

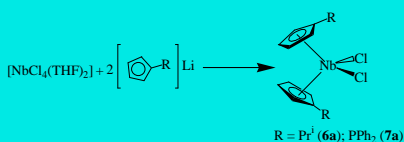
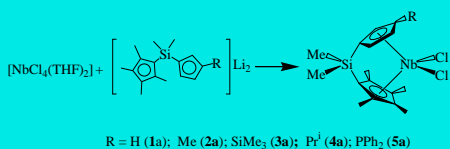
SÍNTESIS Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE COMPLEJOS DE NIOBIO INCORPORANDO LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO ASIMÉTRICOS

Antonio Antiñolo,^a Teresa Expósito,^a Isabel del Hierro,^b Dominique Lucas,^c Yves Mugnier,^c Irache Orive,^a Antonio Otero,^a Sanjiv Prashar^b

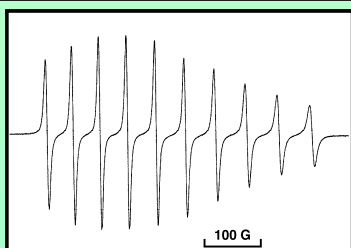
^a Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica, Facultad de Químicas, Campus Universitario, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071-Ciudad Real, Spain. ^b Departamento de Ciencias Experimentales e Ingeniería, E.S.C.E.T., Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles (Madrid), Spain. ^c Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques, CNRS UMR 5632, Faculté des Sciences Gabriel, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon, France.

Introducción

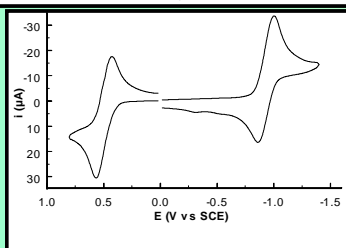
Se han preparado los complejos asimétricos dicloruro de *ansa*-nioboceno(IV): $[\text{Nb}(\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}))\text{Cl}_2]$ (R = H (1a), Me (2a), SiMe₃ (3a), Prⁱ (4a), PPh₂ (5a)). 1a-5a se han caracterizado mediante los correspondientes espectros de RSE, IR y análisis elemental. Los estudios electroquímicos de estos derivados nos han permitido evaluar los potenciales de oxidación y reducción que se han comparados con complejos análogos no *ansa*. También han sido sintetizados nuevos complejos niobocenos $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cl}_2]$ (R = Prⁱ (6a), PPh₂ (7a)) y estudiados electroquímicamente.



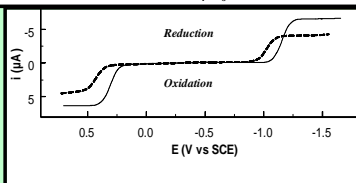
ESR spectrum (X-band) of $[\text{Nb}(\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cl}_2)]$ in THF



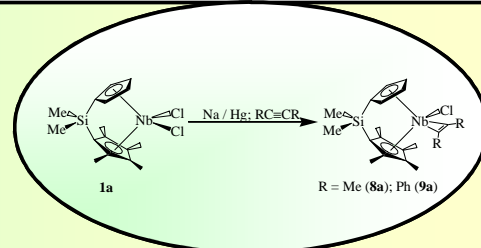
Cyclic Voltammogram of 5.2 mM of $[\text{Nb}(\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cl}_2)]$ in THF 0.2 M NBu₄PF₆. Scan rate: 50 mV/s.



RDE voltammogram of 4.1 mM $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)\text{Cl}_2]$ (plain line) and 3.7 mM $[\text{Nb}(\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2))\text{Cl}_2]$ (dashed line) in THF 0.2 M NBu₄PF₆. Sweep rate: 20 mV/s.



La reducción de 1a en la presencia del ligando (RC=CR) (R = Me, Ph) permite la síntesis de los complejos $[\text{Nb}(\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cl}(\text{RC}=\text{CR}))]$ (R = Me (8a), Ph (9a)).



Datos de ciclo voltametría y RSE para complejos *ansa*-nioboceno dicloruro asimétricos

Complejo	Reducción	Oxidación	g_{iso}	$\langle a^{\text{93}}_{\text{Nb}} \rangle$
	-1.26	+0.25	1.9932	99.2
	-1.3	+0.21	1.9872	99.3
	-1.3	+0.24	1.9863	100.0
	-1.32	+0.21	1.9868	99.7

Datos de ciclo voltametría y RSE para complejos *ansa*-nioboceno dicloruro simétricos

Complejo	Reducción	Oxidación	g_{iso}	$\langle a^{\text{93}}_{\text{Nb}} \rangle$
	-1.00	+0.54	1.9838	107.8
	-1.04	+0.41	1.9847	104.4

Datos de ciclo voltametría y RSE para complejos nioboceno dicloruro no *ansa*

Complejo	Reducción	Oxidación	g_{iso}	$\langle a^{\text{93}}_{\text{Nb}} \rangle$
	-1.22	+0.35	1.9770	116.5
	-1.15	+0.3	1.9776	115.1
	-1.20	+0.275	1.9786	113.5
	-0.96	+0.41	1.9806	112.2

Valores calculados de ciclo voltametría para hipotéticos complejos nioboceno dicloruro con distintos sustituyentes ciclo pentadienilo

Complejo	Reducción	Oxidación
	-1.41	+0.195
	-1.44	+0.195
	-1.375	+0.17
	-1.40	+0.16