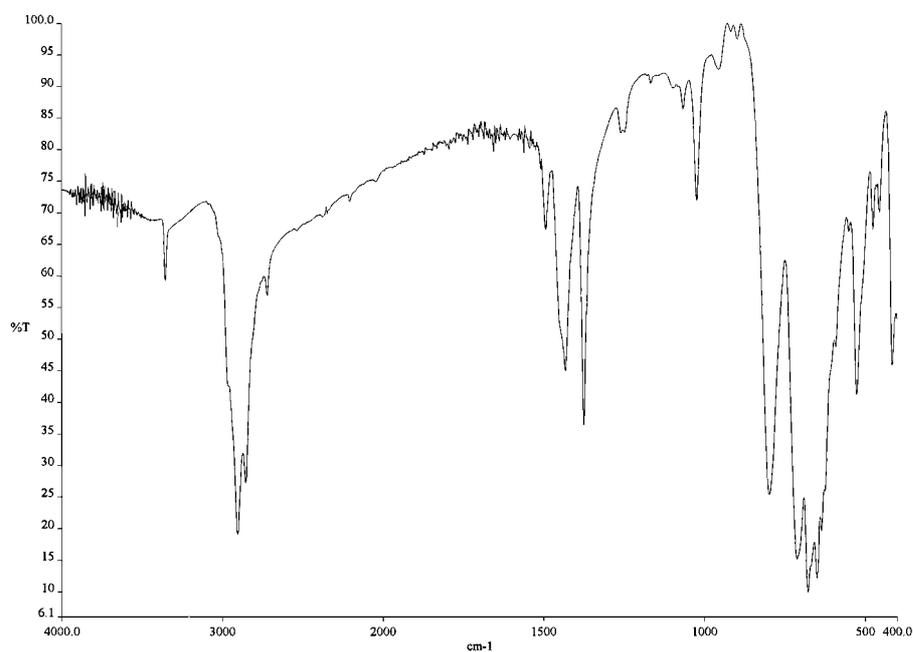
IR (en KBr) de [Cd{(μ<sub>3</sub>-N)(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-N)}]<sub>2</sub> (50)



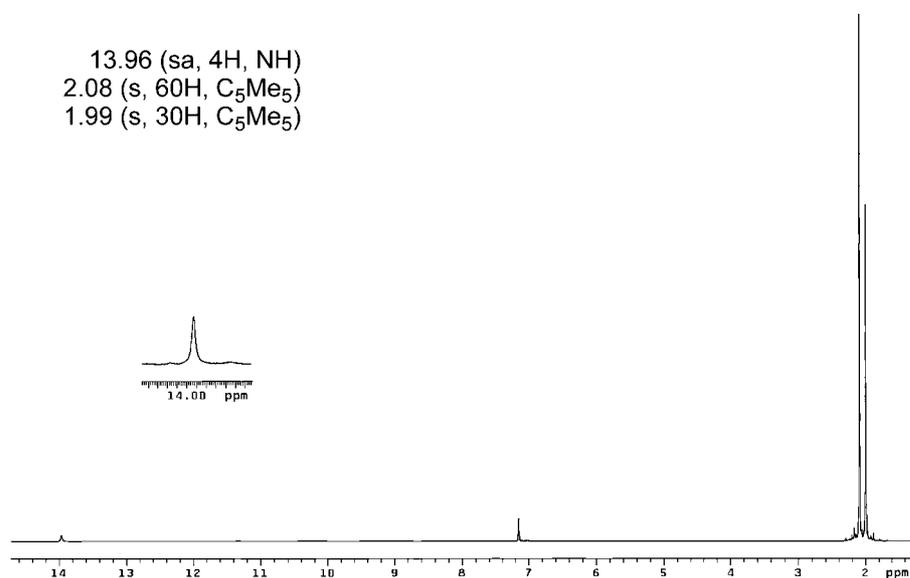
IR (en KBr) de  $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**53**)



RMN-<sup>1</sup>H (en CDCl<sub>3</sub>) de  $[\text{Hg}_2\{(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**53**)



IR (en KBr) de  $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**54**)



RMN-<sup>1</sup>H (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de  $[\text{Hg}\{(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$  (**54**)