

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 082**

21 Número de solicitud: 202230233

51 Int. Cl.:

C01C 1/04 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.03.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.10.2023

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (100.0%)
Plaza de San Diego, s/n
28801 Alcalá de Henares (Madrid) ES

72 Inventor/es:

YÉLAMOS SÁNCHEZ, Carlos;
MENA MONTORO, Miguel;
PÉREZ REDONDO, Adrián y
DEL HORNO MARTÍN, Estefanía

54 Título: **COMPLEJOS MONOCICLOPENTADIENILO PARA LA SÍNTESIS DE AMONIACO**

57 Resumen:

Complejos monociclopentadienilo para la síntesis de amoniaco.

La presente invención se refiere a métodos para la obtención de amoniaco o sales de amonio mediante el uso de complejos monociclopentadienilo. Los complejos son capaces de fijar dinitrógeno en condiciones ambientales de presión y temperatura y reaccionar con ácidos próticos para producir amoniaco o sales de amonio. El método involucra la reducción de un complejo monociclopentadienilo de los primeros grupos de transición con un agente reductor para dar un derivado multimetálico en bajo estado de oxidación capaz de incorporar dinitrógeno y formar un compuesto con una unidad N₂ activada que reaccionará con el ácido prótico para producir una sal de amonio y la regeneración del complejo metálico original. La presente invención también se refiere a los complejos involucrados en la reacción de obtención del amoniaco.

ES 2 952 082 A1

DESCRIPCIÓN**COMPLEJOS MONOCICLOPENTADIENILO PARA LA SÍNTESIS DE AMONIACO**

5 La presente invención está relacionada con compuestos y métodos para sintetizar catalíticamente amoniaco o sus derivados, de gran importancia en el sector químico. En particular, la presente invención está relacionada con la síntesis de amoniaco o una sal de amonio a partir de dinitrógeno (N_2), un agente reductor y un ácido prótico, y mediada por un complejo de un metal de transición.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El amoniaco (NH_3) es uno de los compuestos químicos más importantes a escala industrial como se ilustra por la síntesis de alrededor de 150 millones de toneladas métricas de este producto en 2021. Esto se debe principalmente a su utilización directa o como materia prima de fertilizantes nitrogenados básicos en la agricultura y, en menor medida, pero todavía a gran escala, en la preparación de explosivos, plásticos y fibras textiles entre otros muchos usos. Además, el amoniaco, debido a sus propiedades físicas y alto contenido en hidrógeno, puede convertirse en un sistema de almacenamiento y transporte de energía renovable en el futuro.

En la naturaleza, la transformación biológica (fijación natural de nitrógeno) de la abundante, y fácilmente accesible de la atmósfera, molécula de dinitrógeno en amoniaco la llevan a cabo las enzimas nitrogenasa a temperaturas y presiones ambientales. Por su parte, la síntesis industrial de amoniaco (fijación artificial de nitrógeno) se realiza exclusivamente mediante el proceso Haber-Bosch desde hace más de un siglo. Este proceso utiliza grandes instalaciones en las que se combinan los gases dinitrógeno (N_2) y dihidrógeno (H_2) sobre un catalizador heterogéneo (óxidos de hierro, aluminio y potasio) a altas temperaturas (300-500 °C) y presiones (200-300 atmósferas). Estas severas condiciones, junto con la utilización del reformado de vapor para generar el dihidrógeno a partir del gas natural o carbón, hacen que el proceso industrial consuma alrededor del 2% de la energía mundial y sea responsable de aproximadamente el 1% de las emisiones anuales de dióxido de carbono a la atmósfera. Por tanto, existe una necesidad imperiosa de desarrollar vías alternativas de síntesis en condiciones más sostenibles.

Hoy en día se conocen numerosos ejemplos de complejos metálicos capaces de fijar dinitrógeno en condiciones suaves (Y. Nishibayashi (Ed.), *Transition Metal-Dinitrogen Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019), pero aquellos que muestran actividad catalítica para la conversión de N_2 en NH_3 son todavía escasos (J. C. Peters *et al.*, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 5582–5636). Aunque se han descrito varios complejos hidruro metálicos que activan y funcionalizan dinitrógeno sin reactivos externos (Z. Hou *et al.*, *Science* **2013**, *340*, 1549–1552; Z. Hou *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 8635–8644; Z. Hou *et al.*, US 9,890,184 B2), la mayoría de los sistemas homogéneos involucran la combinación de un compuesto de metales de transición con un agente reductor y un ácido prótico como fuente de electrones y protones, respectivamente (R. R. Schrock *et al.*, *Science* **2003**, *301*, 76–78; Y. Nishibayashi *et al.*, *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 120–125; J. C. Peters *et al.*, *Nature* **2013**, *501*, 84–87; J. C. Peters *et al.*, US 9,815,694 B2; C. C. Cummins *et al.*, US 6,462,213 B1). Los catalizadores habituales son complejos de molibdeno o hierro con ligandos auxiliares amido o fosfano y la utilización de ácidos fuertes es necesaria para conseguir la protonación completa del ligando dinitrógeno o nitruro enlazado al centro metálico. Sin embargo, estos ácidos reaccionan con los agentes reductores e incluso, lo que es más importante, con los ligandos auxiliares de los complejos destruyendo el catalizador, lo que origina una baja actividad catalítica de estos sistemas.

Los catalizadores homogéneos para la reducción de dinitrógeno suelen ser monometálicos y contienen ligandos voluminosos para impedir procesos de dimerización o trimerización que lleven a la formación de agregados metálicos. Sin embargo, también se han descrito sistemas multimetálicos de molibdeno, titanio, vanadio, niobio y wolframio con ligandos amino-alcoholes N,O,O'-multidentados para la reducción de dinitrógeno y su conversión en amoníaco, hidracina y aminas orgánicas (W. H. Armstrong and K. Abu-Sbeih, WO 2006/028982 A2).

En el caso de titanio, se han descrito dos sistemas catalíticos homogéneos en los que utilizando un complejo de titanio con un ligando auxiliar triamidoamino es posible sintetizar amoníaco a partir de dinitrógeno mediante la adición de un agente reductor y un ácido prótico (S. T. Liddle *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, *59*, 6314–6318), o tris(trimetilsilil)amina utilizando un agente reductor y clorotrimetilsilano (J. Okuda *et al.*, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 3231–3234).

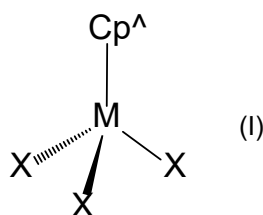
En la actualidad, una combinación de un complejo de molibdeno con diioduro de samario como reductor y agua como fuente de protones, representa el sistema catalítico homogéneo más efectivo y rápido para la síntesis de amoníaco en una escala relativamente grande (Y. Nishibayashi *et al.*, *Nature* **2019**, 568, 536–540; Y. Nishibayashi *et al.*, *Synthesis* **2019**, 51, 3792–3795; Y. Nishibayashi *et al.*, WO 2019/168093 A1). Sin embargo, el método tiene varias desventajas para una síntesis práctica de amoníaco tales como el uso de grandes cantidades del reductor SmI_2 , lo que genera cuantiosos residuos.

En consecuencia, es necesario disponer de mejores procesos y reactivos para sintetizar amoníaco en condiciones suaves y que se puedan implantar a escala industrial, reduciendo el elevado consumo de energía y la contaminación ambiental que genera la tecnología actual.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención resuelve uno o más problemas del estado de la técnica anterior, proporcionando un método sencillo para la formación de amoníaco, o alguno de sus derivados tales como sales de amonio, en condiciones ambientales (temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión). El método utiliza complejos metálicos que se pueden preparar en grandes cantidades y que contienen elementos de los primeros grupos de transición con un ligando ciclopentadienilo enlazado de forma tan robusta que son resistentes a la acción de reductores y ácidos fuertes y permiten la regeneración de los complejos iniciales.

Un primer aspecto de la invención se refiere a un método para la obtención de amoníaco, o alguno de sus derivados tales como sales de amonio, en condiciones ambientales de presión y temperatura. En particular, el método comprende poner en contacto el complejo de fórmula (I) con un agente reductor y dinitrógeno (N_2) seguido de la adición de un ácido prótico al medio de reacción, siendo la fórmula (I):



donde Cp^* es un ligando ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, X es un ligando monoaniónico seleccionado de entre un haluro o un pseudohaluro, y M es un metal de transición de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica.

5

Preferiblemente, esta reacción se realiza en un único recipiente (reacción “one-pot”).

Cp^* es un ligando ciclopentadienilo donde los hidrógenos pueden estar parcial o completamente sustituidos por un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, sililo, alcóxido o arilóxido o combinaciones de los mismos. Además, Cp^* opcionalmente sustituido puede corresponder también a un sistema formado por dos o más ciclos fusionados en el que uno de ellos es un anillo ciclopentadienilo, y estos anillos fusionados pueden presentar también diferentes sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, arilo, sililo, alcóxido, arilóxido o combinaciones de los mismos.

15

El término “ciclopentadienilo” se refiere al ligando aniónico formado por un anillo aromático de cinco carbonos con una unión tipo η^5 al átomo metálico.

El término “alquilo” se refiere en la presente invención a cadenas hidrocarbonadas alifáticas, lineales o ramificadas. Ejemplos de alquilo no ramificados y lineales son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo. Ejemplos de alquilo lineales ramificados son 2-propilo, 2-butilo. Preferiblemente, el alquilo es un alquilo C1-C20, es decir, tiene entre 1 y 20 átomos de C, más preferiblemente, el alquilo es un C1-C6 alquilo.

25

El término “cicloalquilo” se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática y cíclica, que está saturada o parcialmente saturada, tal como ciclopentilo o ciclohexilo. Preferiblemente, el cicloalquilo es un ciclo C5-C7, es decir, es un ciclo de entre 5 y 7 átomos de C, más preferiblemente es un ciclo de 6 carbonos.

30

El término “arilo” se refiere en la presente invención a una cadena carbocíclica

aromática, que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, pudiendo ser de anillo único o múltiple, en este último caso con anillos separados y/o condensados. El grupo arilo puede estar, a su vez, parcialmente sustituidos por grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcóxido o arilóxido. Ejemplos de arilos son fenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetoxifenilo.

El término "sililo" se refiere a grupos del tipo -Si-alquilo o -Si-arilo, siendo alquilo y arilo como se han definido anteriormente.

10 El término "alcóxido" se refiere a grupos del tipo -O-alquilo, siendo alquilo como se ha definido anteriormente.

El término "arilóxido" se refiere a grupos del tipo -O-arilo, siendo arilo como se ha definido anteriormente.

15 Cuando se utiliza la denominación de "ciclos fusionados con un anillo ciclopentadienilo" se refiere a un anillo ciclopentadienilo fusionado con otros anillos aromáticos. Ejemplos de ciclos fusionados de este tipo son indenilo, fluorenilo.

20 El término "haluro" se refiere a los ligandos fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro.

El término "pseudohaluro" se refiere a los ligandos triflato, azida, cianuro, isocianuro, cianato, isocianato, tiocianato, isotiocianato.

25 El término "metal de transición de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica" se refiere a Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W. En una realización preferida, el metal es seleccionado de entre Ti, V y Cr, más preferiblemente, Ti.

30 En una realización preferida, Cp[^] es un ligando ciclopentadienilo sustituido por al menos un grupo alquilo, preferiblemente metilo. Más preferiblemente, Cp[^] es un ligando ciclopentadienilo sustituido por 5 grupos alquilo, preferiblemente metilo (η^5 -C₅Me₅).

35 El agente reductor es un compuesto que cede electrones con facilidad o relativa facilidad y que es capaz de reducir el estado de oxidación del elemento central (M) de la fórmula (I). Preferiblemente, el agente reductor es un metal seleccionado de Mg, Ca, Li, Na y K,

o un compuesto derivado de estos metales seleccionado de KC_8 , $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, LiR y MgXR , donde R es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo según se han definido anteriormente y X tiene el mismo significado que en la fórmula (I). Más preferiblemente, el agente reductor es un metal seleccionado de Mg, Ca, Li, Na y K y, aún más preferiblemente, el agente reductor es el metal Mg.

El ácido prótico es un ácido que puede ceder protones. En una realización preferida, el ácido prótico es seleccionado de un grupo de ácidos cuyas bases conjugadas tienen una alta afinidad por el centro metálico como son fluoruro de hidrógeno (HF), cloruro de hidrógeno (HCl), bromuro de hidrógeno (HBr), yoduro de hidrógeno (HI) o ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, también conocido como ácido triflico, HOTf, o TfOH). Más preferiblemente, el ácido prótico es cloruro de hidrógeno.

En una realización preferida, X es un haluro, más preferiblemente, cloruro (Cl).

El complejo de fórmula (I) se puede poner en contacto con el agente reductor y N_2 de forma simultánea (o prácticamente simultánea, esto es, con una diferencia de tiempo inferior a 5 min), o bien, de forma secuencial, es decir, poniendo en contacto en primer lugar el complejo de fórmula (I) con el agente reductor y posteriormente adicionar el N_2 . En este último caso el N_2 puede añadirse al medio de reacción entre 5 min y 16 h después de poner en contacto el complejo de fórmula (I) con el agente reductor, más preferiblemente, entre 15 min y 45 min después de poner en contacto el complejo de fórmula (I) con el agente reductor.

En una realización preferida, el ácido prótico se adiciona al medio de reacción entre 15 min y 16 h después de adicionar el N_2 al medio de reacción; más preferiblemente, entre 15 min y 45 min después de adicionar el N_2 y, aún más preferiblemente, 30 min después de adicionar el N_2 .

En una realización preferida, una vez añadido el ácido prótico, la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo comprendido entre 15 min y 16 h.

En otra realización preferida, el procedimiento se puede realizar de forma cíclica mediante la adición de N_2 y el ácido prótico en varios ciclos (al menos dos): adición de N_2 /adición de ácido prótico. En este caso, el tiempo entre las adiciones sucesivas de N_2

y ácido prótico sería preferiblemente entre 15 y 45 min, más preferiblemente, entre 15 y 30 min, a fin de poder llevar varios ciclos de reacción en un tiempo razonable.

5 El procedimiento puede ser llevado a cabo en un disolvente orgánico, preferiblemente en un éter, más preferiblemente en tetrahidrofurano o dietiléter.

10 En una realización preferida, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de N_2 o combinaciones de N_2 y argón (Ar). El N_2 debe estar presente por ser uno de los reactivos de la reacción.

En una realización preferida, la reacción se lleva a cabo a presión entre 1 y 5 atm, preferiblemente a 1 atm.

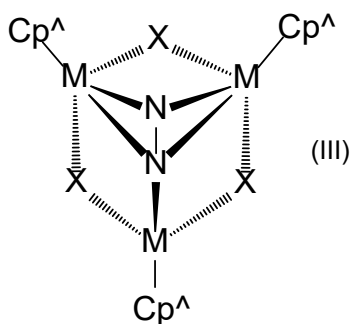
15 En una realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C, más preferiblemente a temperatura entre 20 y 25 °C (temperatura ambiente).

20 En el caso de que el ácido prótico sea un gas, por ejemplo, HCl, la atmósfera de N_2 se puede sustituir por el ácido prótico gaseoso en el momento de la adición del mismo. Opcionalmente, se puede enfriar la reacción a -78 °C si se cambia la atmósfera de reacción para evitar que se evapore parte del disolvente.

25 La relación molar de cada uno de los reactivos (agente reductor, N_2 y el ácido prótico) utilizada con respecto al complejo de fórmula (I) es preferiblemente superior a 1:1. En general, los reactivos suelen utilizarse en gran exceso respecto a los moles del complejo de fórmula (I).

30 El complejo de fórmula (I) puede obtenerse comercialmente o sintetizarse de manera similar a lo descrito en la bibliografía para los compuestos del grupo 4 (P. Royo *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 340, 37–40).

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de amoniaco, o alguno de sus derivados tales como sales de amonio, que comprende poner en contacto un compuesto de fórmula (III) con un ácido prótico, siendo la fórmula (III):



donde Cp^A , X y M tienen el mismo significado indicado anteriormente para la fórmula (I).
El ácido prótico es como se ha definido en el primer aspecto de la invención.

- 5 En esta reacción se regenera el complejo de fórmula (I) descrito anteriormente.

En una realización preferida, esta reacción se lleva a cabo a presión entre 1 y 5 atm, preferiblemente a 1 atm (presión atmosférica).

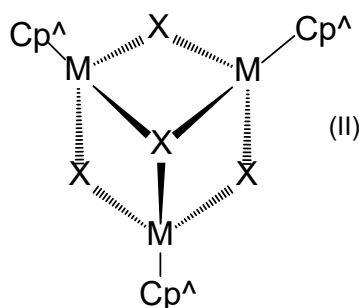
- 10 En una realización preferida, esta reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte, como por ejemplo en Ar, N_2 o combinaciones de los mismos.

En una realización preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C, más preferiblemente a temperatura entre 20 y 25 °C (temperatura ambiente).

- 15 El método puede ser llevado a cabo en un disolvente orgánico, preferiblemente en un éter, más preferiblemente en tetrahidrofurano o dietiléter.

- 20 La relación molar de ácido prótico utilizada con respecto al complejo de fórmula (III) es preferiblemente superior a 1:1.

En una realización preferida, el complejo de fórmula (III) es obtenido poniendo en contacto un complejo de fórmula (II) con dinitrógeno, siendo la fórmula (II) la siguiente:



donde Cp^+ , X y M tienen el mismo significado indicado anteriormente para la fórmula (I) o (III).

- 5 En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (III) a partir del complejo de fórmula (II) y dinitrógeno, la reacción se lleva a cabo en un éter, más preferiblemente, en tetrahidrofurano o dietiléter.

En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (III), la
10 reacción se lleva a cabo a presión entre 1 y 5 atm, preferiblemente a 1 atm.

En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (III), la
reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte, como por ejemplo en N_2 o combinaciones
de N_2 y Ar.

15

En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (III), la
reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C, más preferiblemente a
temperatura entre 20 y 25 °C.

20 La relación molar de N_2 con respecto al complejo de fórmula (II) es preferiblemente superior a 1:1.

En una realización preferida, el complejo de fórmula (II) es obtenido poniendo en
contacto un complejo de fórmula (I) con un agente reductor. La fórmula (I) y el agente
25 reductor son como se han definido en el primer aspecto de la invención. De esta manera,
se reduce el estado de oxidación del metal presente en el complejo de fórmula (I) para
dar lugar al complejo de fórmula (II) con bajo estado de oxidación (por ejemplo, +2, +3
o menor).

30 Esta reacción se debe llevar a cabo en una atmósfera inerte diferente de N_2 .

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de Ar.

En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (II), la reacción se lleva a cabo a presión entre 1 y 5 atm, preferiblemente a 1 atm.

5

En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (II), la reacción se lleva a cabo en un éter, más preferiblemente, en tetrahidrofurano o dietiléter.

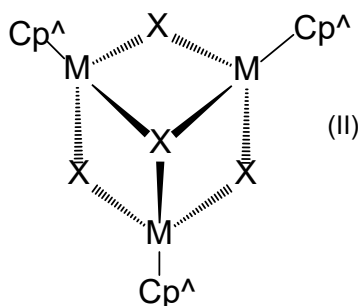
10

En una realización preferida para la obtención de un complejo de fórmula (II), la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C, más preferiblemente a temperatura entre 20 y 25 °C.

La relación molar de agente reductor con respecto al complejo de fórmula (I) es preferiblemente superior a 1:1.

15

Otro aspecto de la invención se refiere a un complejo trinuclear de metales de transición de fórmula (II)

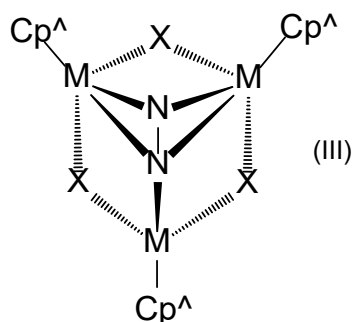


20

donde Cp^{*}, X y M es como se ha definido anteriormente respecto a dicha fórmula (II).

Otro aspecto de la invención se refiere a un complejo trinuclear de metales de transición que contiene un ligando dinitrógeno de fórmula (III):

25



donde Cp^A , X y M es como se ha definido anteriormente respecto a dicha fórmula (III).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

FIG. 1.- Muestra un esquema general de la utilización de un complejo monociclopentadienilo para generar una sal de amonio en un proceso cíclico.

FIG. 2.- Muestra un esquema de reacción para la preparación de complejos $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-Cl)$ y $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$ y su reactividad.

FIG. 3.- Muestra el espectro de RMN- 1H de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-Cl)$.

FIG. 4.- Muestra una comparación de los espectros IR de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$ y $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-^{15}N_2)$.

FIG. 5.- Muestra el espectro de RMN- 1H de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$.

FIG. 6.- Muestra el espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$.

FIG. 7.- Muestra el espectro de RMN- ^{15}N de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$.

FIG. 8.- Muestra la estructura cristalina de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-Cl)$.

FIG. 9.- Muestra la estructura cristalina de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)]_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$.

FIG. 10.- Muestra un esquema de síntesis cíclica de cloruro de amonio a partir de dinitrógeno, magnesio y cloruro de hidrógeno mediada por $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$.

EJEMPLOS

5

A continuación, se muestran unos ejemplos realizados por los inventores con el único propósito de ilustración y no es la intención, en ningún modo, de ser limitativos de la invención.

10 **Materiales y Métodos.** Todas las manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, utilizando técnicas de Schlenk o Caja Seca. El tolueno y el hexano fueron destilados desde una aleación de Na/K antes de usarlos. El tetrahidrofurano fue destilado desde disoluciones moradas de sodio/benzofenona previamente a utilizarlo. Los disolventes empleados para RMN fueron secados con aleación Na/K (C_6D_6 , $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)
 15 y destilados antes de usarlos. El material de vidrio fue secado en un horno, repetidamente evacuado con un sistema de bombeo (ca. 1×10^{-3} Torr) y posteriormente relleno con gas inerte. El magnesio (99,5%) fue adquirido de Scharlau y usado como fue recibido. Nitrógeno ($\geq 99,9999\%$, $\text{H}_2\text{O} < 0,5$ ppm, $\text{O}_2 < 0,5$ ppm) y cloruro de hidrógeno ($\geq 99,999\%$, $\text{H}_2\text{O} < 0,5$ ppm, $\text{O}_2 < 0,5$ ppm) fueron adquiridos de Linde y
 20 utilizados como fueron recibidos. Nitrógeno-15 (+98%) fue adquirido de Cambridge Isotope Laboratories y usado como fue recibido. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ fue preparado de acuerdo a un procedimiento publicado (P. Royo *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 340, 37–40).

25 Las muestras para espectrofotometría infrarroja fueron preparadas como pastillas de KBr, y los espectros fueron obtenidos usando espectrofotómetros Perkin-Elmer FT-IR-Frontier o Bruker FT-IR-ALPHA II. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{15}N fueron registrados en los espectrómetros Varian Mercury-300 o Unity-500. Los desplazamientos químicos (δ , ppm) en los espectros de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se dan
 30 relativos a las señales residuales de los protones o a los carbonos del disolvente, C_6D_6 (^1H : $\delta = 7,15$; ^{13}C : $\delta = 128,0$) o $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ (^1H : $\delta = 3,58$; ^{13}C : $\delta = 67,2$). Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN- ^{15}N se dan relativos a la señal de MeNO_2 como referencia externa. Los momentos magnéticos efectivos se determinaron mediante el
 35 método de Evans en RMN a 293 K (usando un instrumento a 300 MHz con un campo magnético de 7,05 Tesla). Los espectros de masas por impacto electrónico se

obtuvieron a 70 eV en un espectrómetro de masas Thermo Scientific ITQ 900. Los análisis elementales (C, H, N) fueron llevados a cabo en un microanalizador Perkin Elmer CHNS/O 2400 o Leco CHNS-932.

5 **Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\}_3(\mu_3\text{-Cl})]$ (1) (complejo dentro de la fórmula genérica (II) de la presente invención).** En un matraz Schlenk de 150 mL de capacidad se añaden $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (1,00 g, 3,45 mmol), magnesio (0,084 g, 3,45 mmol) y tetrahidrofurano (50 mL). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 h bajo atmósfera de Ar. Los componentes volátiles de la disolución resultante se eliminaron a presión reducida para dar un sólido marrón. Este sólido fue extraído con tolueno (30 mL) y, después de filtrar, los componentes volátiles del filtrado se eliminaron a presión reducida para dar **1** como un sólido marrón (0,69 g, 87%). Los cristales del complejo **1**, adecuados para estudios de difracción de rayos-X, se obtuvieron a partir de una disolución en tolueno a $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

15 Complejo **1**: IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2969 (m), 2905 (vs), 2856 (s), 1487 (w), 1430 (m), 1375 (vs), 1261 (w), 1023 (m), 792 (m), 727 (w), 620 (w), 450 (w), 397 (vs).

RMN- ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, δ): 10,97 (s br., $\Delta\nu_{1/2} = 50\text{ Hz}$, C_5Me_5). (**FIG. 3**)

RMN- ^1H (300 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$, δ): 10,94 (s br., $\Delta\nu_{1/2} = 49\text{ Hz}$, C_5Me_5).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 691 (24) $[\text{M}]^+$, 508 (9) $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]^+$, 471 (35) $[\text{M-Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]^+$, 436 (58) $[\text{M-Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]^+$, 253 (26) $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]^+$, 218 (100) $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]^+$.

Análisis Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Cl}_4\text{Ti}_3$ ($M_w = 691,09$): C 52,14, H 6,56; Experimental: C 51,98, H 6,52.

El momento magnético efectivo determinado para **1** fue $2,17\text{ }\mu_B$ (basado en la fórmula unidad $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Cl}_4\text{Ti}_3$) en una disolución en C_6D_6 .

El complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (complejo dentro de la fórmula genérica (I) de la presente invención) utilizado para la síntesis del complejo de fórmula (1) puede adquirirse comercialmente o prepararse de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura (P. Royo *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 340, 37–40), que consiste en la reacción de TiCl_4 y $\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3$ en tolueno a temperatura ambiente.

Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-Cl})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$ (2) (complejo dentro de la fórmula genérica (III) de la presente invención). En una ampolla cerrada con llave de teflón (J. Young) de 150 mL de capacidad se introducen $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (1,00 g, 3,45 mmol),

magnesio (0,084 g, 3,46 mmol) y tetrahidrofurano (30 mL). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h en atmósfera de Ar. Después de enfriar a –78 °C, la atmósfera de argón fue sustituida por dinitrógeno y la disolución marrón se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Los componentes volátiles de la disolución resultante se eliminaron a presión reducida para dar un sólido marrón. Este sólido fue extraído con tolueno (30 mL) y, después de filtrar y eliminar los componentes volátiles del filtrado a presión reducida, el complejo **2** se aisló como un sólido marrón (0,69 g, 87%). Los cristales del complejo **2**, adecuados para estudios de difracción de rayos-X, se obtuvieron a partir de una disolución en tolueno/hexano a –35 °C. La preparación del compuesto enriquecido en ^{15}N [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\}_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}^{15}\text{N}_2)$] (**2- ^{15}N**) se llevó a cabo exactamente de la misma manera (rendimiento del 73%) que la del compuesto **2**. Las muestras de los compuestos **2** y **2- ^{15}N** se almacenaron bajo atmósfera de argón a bajas temperaturas (–35 °C).

Complejo **2**: IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2970 (m), 2947 (w), 2906 (s), 2854 (m), 1490 (w), 1451 (w), 1430 (s), 1374 (vs), 1277 (m) (ν_{NN}), 1067 (w), 1025 (s), 790 (vs), 772 (s), 729 (w), 454 (w), 407 (w). (**FIG. 4**)

RMN- ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, δ): 1,87 (s, 30H; C_5Me_5), 1,70 (s, 15H; C_5Me_5). (**FIG. 5**)
 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , 20 °C, δ): 121,2 (C_5Me_5), 120,6 (C_5Me_5), 12,4 (C_5Me_5), 12,2 (C_5Me_5). (**FIG. 6**)

RMN- ^1H (300 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 20 °C, δ): 1,81 (s, 30H; C_5Me_5), 1,76 (s, 15H; C_5Me_5).
 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 20 °C, δ): 121,4 (C_5Me_5), 121,0 (C_5Me_5), 12,1 (C_5Me_5), 12,0 (C_5Me_5).

Análisis Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}_3$ ($M_w = 683,65$): C 52,71, H 6,63, N 4,10. Experimental: C 52,51, H 6,77, N 4,01.

Complejo **2- ^{15}N** : IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2965 (m), 2903 (vs), 2853 (s), 1493 (w), 1448 (w), 1429 (m), 1375 (vs), 1260 (w), 1233 (w) (ν_{NN}), 1024 (vs), 791 (vs), 771 (m), 728 (m), 441 (w), 419 (w). (**FIG. 4**)

RMN- ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, δ): 1,87 (s, 30H; C_5Me_5), 1,70 (s, 15H; C_5Me_5).
 RMN- ^{15}N (50,7 MHz, C_6D_6 , 20 °C, δ): 95,4 (d, $^1J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}) = 19,8 \text{ Hz}$; $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-NN}$), –0,4 (d, $^1J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}) = 19,8 \text{ Hz}$; $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-NN}$). (**FIG. 7**)

Los cristales para el análisis por difracción de rayos-X se obtuvieron de la forma descrita anteriormente. Los cristales fueron extraídos del Schlenk y recubiertos con una capa de un perfluoropoliéter viscoso (Fomblin®Y). Se seleccionó un cristal adecuado con la ayuda de un microscopio, se montó en un microsoporte, e inmediatamente se colocó en

el difractómetro en una corriente de nitrógeno a baja temperatura. Los datos de intensidad de las reflexiones se tomaron a 150 K en un difractómetro Bruker-Nonius KappaCCD equipado con una unidad Oxford Cryostream 700.

- 5 Los datos cristalográficos de los complejos **1** y **2** se presentan en la Tabla 1. Las estructuras fueron resueltas, usando el paquete WINGX, por métodos directos (**2**) (SHELXS-2013) o fase intrínseca (**1**) (SHELXT), y refinados por mínimos cuadrados frente a F^2 (SHELXL-2014/7). Los cristales de **1** mostraron desorden para los anillos pentametilciclopentadienilo unidos a Ti(1) y Ti(2). Estos desórdenes fueron tratados
- 10 convencionalmente usando la herramienta PART del programa SHELXL y permitiendo el refinamiento libre del factor de ocupación con el comando FVAR. Los valores finales de ocupación fueron 53,8 y 46,2% para C(11)-C(20), y 65 y 35% para C(21)-C(30). Todos los átomos distintos a hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, mientras que los átomos de hidrógeno fueron calculados geoméricamente y refinados teniendo
- 15 en cuenta el átomo al que estaban unidos. Adicionalmente, los átomos de carbono de los ligandos C_5Me_5 unidos a Ti(2) (C(21)-C(30) y C(21)'-C(30)') fueron tratados con las instrucciones DELU y SIMU. Además, la instrucción DELU fue empleada también para los átomos de carbono C(11)'-C(20)' unidos a Ti(1).
- 20 El complejo **2** cristalizó en el grupo espacial $R\bar{3}$. La unidad asimétrica fue construida por un tercio de la molécula, con un eje ternario cruzando a través del átomo de nitrógeno N(1). Sin embargo, el segundo átomo de nitrógeno N(2) fue localizado fuera de este eje y, por tanto, se generaron tres posiciones diferentes para N(2), usando este elemento de simetría. Así, la ocupación de N(2) se fijó con un valor de 33,33%. Todos
- 25 los átomos distintos a hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, mientras que los átomos de hidrógeno fueron calculados geoméricamente y refinados teniendo en cuenta el átomo al que estaban unidos.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	1	2
Fórmula	$C_{30}H_{45}Cl_4Ti_3$	$C_{30}H_{45}Cl_3N_2Ti_3$
M_r	691,16	683,73
T [K]	150(2)	150(2)
λ [Å]	0,71073	0,71073
sistema cristalino	Monoclínico	Trigonal
grupo espacial	$P2_1/c$	$R\bar{3}$
a [Å]; α [°]	17,249(3)	18,681(2)
b [Å]; β [°]	8,391(2); 91,34(1)	18,681(2)

c [Å]; γ [°]	22,292(2)	15,431(2)
V [Å ³]	3225,6(9)	4663,7(12)
Z	4	6
$\rho_{\text{calculada}}$ [g·cm ⁻³]	1,423	1,461
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1,075	1,033
<i>F</i> (000)	1436	2136
tamaño del cristal [mm ³]	0,25 × 0,19 × 0,17	0,14 × 0,12 × 0,12
rango de θ (°)	3,02 hasta 27,40	3,58 hasta 27,50
reflexiones recogidas	76638	20113
reflexiones únicas	7319 [R(int) = 0,072]	2397 [R(int) = 0,113]
reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	5355	1682
Goodness-of-fit en F^2	1,092	1,061
índices R^a [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,050, wR2 = 0,095	R1 = 0,055, wR2 = 0,110
índices R^a [para todos los datos]	R1 = 0,082, wR2 = 0,109	R1 = 0,097, wR2 = 0,129
diferencia entre pico/agujero [e·Å ⁻³]	0,604 y -0,394	0,627 y -0,435

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

FIG. 8 y FIG. 9 muestran los modelos de estructuras cristalinas como resultado de los análisis previamente mencionados. **FIG. 8** muestra el resultado del estudio de difracción de rayos-X del complejo **1**. **FIG. 9** muestra el resultado del estudio de difracción de rayos-X del complejo **2**.

Síntesis de ¹⁵NH₄Cl a partir del complejo (2-¹⁵N) (Protonación de 2-¹⁵N). En un tubo de RMN valvulado de 5 mm (válvula de teflón J. Young) se introdujo una disolución de **2-¹⁵N** (0,010 g, 0,015 mmol) en benceno-d₆ (1 mL). Después de enfriar a -78 °C, la atmósfera de argón fue sustituida por otra de HCl para dar lugar inmediatamente a una suspensión naranja. Los componentes volátiles de la disolución se eliminaron a presión reducida y el sólido naranja resultante se disolvió en DMSO-d₆. El espectro de RMN de protón reveló las señales de resonancia esperadas para ¹⁵NH₄Cl: RMN-¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 20 °C, δ): 7,45 (d, ¹J(¹H, ¹⁵N) = 71 Hz; ¹⁵NH₄Cl).

Síntesis de NH₄Cl a partir de [Ti(η^5 -C₅Me₅)Cl₃]. En una ampolla cerrada con llave de teflón (J. Young) de 150 mL de capacidad se introdujeron [Ti(η^5 -C₅Me₅)Cl₃] (1,00 g, 3,45 mmol), magnesio (0,084 g, 3,46 mmol) y tetrahidrofurano (30 mL). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Después de enfriar a -78 °C, la atmósfera de argón fue sustituida por dinitrógeno y la disolución marrón se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Después de ese tiempo, la atmósfera de dinitrógeno fue sustituida por cloruro de hidrógeno. Inmediatamente, se formó una suspensión

naranja que se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Después de centrifugar, el sólido fue aislado mediante decantación, se lavó con tetrahidrofurano (3×5 mL) y se secó a vacío para dar NH_4Cl como un polvo blanco (0,106 g, 86%). Los componentes volátiles del filtrado en tetrahidrofurano se eliminaron a presión reducida y se añadió

5 tolueno (30 mL) para dar una disolución naranja y un sólido blanco de $[\text{MgCl}_2(\text{thf})_2]$. Después de filtrar, los componentes volátiles del filtrado se eliminaron a presión reducida para dar $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ como un polvo rojo (0,75 g, 75%).

$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$: RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, δ): 2,36 (s, C_5Me_5).

NH_4Cl : RMN- ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C, δ): 7,39 (t, $^1\text{J}(^1\text{H}, ^{14}\text{N}) = 50$ Hz; NH_4Cl).

10

Preparación cíclica de NH_4Cl a partir de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$. En una ampolla cerrada con llave de teflón (J. Young) de 150 mL de capacidad se introducen $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (0,25 g, 0,86 mmol), magnesio (0,63 g, 25,9 mmol) y tetrahidrofurano (60 mL). Después de enfriar a -78 °C, la atmósfera de argón fue sustituida por dinitrógeno y la disolución

15 marrón se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Después de enfriar a -78 °C, la atmósfera de dinitrógeno fue sustituida por cloruro de hidrógeno, y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos para dar una suspensión naranja. Este ciclo se repitió por otras 8 veces (atmósfera de N_2 durante 30 minutos / atmósfera de HCl durante 15 minutos). Después de estos ciclos, la mezcla de reacción se agitó

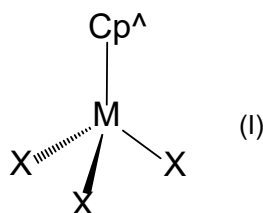
20 bajo atmósfera de HCl durante 16 h para eliminar el exceso de magnesio como $[\text{MgCl}_2(\text{thf})_2]$, y la suspensión naranja resultante se enfrió a 4 °C durante 3 días. El sólido fue aislado por filtración y secado a vacío para dar NH_4Cl (0,20 g, 72%) como un polvo blanco.

25

En este ejemplo de preparación cíclica de NH_4Cl se han llevado a cabo 9 ciclos de reacción, lo cual demuestra el potencial de este proceso para, a partir de una cantidad inicial de complejo, obtener mediante varios ciclos sucesivos, cantidades mayores de NH_4Cl . A mayor número de ciclos que realicemos, mayor cantidad de cloruro de amonio a partir de la misma cantidad inicial del complejo tricloruro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de amoniaco, o una sal de amonio, que comprende poner en contacto un complejo de fórmula (I) con un agente reductor y dinitrógeno (N₂), seguido de la adición de un ácido prótico al medio de reacción, siendo la fórmula (I):



donde

Cp^{*} es un ligando ciclopentadienilo opcionalmente sustituido,

- X es un ligando monoaniónico seleccionado de entre un haluro o un pseudohaluro seleccionado de triflato, azida, cianuro, isocianuro, cianato, isocianato, tiocianato o isotiocianato y

M es un metal de transición seleccionado de la lista que comprende Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W.

15

2. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde Cp^{*} es un ligando ciclopentadienilo sustituido por 5 grupos metilo: C₅Me₅.

3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde X es cloruro (Cl).

20

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M es Ti, V o Cr.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente reductor es un metal seleccionado de Mg, Ca, Li, Na y K, o un compuesto derivado de estos metales seleccionado de KC₈, NaC₁₀H₈, LiR y MgXR, donde R es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo y X tiene el mismo significado definido en la reivindicación 1.

30

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido

prótico es seleccionado de fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno o ácido trifluorometanosulfónico.

5 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte de N_2 o combinaciones de N_2 y Ar.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el complejo de fórmula (I) se pone en contacto con el agente reductor y N_2 de forma simultánea.

10

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el complejo de fórmula (I) se pone en contacto con el agente reductor y posteriormente se adiciona N_2 .

15 10. Procedimiento, según reivindicación 9, donde el N_2 se adiciona al medio de reacción entre 5 min y 16 h después de poner en contacto el complejo de fórmula (I) con el agente reductor.

20 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido prótico se adiciona al medio de reacción entre 15 min y 16 h después de poner en contacto el complejo de fórmula (I) con el N_2 .

25 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el procedimiento se realiza de forma cíclica mediante la adición de N_2 y el ácido prótico en varios ciclos: adición de N_2 /adición de ácido prótico.

13. Procedimiento, según reivindicación 12, donde el tiempo entre las adiciones sucesivas de N_2 y ácido prótico es de entre 15 y 45 min.

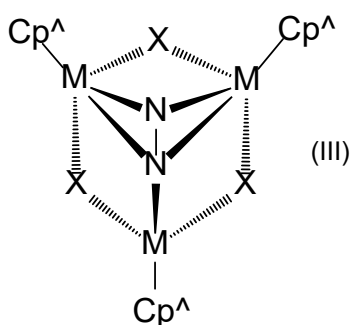
30 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico seleccionado de tetrahidrofurano o dietiléter.

35 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C.

16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido prótico se adiciona al medio de reacción entre 15 y 45 min, después de poner en contacto el complejo de fórmula (I) con el agente reductor y el N₂.

5 17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar de cada uno de los reactivos: agente reductor, N₂ y ácido prótico con respecto al complejo de fórmula (I) es superior a 1:1.

10 18. Procedimiento para la obtención de amoniaco, o una sal de amonio, que comprende poner en contacto un compuesto de fórmula (III) con un ácido prótico, siendo la fórmula (III):



donde Cp^A, X y M tienen el mismo significado indicado anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

15

19. Procedimiento, según reivindicación 18, que se lleva a cabo en atmósfera de Ar, N₂ o combinaciones de los mismos.

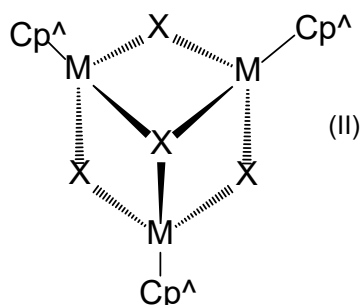
20 20. Procedimiento, según reivindicación 18 o 19, que se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C, más preferiblemente a temperatura entre 20 y 25 °C.

21. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, que se lleva a cabo en un disolvente orgánico seleccionado de tetrahidrofurano y dietiléter.

25 22. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, donde la relación molar de ácido prótico con respecto al complejo de fórmula (I) es superior a 1:1.

23. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, donde el complejo de fórmula (III) es obtenido poniendo en contacto un complejo de fórmula (II)

con dinitrógeno, siendo la fórmula (II) la siguiente:



donde Cp^A , X y M tienen el mismo significado indicado anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

5

24. Procedimiento, según reivindicación 23, donde la obtención de un complejo de fórmula (III) se lleva a cabo en tetrahidrofurano o dietiléter.

25. Procedimiento, según reivindicación 23 o 24, donde la obtención de un complejo de fórmula (III) se lleva a cabo en atmósfera de N_2 o combinaciones de N_2 y Ar.

10

26. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, donde la obtención de un complejo de fórmula (III) se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C.

15

27. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, donde para la obtención de un complejo de fórmula (III) la relación molar de N_2 utilizada con respecto al complejo de fórmula (II) es preferiblemente superior a 1:1.

28. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, donde el complejo de fórmula (II) es obtenido poniendo en contacto un complejo de fórmula (I) con un agente reductor, donde el complejo de fórmula (I) tiene el mismo significado indicado anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

20

29. Procedimiento, según reivindicación 28, donde el agente reductor es un metal seleccionado de Mg, Ca, Li, Na y K, o un compuesto derivado de estos metales seleccionado de KC_8 , $NaC_{10}H_8$, LiR y $MgXR$, donde R es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo y X tiene el mismo significado definido en la reivindicación 1.

25

30. Procedimiento, según reivindicación 28 o 29, que se lleva a cabo en atmósfera

30

de Ar.

31. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, que se lleva a cabo en tetrahidrofurano o dietiléter.

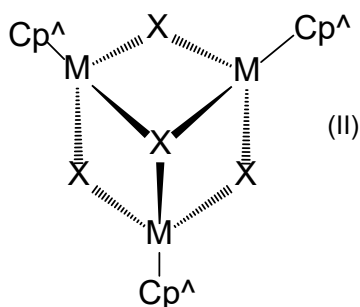
5

32. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 31, que se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 40 °C.

33. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, donde la relación molar de agente reductor utilizada con respecto al complejo de fórmula (I) es preferiblemente superior a 1:1.

10

34. Complejo trinuclear de metales de transición de fórmula (II)

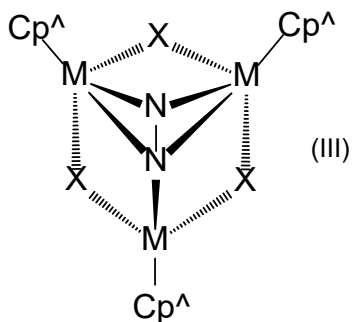


15

donde Cp^{*}, X y M es como se ha definido anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

20

35. Complejo trinuclear de metales de transición de fórmula (III):



donde Cp^{*}, X y M es como se ha definido anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

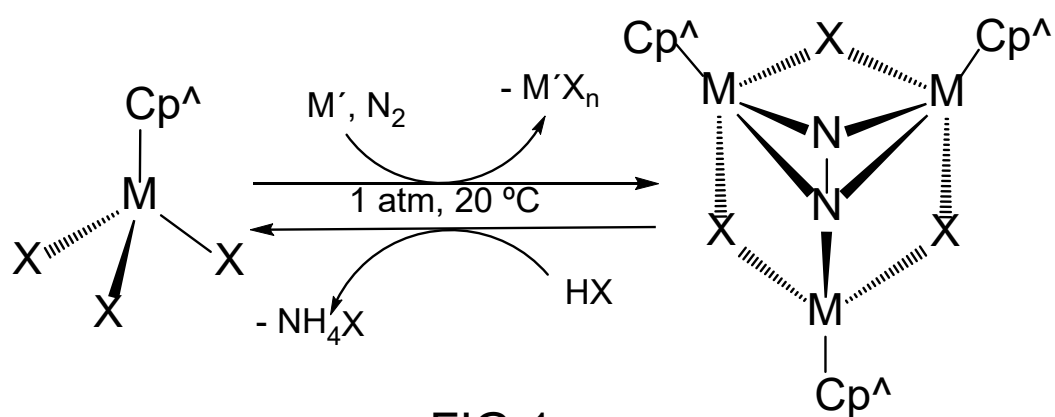


FIG. 1

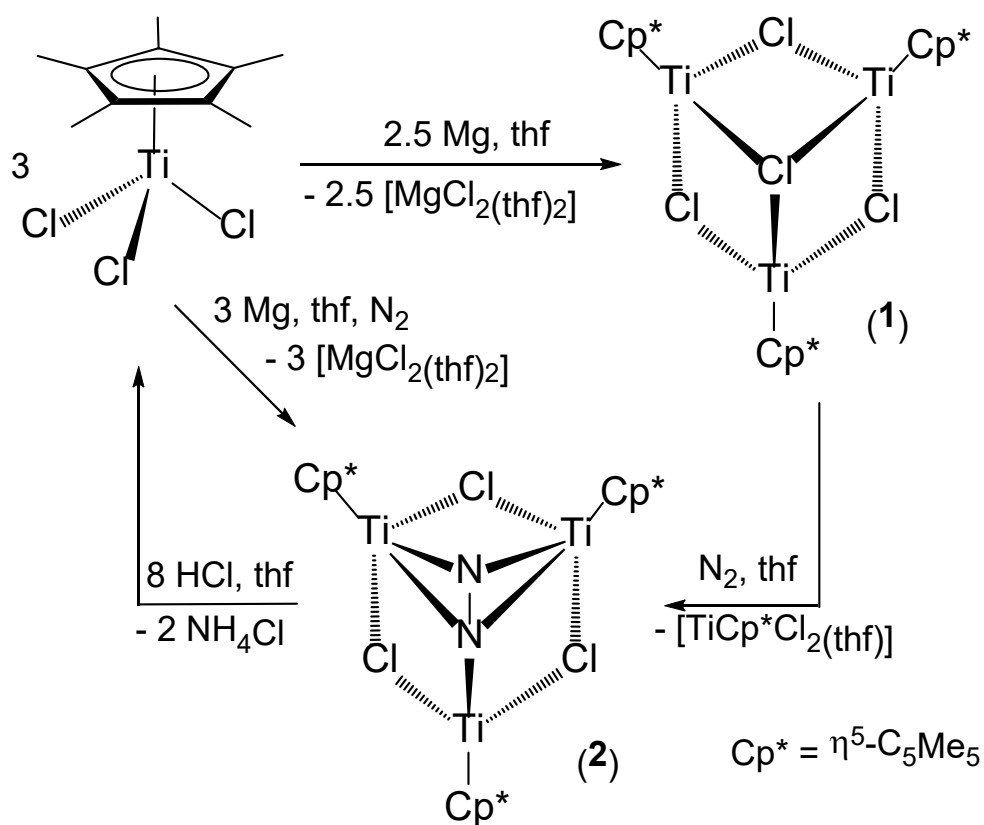
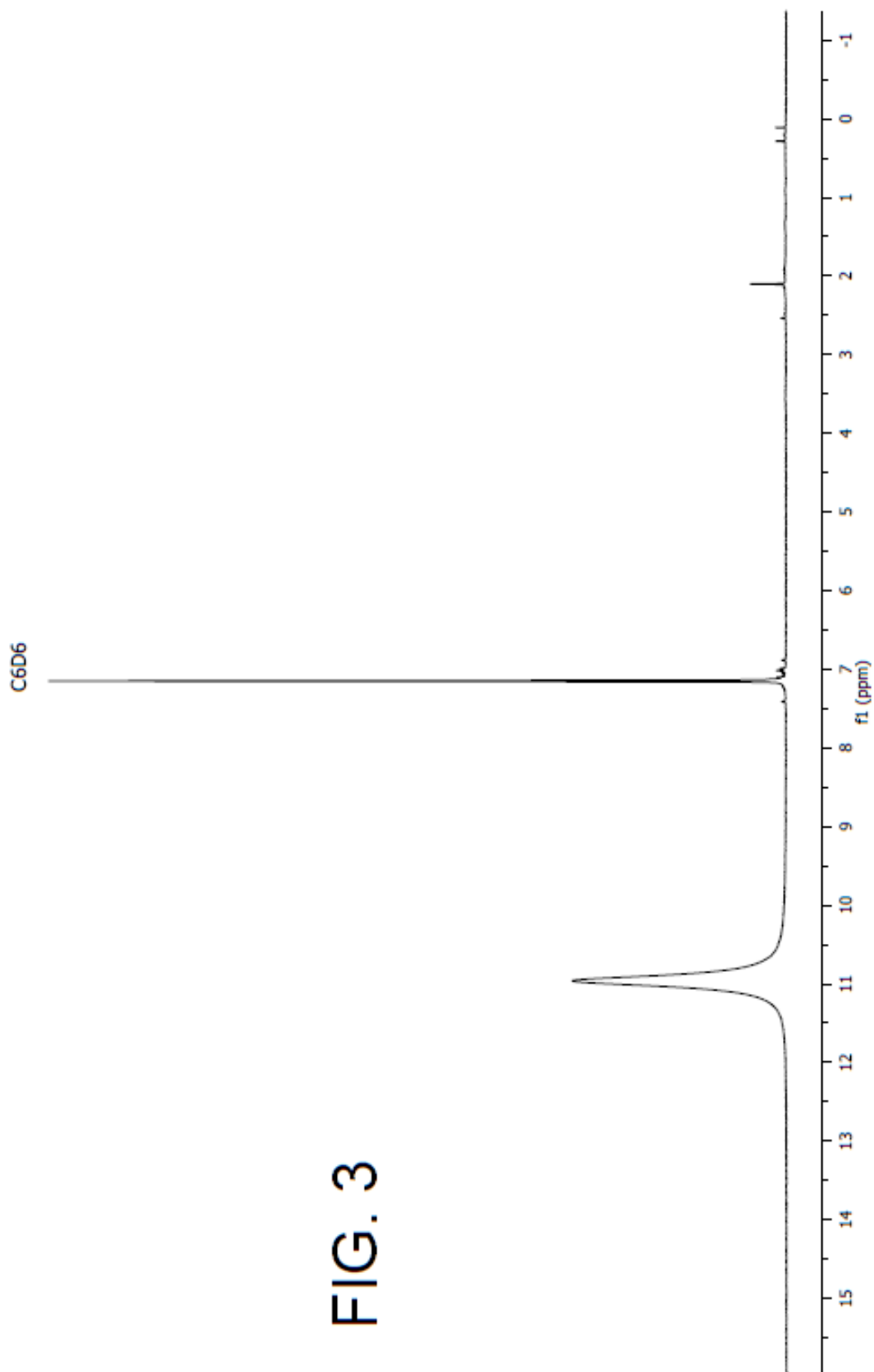


FIG. 2



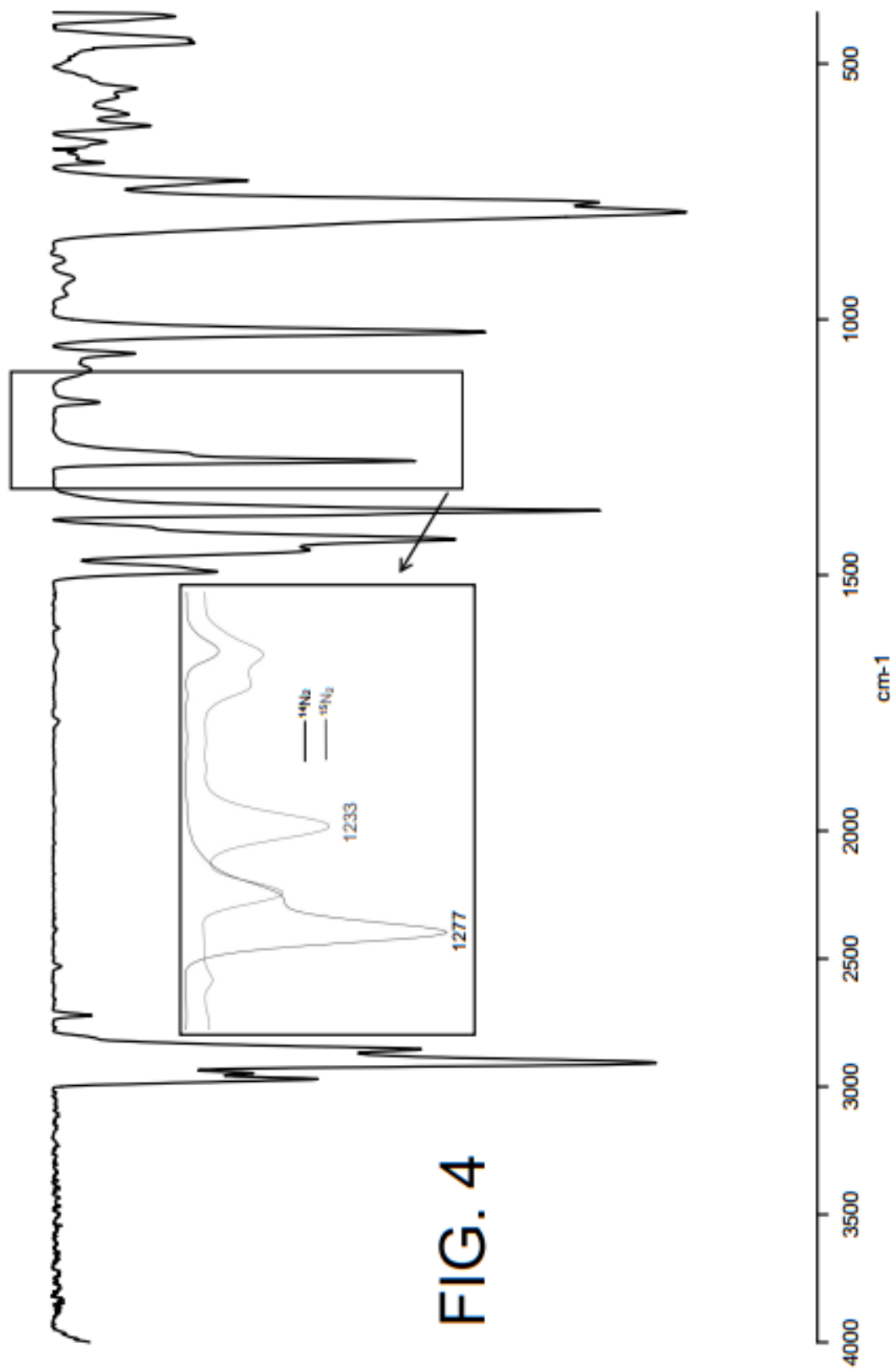
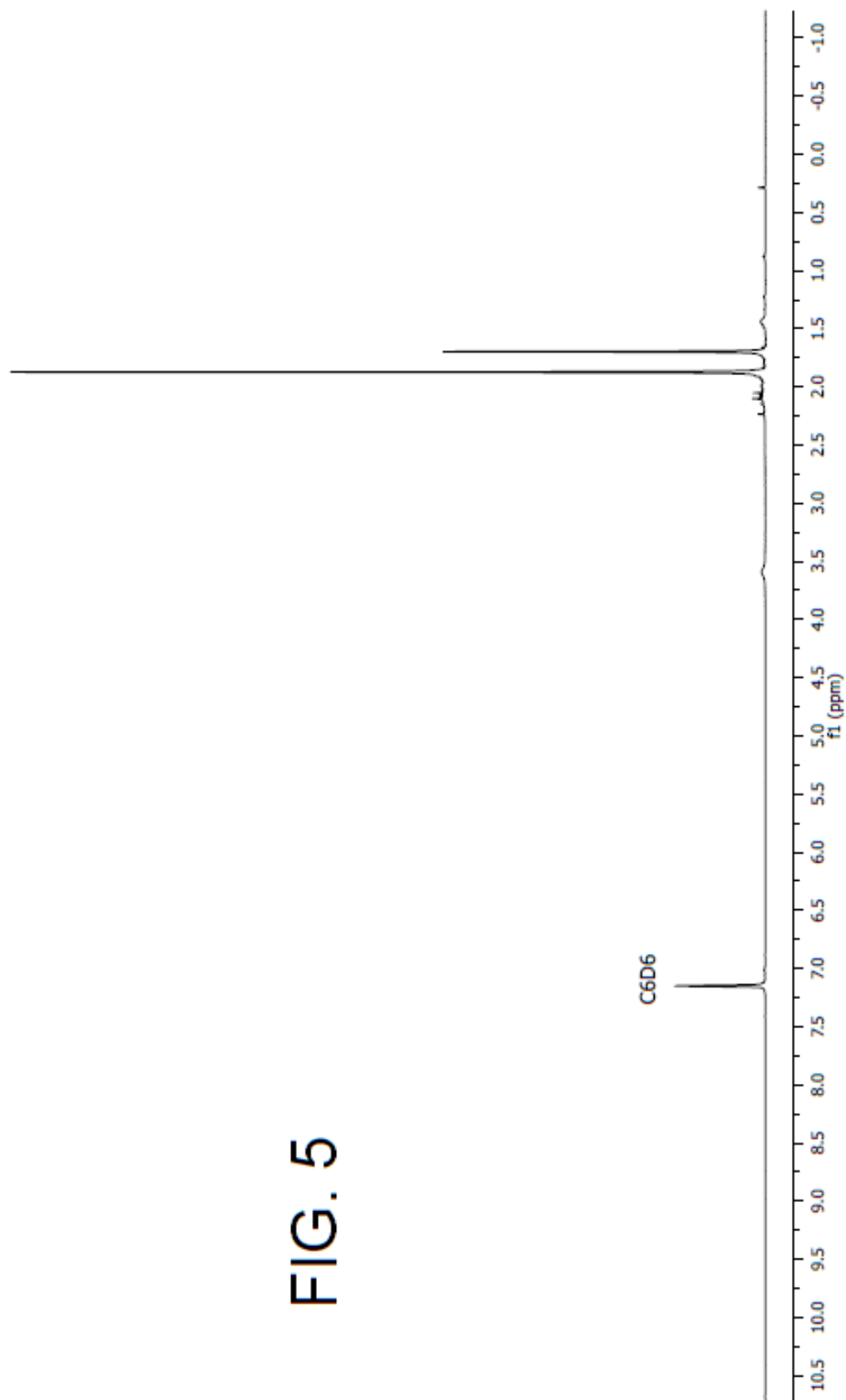


FIG. 5



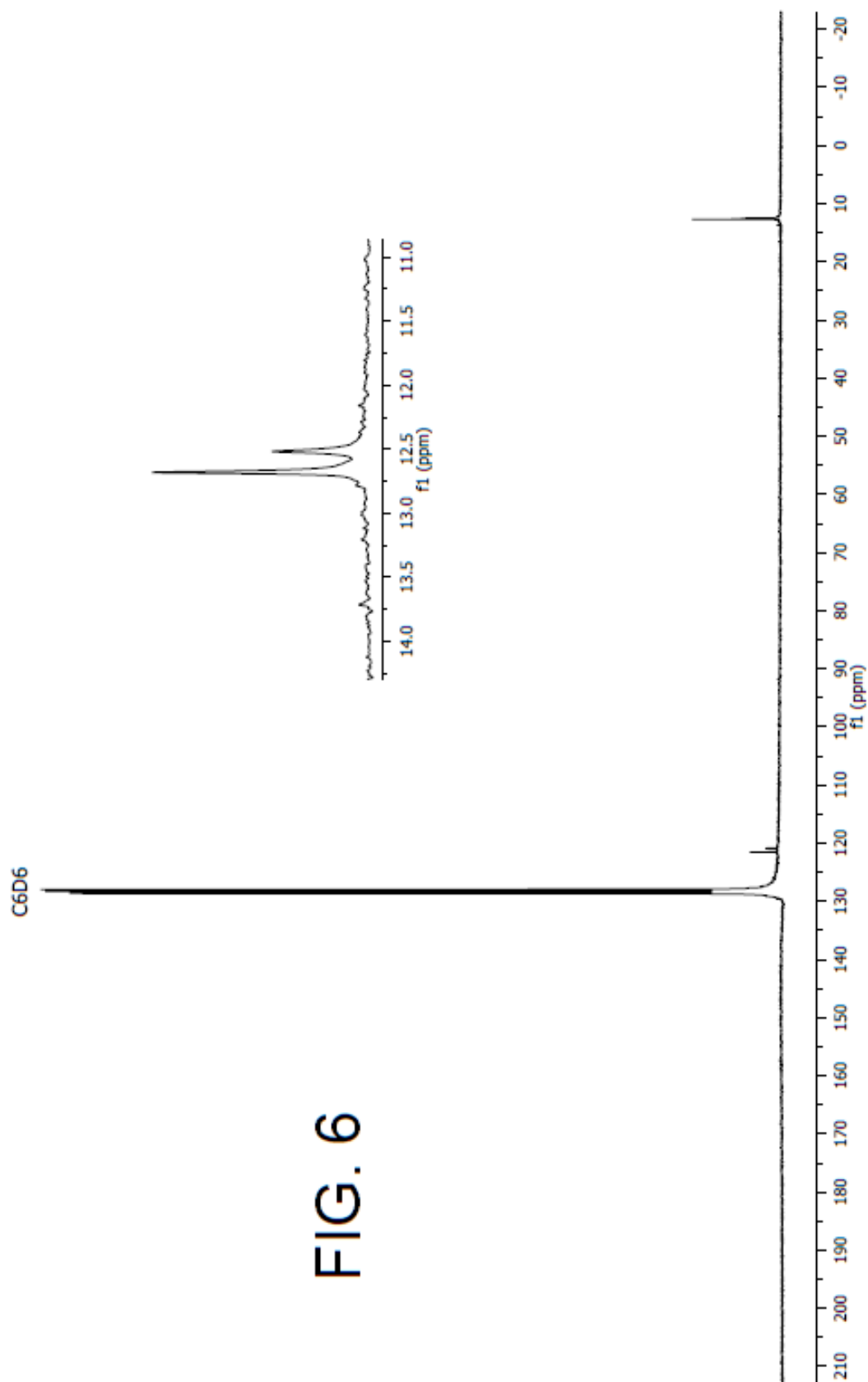
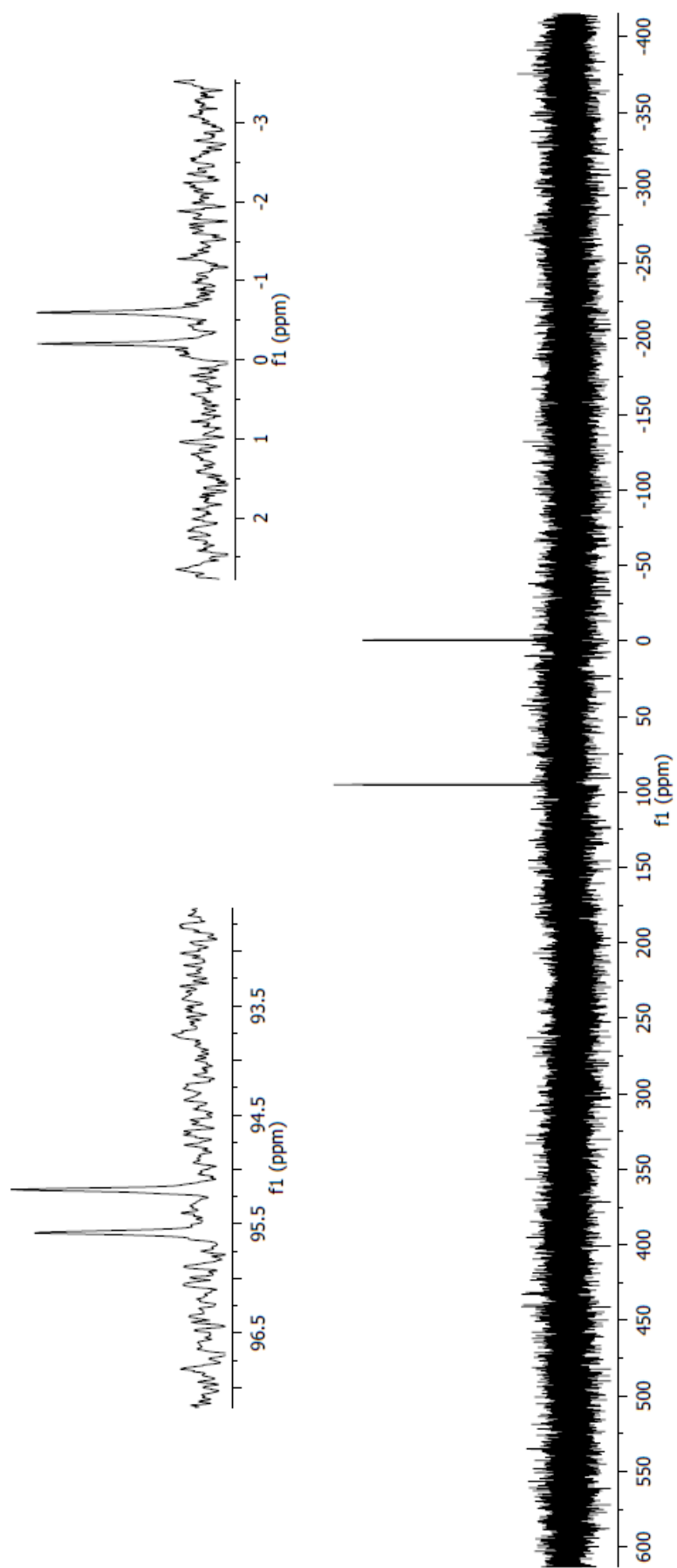


FIG. 7



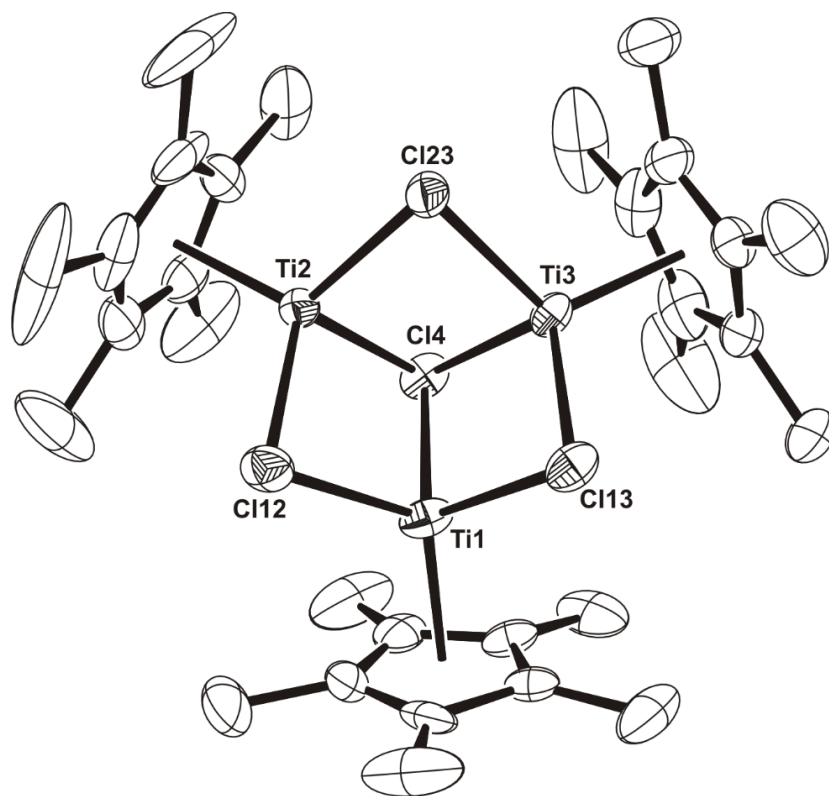


FIG. 8

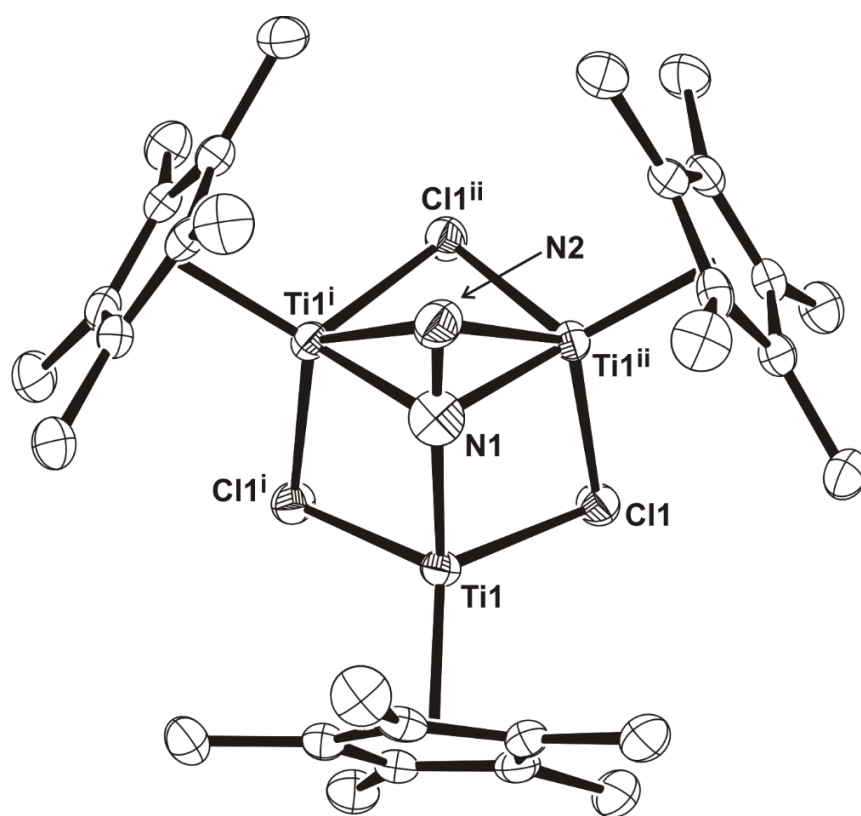


FIG. 9

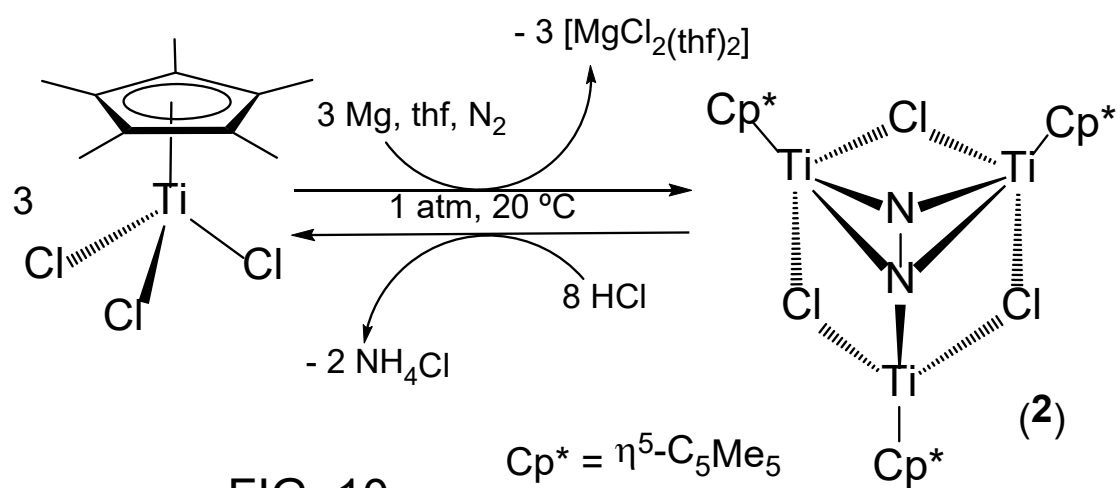


FIG. 10



- ②① N.º solicitud: 202230233
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
D, A	US 2015104371 A1 (PETERS JONAS, C. et al.) 16/04/2015, párrafos [0009-00014, 0017-0018, 0028, 0175-0176, 0184] y Figuras 1A y 1B.	1-35
A	GARCÍA-CASTRO, M. et al. The Puzzling Monopentamethylcyclopentadienyltitanium(III) Dichloride Reagent: Structure and Properties. Inorganic Chemistry, 03/04/2019, Vol. 58, Páginas 5314-5324, <DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00437 pubmed:30943022>. Ver resumen, sección experimental y Esquema 1.	34, 35
D, A	SHIMA, T. et al. Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex. Science, 31/05/2013, Vol. 340, Páginas 1549-1552, <DOI: 10.1126/science.1238663>. Ver resumen y Figura 1.	34, 35
D, A	WO 2019168093 A1 (UNIV TOKYO et al.) 06/09/2019, párrafos [0007, 0008, 0018, 0020, 0037, 0038].	1-35
D, A	US 2015291635 A1 (HOU ZHAOMIN et al.) 15/10/2015, párrafos [0078-0080, 0086-0089, 0090, 0094, 0117, 0121, 0127, 0137].	1-35

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

D: citados por el solicitante en la descripción de la solicitud

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.01.2023

Examinador
B. de Luis Fernández

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 202230233
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SHAOWEI, H. AL. Hydrodenitrogenation of pyridines and quinolines at a multinuclear titanium hydride framework. Nature Communications, 30/11/2017, Vol. 8, <DOI: 10.1038/s41467-017-01607-z>. Ver resumen y Figura 6.	1, 34, 35
A	BARRIO PEDRO, P. et al. Successive Protonation and Methylation of Bridging Imido and Nitrido Ligands at Titanium Complexes. Inorganic Chemistry, 12/05/2020, Vol. 59, Páginas 7631-7643, <DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00550>. Ver resumen y Esquema 4.	1, 34, 35
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica D: citados por el solicitante en la descripción de la solicitud O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 19.01.2023	Examinador B. de Luis Fernández	Página 2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01C1/04 (2006.01)**C07F7/28** (2006.01)**B01J31/22** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01C, C07F, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, CAPLUS, XPESP, REGISTRY