

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. <i>Introducción, objetivos y estructura de la Memoria</i>.....	1
CAPÍTULO 2. <i>Azaheterometalocubanos de titanio con elementos de los Grupos 1 y 2.....</i>	19
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
CAPÍTULO 3. <i>Azaheterometalocubanos de titanio con elementos del Grupo 12.....</i>	83
3.1. INTRODUCCIÓN	85
AZAHETEROMETALOCUBANOS DE TITANIO CON ZINC.....	95
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

AZAHETEROMETALOCUBANOS DE TITANIO CON CADMIO

O MERCURIO.....	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 49.....	162
3.5.4.B. Estudio del complejo 50.....	164
3.5.4.C. Estudio del complejo 53.....	166
CAPÍTULO 4. Parte experimental	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. $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ (1)	182
4.5.2. $[Li(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (2).....	182
4.5.3. $[Na(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (3).....	182
4.5.4. $[K(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (4).....	183
4.5.5. $[Rb(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (5).....	183
4.5.6. $[Cs(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (6).....	183
4.5.7. $[Na(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]_2$ (7).....	184

4.5.8. $[K(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (8)	184
4.5.9. $[Rb(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (9)	184
4.5.10. $[Cs(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5\{Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (10)	185
4.5.11. $\{[(Me_3Si)_2N]Mg\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (11)	185
4.5.12. $\{[(Me_3CCH_2)Mg\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (12)	186
4.5.13. Reacción del complejo 1 con $[Mg(CH_2Ph)_2(thf)_2]$	186
4.5.14. $[CpMg\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (14)	186
4.5.15. $[Mg\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (15)	187
4.5.16. $\{[(thf)\{(Me_3Si)_2N\}Ca\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (16)	188
4.5.17. $\{[(thf)\{(Me_3Si)_2N\}Sr\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (17)	188
4.5.18. Reacción del complejo 1 con $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$	188
4.5.19. $[Ca\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (19)	189
4.5.20. $[Sr\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (20)	189
4.5.21. $[Ba\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (21)	189
4.5.22. $\{[(4-tBupy)\{(Me_3Si)_2N\}Ca\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (22)	190
4.5.23. $\{[(4-tBupy)\{(Me_3Si)_2N\}Sr\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (23)	190
4.5.24. $\{[\mu\text{-NH}(2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2)]Ca\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}_2$ (24)	191
4.5.25. $\{[(4\text{-Me}C_6H_4)HN]Mg\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (25)	191
4.5.26. Evolución del complejo 24 en $CDCl_3$	192
4.5.27. Evolución del complejo 25 en $CDCl_3$	192
4.5.28. $\{[\mu\text{-NH}(4\text{-Me}C_6H_4)}_3Mg_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_5[Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})]\}_2\}$ (28)	192
4.5.29. $\{[(Me_3Si)_2N]Zn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (29)	193
4.5.30. $\{[(Me_3SiCH_2)Zn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (30)	193
4.5.31. $[MeZn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (31)	194
4.5.32. $\{[(PhCH_2)Zn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (32)	195
4.5.33. Reacción del complejo 1 con $[Zn(CH_2SiMe_3)_2]$	195
4.5.34. $\{[(Me_3Si)C_5H_4]Zn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (34)	195
4.5.35. $\{[(Me_3Si)HN(Me)_2SiCH_2]Zn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}\}$ (35)	196
4.5.36. $[Cl_2Zn\{(\mu_3\text{-NH})_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (36) y $[(H_3N)Cl_2Zn\{(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (36b)	196
4.5.37. $[(C_5H_5)Zn\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (37)	197

4.5.38. $[(C_9H_7)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (38)	198
4.5.39. $[(Me_3CC\equiv C)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (39)	198
4.5.40. $[(Me_3SiC\equiv C)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (40)	198
4.5.41. $[(PhC\equiv C)Zn\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (41)	199
4.5.42. $[(Me_3SiC\equiv C)Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CSiMe_3)\}]$ (42)	200
4.5.43. $[(PhC\equiv C)Zn\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-NC\equiv CPh)\}]$ (43)	200
4.5.44. Reacción del complejo 31 con $Me_3SiC\equiv CH$ o $PhC\equiv CH$	201
4.5.45. $[Cl_2Cd\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (45)	202
4.5.46. $\{[(Me_3Si)_2N]Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}$ (46)	202
4.5.47. $[(Me_3SiCH_2)Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (47)	203
4.5.48. $\{[(Me_3Si)C_5H_4]Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}$ (48)	203
4.5.49. $[(Me_3SiC\equiv C)Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (49)	203
4.5.50. $[Cd\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (50)	204
4.5.51. Reacción de 1 con $[Hg\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ o $[Hg(CH_2SiMe_3)\{N(SiMe_3)_2\}]$	204
4.5.52. $[I_2Hg\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (52)	205
4.5.53. $[Hg_2\{(\mu_3-N)_2(\mu-NH)Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (53)	205
4.5.54. $[Hg\{(\mu_3-N)(\mu-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (54)	206
Conclusiones	207
Summary	213
Bibliografía	221
Apéndice	245