

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**NITRUROS MOLECULARES DE TITANIO CON
ELEMENTOS DEL GRUPO 11**

Noelia Martínez Espada

Alcalá de Henares, 2010

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**NITRUROS MOLECULARES DE TITANIO CON
ELEMENTOS DEL GRUPO 11**

Memoria presentada en la Universidad
de Alcalá por la Licenciada

Noelia Martínez Espada para optar al
grado de Doctora en Química

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

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

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: “**Nitruros moleculares de titanio con elementos del grupo 11**” ha sido realizada por Dña. Noelia Martínez Espada 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, marzo de 2010

Fdo.: Dr. Carlos Yélamos Sánchez

Fdo.: Dr. Miguel Mena Montoro

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 del grupo 11**” ha sido realizada por Dña. Noelia Martínez Espada 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, marzo de 2010

Fdo.: Dr. Tomás Cuenca Ágreda

Por fin ha llegado el momento, y me parece increíble, de agradecer a cada una de las personas que han influido o contribuido de alguna manera en esta tesis doctoral. Después de años de trabajo, espero no olvidarme de nadie.

A los Dres. Carlos Yélamos y Miguel Mena por dirigir este trabajo y ayudarme en todo momento. Porque sin vuestras aportaciones tanto en el laboratorio como en la escritura, esta Tesis, que es tan mía como vuestra, no hubiera sido posible.

A los Dres. Marta E. González-Mosquera, Avelino Martín y Adrián Pérez-Redondo por la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en la Memoria. Gracias por vuestra amabilidad y buena disposición ante cualquier duda.

A los Dres. Josep-María Poblet y Jorge J. Carbó por los estudios teóricos realizados. Al Dr. Mikhail Galakov por los estudios de RMN a baja temperatura.

Al Dr. Randolf Köhn por permitirme colaborar con su grupo de investigación en Bath, una experiencia que me ha aportado mucho a nivel profesional y sobre todo personal. Y por darme la oportunidad de conocer a gente estupenda como, Lorena, Hanna, Martina, Elena, Francesc, José... y a Gabriele que además de ser una gran cristalógrafa organiza unas estupendas barbacoas.

A Ana I. Albasanz por los ensayos de análisis elemental (gracias por tu paciencia y buen ánimo contagioso). A José M^a arribas por los espectros de masas y A M^a Jesús Bueno por solucionar con una sonrisa todos los trámites administrativos.

Gracias a mi familia por estar siempre a mi lado y escucharme aunque no supieran claramente a que me dedico. En especial a mis padres por TODO: apoyo, cariño, comprensión y ayuda (también económica). Y a Jose por quererme y apoyarme, aguantar mis agobios, ansiedades y mi mal humor en estos no siempre fáciles años. Porque esta Tesis nos ha quitado mucho tiempo de estar juntos y que tanto mereces. Sé que no es fácil entender tanta dedicación. Os quiero.

A Álvaro y Octavio compañeros de alegrías y penas en la carrera y el doctorado. Gracias por estar ahí. Suerte Álvaro en Bristol y ánimo Octavio que ya verás como consigues todo lo que te propongas. A Adrián otra vez, gracias por tu infinita paciencia ayudándome siempre y por tus estupendos consejos en todos los ámbitos. Al resto de compañeros del grupo: María, gracias por introducirme en este “mundo”, Cristina gran compañera de habitación en congresos, Alberto, Jorge y Miriam por la ayuda y compañía en el laboratorio. A Chema y Carlos, compañeros de charlas en la caja seca en distintas etapas. Al resto de gente del departamento y con las que he coincidido en algún momento, muchas gracias porque todos habéis contribuido de alguna manera a mi enriquecimiento personal y profesional.

A Laura, María, Loreto... amigas desde niñas y en general, a todos mis amigos de la Orquesta y la Universidad, gracias por el ánimo y la paciencia escuchándome aunque no supierais bien de lo que hablaba y por demostrarme vuestro cariño y amistad.

A Jose

A mis padres

Índice de abreviaturas

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

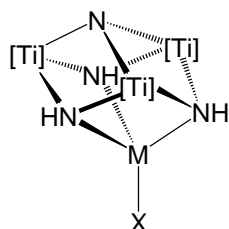
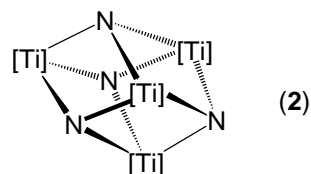
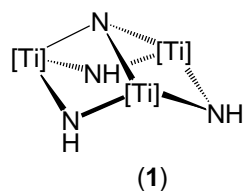
| | |
|-----------------|--|
| Ac | ácido de Lewis |
| Ar | arilo |
| as | asimétrica (IR) |
| bipy | bipiridina |
| C_n | eje de rotación propio de orden n |
| COD/cod | 1,5-ciclooctadieno (reactivo/ligando) |
| Cp | ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅) |
| Cp* | pentametilciclopentadienilo (η^5 -C ₅ Me ₅) |
| Cp _c | centro geométrico o centroide del ligando Cp |
| d | absorción débil (IR), doblete (RMN), distancia (rayos-X) |
| da | doblete ancho (RMN) |
| dd | doblete de dobletes (RMN) |
| dt | doblete de tripletes (RMN) |
| dppe | etano-1,2-diilbis(difenilfosfano) |
| dppm | metilenobis(difenil)fosfano |
| DFT | Teoría del Funcional de la Densidad |
| Ed./Eds. | edición, editor/editores |
| Elec | electrófilo |
| EM | espectrometría de masas |
| Et | etilo |
| eV | electronvoltio |
| exc. | exceso |

| | |
|------------------|--|
| f | absorción fuerte (IR) |
| h | hora |
| HOMO | orbital molecular ocupado de mayor energía |
| Hz | hercio (s^{-1}) |
| I | espín nuclear (RMN) |
| i.c. | índice de coordinación |
| IE | Impacto Electrónico (EM) |
| <i>i</i> Pr | <i>iso</i> -propilo (<i>i</i> -C ₃ H ₇) |
| IR | espectrofotometría infrarroja |
| ⁿ J | 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) |
| ma | multiplete ancho (RMN) |
| [M] ⁺ | ión molecular (EM) |
| Me | metilo |
| mf | absorción muy fuerte (IR) |
| m/z | relación masa/carga (EM) |
| Nuc | nucleófilo |
| OTf | grupo trifluorometanosulfonato, triflato |
| pág. | página |
| Ph | fenilo |
| ppm | partes por millón |
| py | piridina |
| pz | pirazolilo |
| R | grupo alquilo |

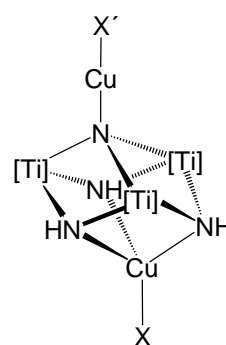
| | |
|---------------------------------------|---|
| RMN | espectroscopía de resonancia magnética nuclear |
| RMN- ¹³ C{ ¹ H} | RMN de carbono-13 desacoplado a protón |
| RMN- ¹⁹ F | RMN de flúor-19 |
| RMN- ¹ H | RMN de protón |
| RMN- ³¹ P{ ¹ H} | RMN de fósforo-31 desacoplado a protón |
| s | simétrica (IR), singlete (RMN) |
| sa | singlete ancho (RMN) |
| t | tripleto (RMN) |
| <i>tach</i> | triazaciclohexano |
| <i>tacn</i> | triazaciclononano |
| <i>tBu</i> | <i>terc</i> -butilo (<i>t</i> -C ₄ H ₉) |
| THF/thf | tetrahidrofurano (disolvente, reactivo/ligando) |
| [Ti] | Ti(η^5 -C ₅ Me ₅) o TiCp* |
| TMS | tetrametilsilano |
| Tp ^x | tris(pirazolil)borato con sustituyente/s x |
| Tpm | tris(pirazolil)metano |
| δ | vibración de flexión en el plano (IR), desplazamiento químico (RMN) |
| Δ | proceso inducido térmicamente |
| η^n | coordinación de n átomos (n-hapto) |
| μ | disposición puente entre dos centros metálicos |
| μ_n | disposición puente entre n centros metálicos |
| $\bar{\nu}$ | número de onda (IR) |
| ν/ν_{st} | vibración de tensión de stretching (IR) |
| ν_s | vibración de tensión simétrica (IR) |
| ν_{as} | vibración de tensión asimétrica (IR) |
| π | enlace π , vibración de flexión fuera del plano (IR) |

ÍNDICE DE COMPUESTOS

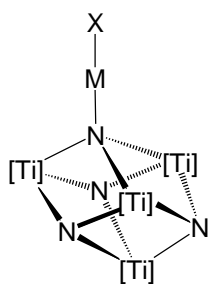
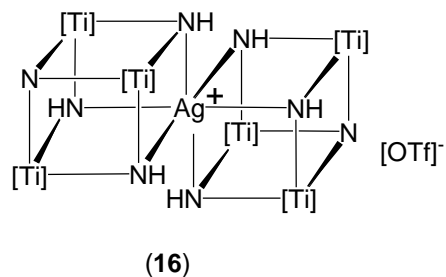
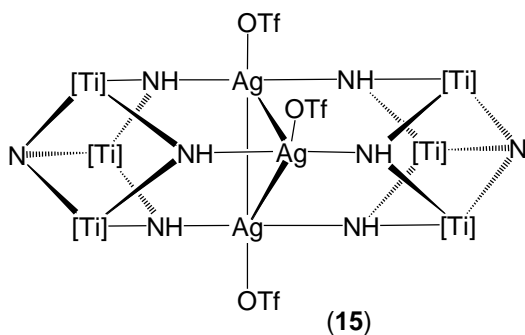
[Ti] = $Ti(\eta^5-C_5Me_5) = TiCp^*$



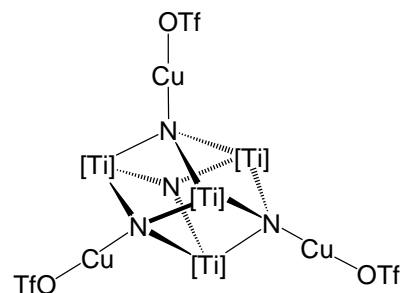
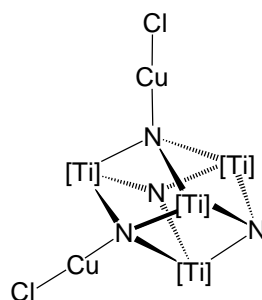
M = Cu; X = Cl (3), Br (4), I (5), OTf (6)
M = Ag; X = Cl (7), I (8), OTf (9)



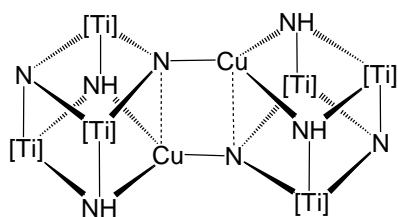
X = X' = Cl (10), Br (11), I (12), OTf (13)
X = Cl, X' = Br (14)



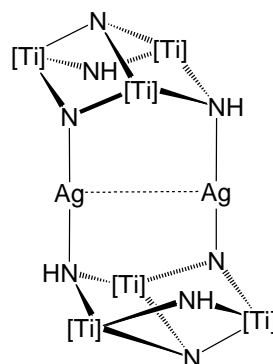
M = Cu; X = Br (17)
M = Ag; X = OTf (20)



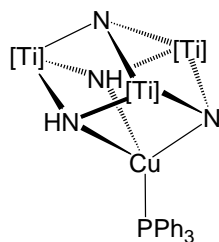
[Ti] = TiCp*



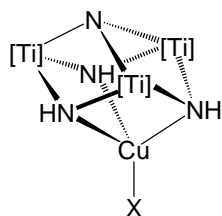
(21)



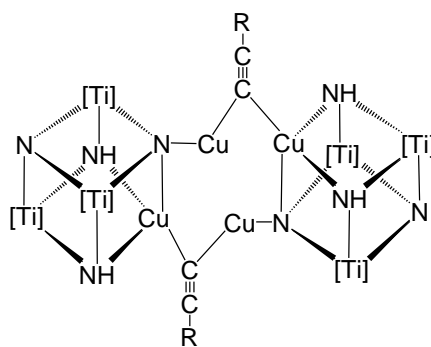
(22)



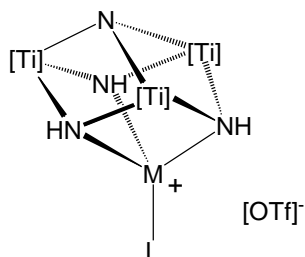
(23)



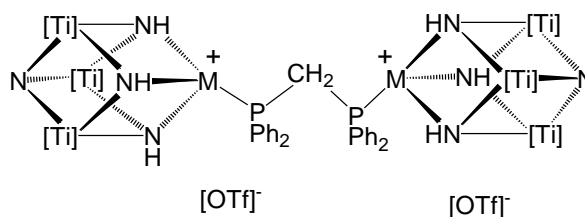
X = C₅H₅ (24), CCSiMe₃ (25), CPh (26)



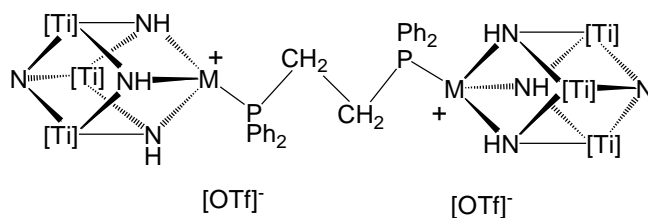
R = SiMe₃ (27), Ph (28)



L = NH₃ M = Cu (29) Ag (30)
 L = Py M = Cu (31) Ag (32)
 L = CNAr M = Cu (33) Ag (34)
 L = CN^tBu M = Cu (35) Ag (36)
 L = PPh₃ M = Cu (37) Ag (38)
 L = dppm M = Cu (39) Ag (40)



M = Cu (41), M = Ag (42)



M = Cu (43), M = Ag (44)

ÍNDICE

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 1. Introducción, objetivos y estructura de la Memoria..... | 1 |
| CAPÍTULO 2. Antecedentes bibliográficos del grupo 11..... | 25 |
| CAPÍTULO 3. Azaheterometalocubanos de titanio con elementos del grupo 11..... | 49 |
| 3.1. ESTUDIO PREPARATIVO..... | 51 |
| 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 61 |
| 3.2.1. Espectrofotometría infrarroja..... | 61 |
| 3.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear..... | 68 |
| 3.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X..... | 77 |
| 3.2.3.A. Estudio del complejo 7 | 77 |
| 3.2.3.B. Estudio de los complejos 11, 12 y 13 | 81 |
| 3.2.3.C. Estudio del complejo 15 | 88 |
| 3.2.3.D. Estudio del complejo 16 | 91 |
| 3.2.3.E. Estudio de los complejos 17, 18 y 19 | 93 |
| 3.3. ESTUDIO TEÓRICO..... | 98 |
| CAPÍTULO 4. Reactividad de azametallocubanos de titanio que contienen cobre o plata..... | 109 |
| 4.A. REACTIVIDAD DE AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO QUE CONTIENEN HALUROS DE COBRE O PLATA..... | 113 |
| 4.A.1. ESTUDIO PREPARATIVO..... | 113 |
| 4.A.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 121 |
| 4.A.2.1. Espectrofotometría infrarroja..... | 121 |
| 4.A.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear..... | 125 |
| 4.A.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X..... | 129 |
| 4.A.2.3.1. Estudio del complejo 21 | 129 |
| 4.A.2.3.2. Estudio del complejo 22 | 133 |

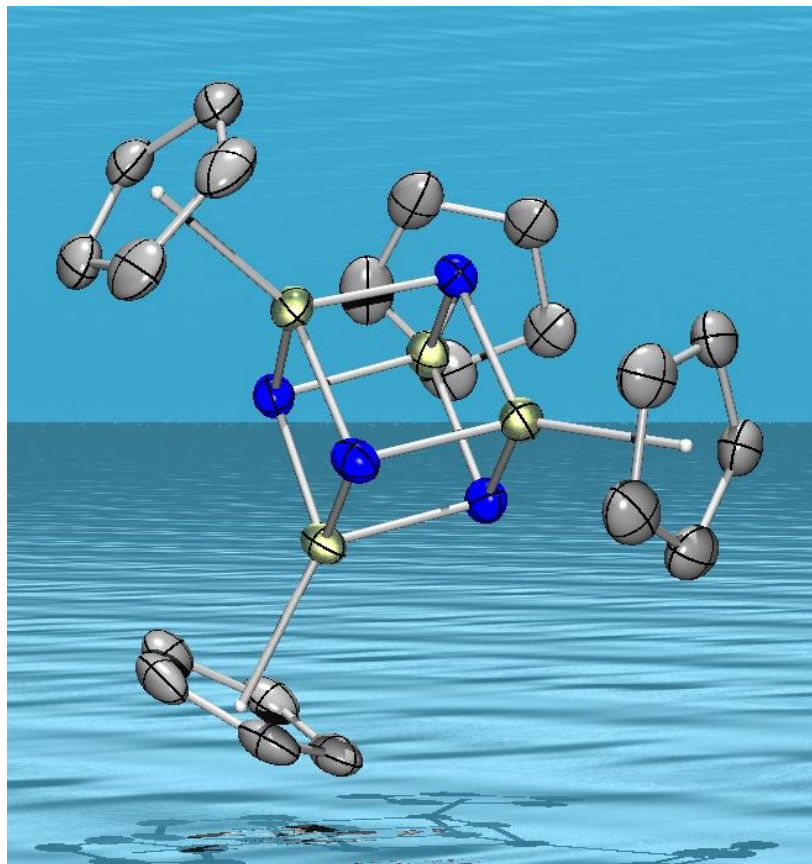
| | |
|---|-----|
| 4.A.2.3.3. Estudio del complejo 24 | 135 |
| 4.A.2.3.4. Estudio del complejo 25 | 140 |
| 4.A.2.3.5. Estudio de los complejos 27 y 28 | 143 |
| 4.B. REACTIVIDAD DE AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO QUE CONTIENEN TRIFLATOS DE COBRE O PLATA..... | 149 |
| 4.B.1. ESTUDIO PREPARATIVO..... | 149 |
| 4.B.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL..... | 155 |
| 4.B.2.1. Espectrofotometría infrarroja..... | 155 |
| 4.B.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear..... | 160 |
| 4.B.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X..... | 170 |
| 4.B.2.3.1. Estudio de los complejos 29 y 30 | 171 |
| 4.B.2.3.2. Estudio del complejo 35 | 175 |
| 4.B.2.3.3. Estudio de los complejos 39 y 40 | 177 |
| 4.B.2.3.4. Estudio del complejo 43 | 180 |
| CAPÍTULO 5. Parte experimental | 183 |
| 5.1. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO..... | 185 |
| 5.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS..... | 186 |
| 5.2.1. Análisis elemental de C, H, N y S..... | 186 |
| 5.2.2. Espectrometría de masas..... | 186 |
| 5.2.3. Espectrofotometría infrarroja..... | 186 |
| 5.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear..... | 186 |
| 5.2.5. Difracción de rayos-X..... | 187 |
| 5.3. ESTUDIOS TEÓRICOS..... | 188 |
| 5.4. PRODUCTOS DE PARTIDA..... | 193 |
| 5.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES..... | 194 |
| 5.5.1. $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (1)..... | 194 |
| 5.5.2. $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (2)..... | 194 |

| | |
|--|-----|
| 5.5.3. [ClCu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (3)..... | 195 |
| 5.5.4. [BrCu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (4)..... | 195 |
| 5.5.5. [ClCu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (5)..... | 196 |
| 5.5.6. [(CF ₃ SO ₂ O)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (6)..... | 196 |
| 5.5.7. [ClAg{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (7)..... | 197 |
| 5.5.8. [IAg{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (8)..... | 197 |
| 5.5.9. [(CF ₃ SO ₂ O)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (9)..... | 198 |
| 5.5.10. [ClCu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₄ -N)CuCl}] (10)..... | 198 |
| 5.5.11. [BrCu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₄ -N)CuBr}] (11)..... | 199 |
| 5.5.12. [ICu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₄ -N)CuI}] (12)..... | 199 |
| 5.5.13. [(CF ₃ SO ₂ O)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₄ -N)Cu(OSO ₂ CF ₃)}] (13)..... | 200 |
| 5.5.14. [ClCu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₄ -N)CuBr}] (14)..... | 200 |
| 5.5.15. [(CF ₃ SO ₂ O) ₃ Ag ₃ {(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (15)..... | 201 |
| 5.5.16. [Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂][CF ₃ SO ₃] (16)..... | 201 |
| 5.5.17. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N) ₃ {(μ ₄ -N)CuBr}] (17)..... | 202 |
| 5.5.18. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N) ₂ {(μ ₄ -N)CuCl}] ₂] (18)..... | 202 |
| 5.5.19. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N){(μ ₄ -N)CuOSO ₂ CF ₃ }] ₃] (19)..... | 203 |
| 5.5.20. [{TiCp*} ₄ (μ ₃ -N) ₃ {(μ ₄ -N)AgOSO ₂ CF ₃ }] (20)..... | 203 |
| 5.5.21. [Cu ₂ {(μ ₄ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (21)..... | 204 |
| 5.5.22. [Ag ₂ {(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH)Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (22)..... | 205 |
| 5.5.23. [(Ph ₃ P)Cu{(μ ₃ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (23)..... | 205 |
| 5.5.24. [(C ₅ H ₅)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (24)..... | 206 |
| 5.5.25. [(Me ₃ SiCC)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (25)..... | 207 |
| 5.5.26. [(PhCC)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] (26)..... | 207 |
| 5.5.27. [{Cu(μ-η ¹ :η ¹ -CCSiMe ₃)Cu(μ ₄ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (27)..... | 208 |
| 5.5.28. [{Cu(μ-η ¹ :η ¹ -CCPh)Cu(μ ₄ -N)(μ ₃ -NH) ₂ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂] (28)..... | 209 |
| 5.5.29. [(H ₃ N)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (29)..... | 209 |

| | |
|---|-----|
| 5.5.30. [(H ₃ N)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (30)..... | 210 |
| 5.5.31. [(py)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (31)..... | 210 |
| 5.5.32. [(py)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (32)..... | 211 |
| 5.5.33. [(ArNC)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (33)..... | 211 |
| 5.5.34. [(ArNC)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (34)..... | 212 |
| 5.5.35. [(tBuNC)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (35)..... | 212 |
| 5.5.36. [(tBuNC)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (36)..... | 213 |
| 5.5.37. [(Ph ₃ P)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (37)..... | 213 |
| 5.5.38. [(Ph ₃ P)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (38)..... | 214 |
| 5.5.39. [(dppm)Cu{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (39)..... | 214 |
| 5.5.40. [(dppm)Ag{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] (40)..... | 215 |
| 5.5.41. [{Cu(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂ (μ-dppm)][CF ₃ SO ₃] ₂ (41)..... | 215 |
| 5.5.42. [{Ag(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂ (μ-dppm)][CF ₃ SO ₃] ₂ (42)..... | 216 |
| 5.5.43. [{Cu(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂ (μ-dppe)][CF ₃ SO ₃] ₂ (43)..... | 216 |
| 5.5.44. [{Ag(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂ (μ-dppe)][CF ₃ SO ₃] ₂ (44)..... | 217 |
| Conclusiones | 219 |
| Summary | 225 |
| Bibliografía | 237 |
| Apéndice: Selección de espectros..... | 261 |

CAPÍTULO 1

Introducción, objetivos y estructura de la Memoria



Los complejos de elementos de transición con ligandos nitruro constituyen una amplia familia de combinaciones químicas cuyo estudio se ha desarrollado principalmente en las últimas décadas.^[1,2] En estos complejos el ligando nitruro puede actuar como una funcionalidad terminal $[M]\equiv N$, o adoptar una disposición puente (μ), simétrico o asimétrico entre dos metales, e incluso como ligando puente entre tres o más (μ_n) centros metálicos distintos (figura 1.1).

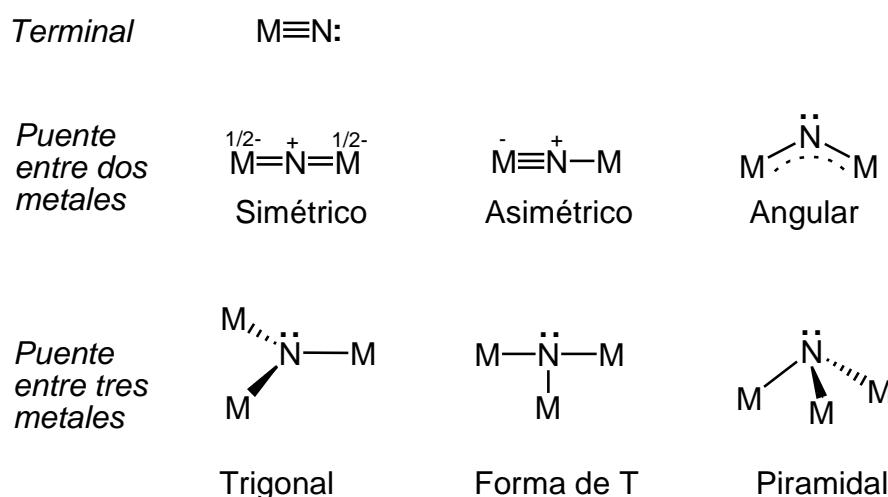
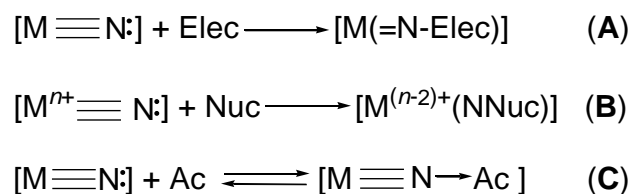


Figura 1.1. Algunas de las posibilidades de coordinación del ligando nitruro.

La situación más habitual es aquella en que actúa como ligando terminal, con el grupo nitruro formando un triple enlace con un único átomo metálico.^[1,3] Este enlace múltiple se puede describir en términos sencillos como el resultado de un enlace σ y dos enlaces π entre el metal y el átomo de nitrógeno con hibridación sp . Los enlaces π corresponden al solapamiento de orbitales p ocupados del ligando nitruro con orbitales d vacíos del metal y por ello éste suele presentar un estado de oxidación elevado. En la actualidad se conocen complejos que contienen el ligando nitruro terminal para metales de los grupos 5 a 8, sobre todo de Mo, W,

Re, Ru y Os, y suelen prepararse por tratamiento de diversos derivados con amoníaco en presencia de agentes oxidantes o con azidas. Además, también pueden obtenerse mediante la transferencia del grupo nitruro entre complejos.^[1,3]

El ligando nitruro terminal presenta una amplia y variada reactividad ya que puede actuar como nucleófilo, electrófilo o base de Lewis (esquema 1.1). Este comportamiento depende fundamentalmente de la naturaleza del metal de transición al que está unido el grupo nitruro, el estado de oxidación de ese metal y la naturaleza del resto de ligandos presentes en el complejo. Además, los factores mencionados influyen de forma determinante en la interacción π que se establece entre los orbitales p del ligando nitruro y los orbitales d del metal.



Esquema 1.1. Representación simplificada de la reactividad del ligando nitruro terminal.

Para explicar en términos sencillos la diferente reactividad del nitruro terminal podemos apoyarnos en las representaciones de los orbitales moleculares frontera que aparecen en la figura 1.2.^[1,3,4] En un extremo nos encontramos el caso A, donde los orbitales π^* tienen un carácter metálico mayoritario y por lo tanto el metal es considerado electrófilo y el ligando nitruro se comportará como nucleófilo. Por otro lado, si los orbitales π^* tienen mayor carácter del ligando (caso C), el grupo nitruro será electrófilo y por lo tanto reaccionará con reactivos

nucleófilos. Lógicamente, al avanzar hacia la derecha del sistema periódico y subir en un grupo disminuye la energía de los orbitales d , lo que ocasiona un incremento en el carácter de ligando del orbital π^* , y un aumento de la electrofilia del grupo nitruro. En la misma línea de razonamiento, el comportamiento nucleofílico del ligando nitruro es más común para complejos de los primeros grupos de transición. Por supuesto también hay complejos donde el ligando nitruro puede comportarse como electrófilo o nucleófilo; en estos casos los orbitales π^* tienen un carácter metálico y de ligando parecido ya que los orbitales p y d presentan un contenido energético similar (caso B).

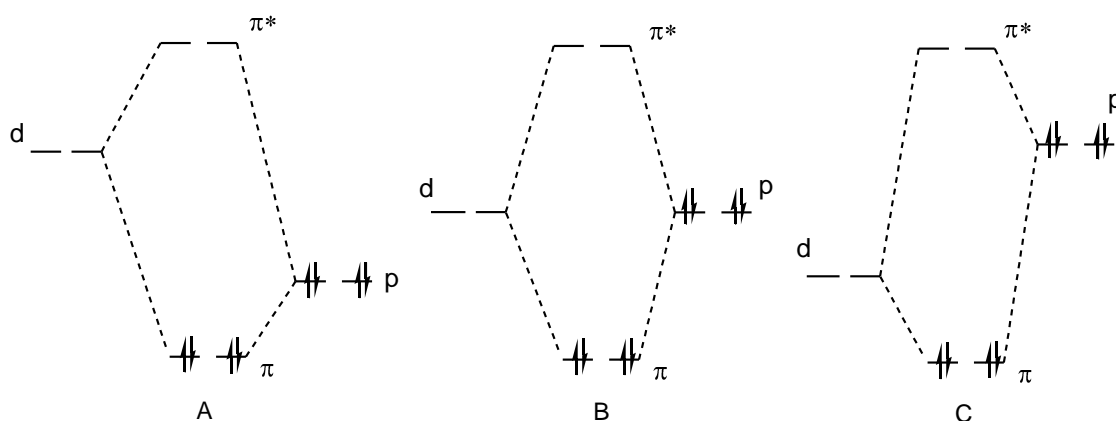


Figura 1.2. Diagramas de interacciones π entre un ligando nitruro terminal (p) y un metal (d) en función de las energías relativas de los orbitales atómicos implicados.

De esta forma, los complejos nitruro terminales ($L_nM\equiv N$) pueden reaccionar con electrófilos, como metiltriflato, anhídrido trifluoroacético, aldehídos, cetonas, CO_2 , $CPh_3^+ BF_4^-$, $PhCOCl$, $PhSO_2Cl$, $ArSCl$, $ArCl$, $R_3O^+ BF_4^-$ ($R = Me, Et$)... para dar los derivados imido correspondientes ($L_nM=NR$) sin cambios en el estado de oxidación del metal (ecuación A del esquema 1.1).^[5]

Como ejemplo de este comportamiento conviene destacar la activación de nitrógeno y su transferencia a olefinas en la reacción de un complejo nitruro-porfirinato de manganeso con anhídrido trifluoroacético (figura 1.3). En primer lugar se produce una adición electrofílica al nitruro terminal y la especie formada reacciona con olefinas para dar aziridinas en un proceso que puede considerarse como el aza-análogo de la epoxidación de olefinas.^[6]

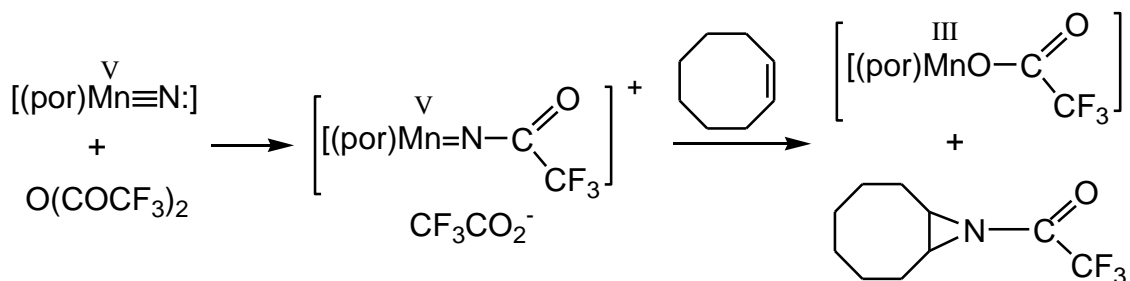
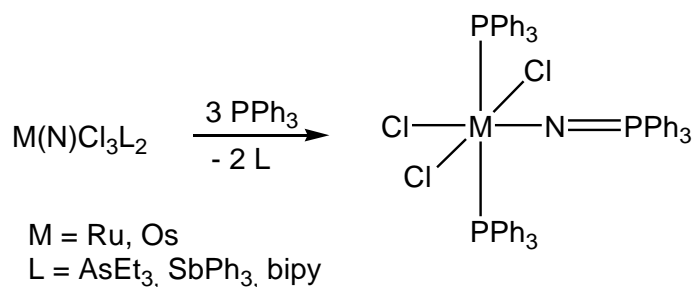


Figura 1.3. Ejemplo de adición electrofílica a un ligando nitruro terminal.

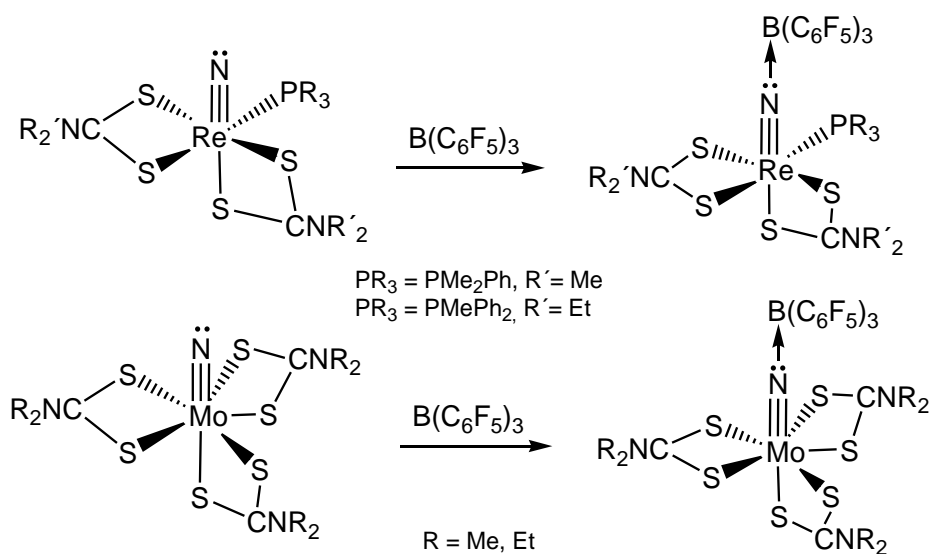
Por otra parte, la reacción de ligandos nitruro terminales con nucleófilos como fosfanos orgánicos, carbaniones, aminas, azidas, sulfuros e incluso alquenos produce la reducción del centro metálico en dos electrones y también la disminución del orden de enlace entre el metal y el átomo de nitrógeno (ecuación B del esquema 1.1).^[7]

Un ejemplo típico de esta reactividad es el ataque nucleofílico del trifenilfosfano a los ligandos nitruro de los complejos de osmio o rutenio que aparecen en el esquema 1.2. Así, el producto final pone de manifiesto la oxidación del fósforo y la reducción en dos unidades del centro metálico.^[1]



Esquema 1.2. Ejemplo de adición nucleofílica a un ligando nitruro terminal.

En determinadas circunstancias, el ligando nitruro terminal también puede actuar como base de Lewis ya que posee un par de electrones libre sobre el átomo de nitrógeno que está disponible para donarlo a un ácido de Lewis apropiado (ecuación C del esquema 1.1). De esta manera, el nitruro terminal se puede coordinar reversiblemente al ácido de Lewis para formar aductos con nitruro puente entre dos centros metálicos. Los ácidos más comúnmente usados en este tipo de reacciones son combinaciones EX_3 del grupo 13 ($\text{E} = \text{B, Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I, Ph, C}_6\text{F}_5$),^[8,9] y cloruros ECl_2 del grupo 14 ($\text{E} = \text{Ge, Sn}$).^[9] Por ejemplo, en el esquema 1.3 presentamos la reacción que tiene lugar al añadir un ácido de Lewis típico como $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ a dos complejos nitruro de renio y molibdeno.^[8e]



Esquema 1.3. Ejemplos de comportamiento como base de Lewis de un ligando nitruro terminal.

Más recientemente, Strähle y colaboradores han estudiado la reactividad de distintos complejos nitruro de renio y osmio con una amplia gama de derivados haluro de metales de transición.^[10] Los derivados heterometálicos resultantes contienen fragmentos $\text{Re}\equiv\text{N}\rightarrow\text{M}$ y $\text{Os}\equiv\text{N}\rightarrow\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$ y Zn) formados por cesión del par de electrones del ligando nitruro al centro metálico ácido y mantienen el enlace triple $\text{Re}\equiv\text{N}$ y $\text{Os}\equiv\text{N}$ (figura 1.4).

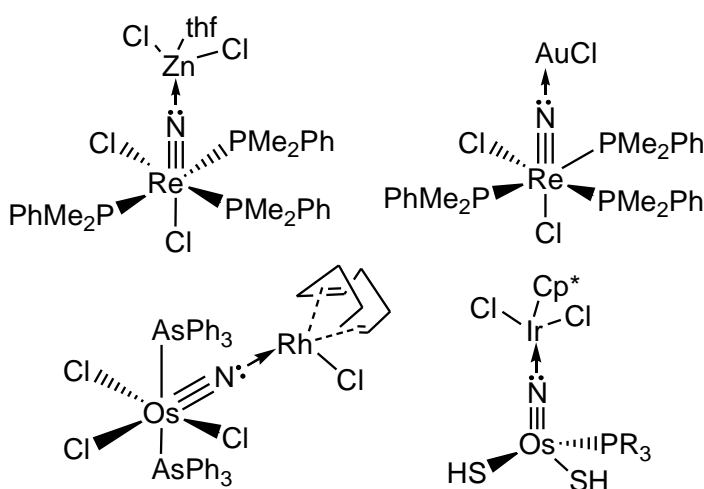


Figura 1.4. Ejemplos de complejos heterometálicos con grupos nitruro puente.

Mientras que se ha desarrollado una amplia química, como hemos apuntado hasta ahora, con compuestos metálicos de los grupos 6-8 que muestran al ligando nitruro como una funcionalidad terminal, los estudios realizados con metales de los primeros grupos de transición (grupos 4 y 5) han sido hasta la fecha comparativamente escasos. La disposición terminal del ligando nitruro únicamente se ha encontrado en complejos de vanadio como el compuesto aniónico $[\text{V}(\text{N})\text{Cl}_3]^-$,^[2b] isoelectrónico con $[\text{VOCl}_3]$, o los complejos neutros $[\text{V}(\text{N})\text{Cl}_2\text{L}_2]$ (L = piridina, quinuclidina),^[11] aunque en el derivado con piridina las interacciones intermoleculares ($\cdots\text{V}\equiv\text{N}\cdots\text{V}\equiv\text{N}\cdots\text{V}\equiv\text{N}\cdots$) provocan una ordenación en columnas (figura 1.5). Más recientemente, Cummins y colaboradores han descrito una especie aniónica con un grupo nitruro terminal unido a niobio (figura 1.5).^[12]

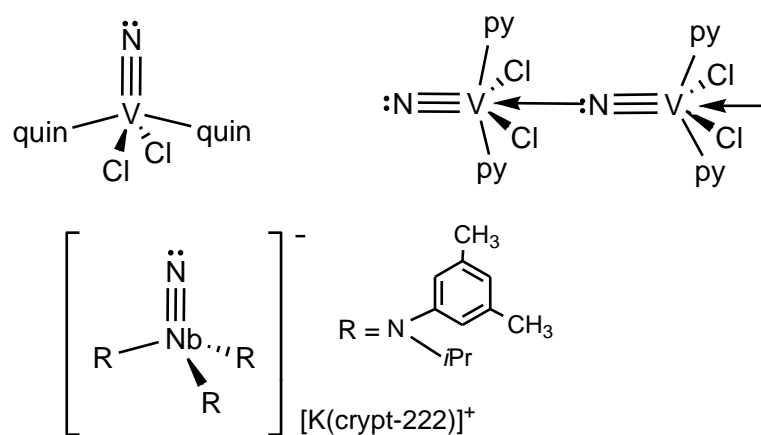


Figura 1.5. Complejos de elementos del grupo 5 con ligandos nitruro terminales.

Por otro lado, no se conocen complejos de titanio (o del grupo 4) que contengan un grupo nitruro terminal; no obstante, Lancaster y colaboradores han publicado en los últimos años dos complejos que contienen la unidad $\text{Ti}\equiv\text{N}$: estabilizada mediante coordinación a un ácido de Lewis como $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (figura 1.6).^[13]

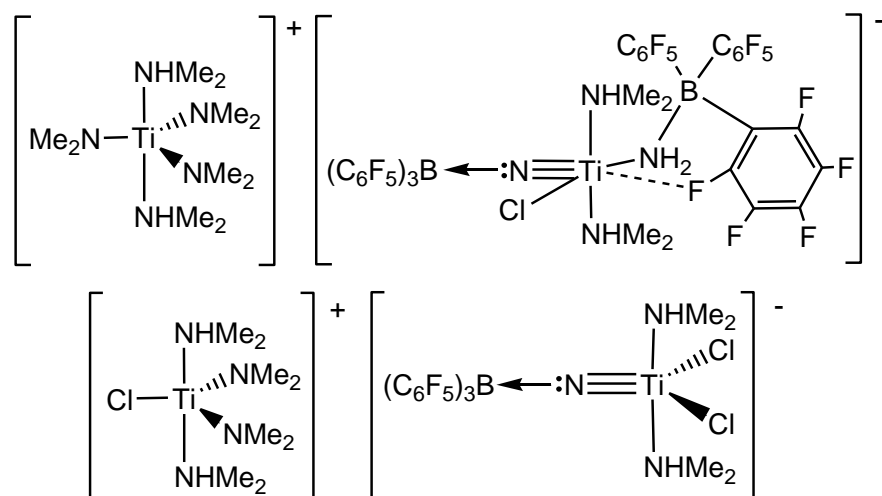


Figura 1.6. Complejos de titanio que contienen un ligando nitruro terminal.

De esta manera, la gran mayoría de complejos nitruro de metales de los grupos 4 y 5 son compuestos polinucleares donde este ligando actúa como puente entre dos, tres o más centros metálicos ($\mu_n\text{-N}$).^[2] Estos derivados polinucleares presentan estructuras muy variadas que en ocasiones no están bien definidas, y al revisar la bibliografía observamos la falta de un estudio sistemático sobre su formación y reactividad. La diversidad estructural y de enlace en estos sistemas ha motivado la realización de estudios teóricos que tratan de explicar sus características más importantes.^[14] 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 activación de nitrógeno molecular,^[15,16,17] y la preparación de nitruros metálicos.^[18]

Entre los diversos métodos existentes para la preparación de estos compuestos polinucleares, uno de los más empleados consiste en la amonólisis de derivados organometálicos (tabla 1.1) que contienen

sustituyentes voluminosos (ciclopentadienilos, alcóxidos, amidinatos...) fuertemente unidos al centro metálico.

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

| <i>Compuesto</i> | <i>Reactivo(s) utilizado(s)</i> | <i>Referencia</i> |
|--|--|-------------------|
| $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (1) | $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$ | 19 |
| $[\{\text{TiL}(\mu_3\text{-NH})\}_6(\mu_3\text{-N})_2] \cdot 6(\text{C}_7\text{H}_8)$ {L = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ C(NSiMe ₃) ₂ } | $[\text{TiCl}_2\text{L}_2]/\text{NaNH}_2$ | 20 |
| $[\{\text{Zr}(\text{tritox})\}_6(\mu_6\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_6(\mu\text{-NH}_2)_3]$ $[\{\text{Zr}(\text{tritox})\}_5(\mu_5\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_4(\mu\text{-NH}_2)_4]$ $[\{\text{Zr}(\text{tritox})\}_5(\mu_5\text{-N})(\mu\text{-NH}_2)_{12}]$ | $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{tritox})]$ (tritox = <i>t</i> Bu ₃ CO ⁻) | 21 |
| $[\{\text{Zr}(\text{MeC}_5\text{H}_4)\}_5(\mu_5\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_4(\mu\text{-NH}_2)_4]$ | $[\text{ZrCl}_2(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2]/\text{K}(\text{Na}) \text{NaNH}_2$ | 22,23 |
| $\text{K}\{[\{\text{ZrCp}^*\}_3(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})(\mu\text{-NH}_2)_3]_4(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_7\}$ | $[\text{ZrCl}_3\text{Cp}^*]/\text{KH}/\text{NH}_3$ | 24 |
| $[\text{Ta}_5(\text{CH}_2\text{tBu})_{10}(\mu_3\text{-N})_3(\mu\text{-N})_2]$ | $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})_3(\text{CHtBu})]$ o $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})_2(\text{NMe}_2)_3]$ | 18b |
| $[\{\text{TaCp}^*\text{Me}\}_3(\mu\text{-N})_3]$ | $[\text{TaCp}^*\text{Me}_4]$ | 25 |

Las especies aisladas presentan estructuras complicadas que incluyen en muchos casos asignaciones tentativas de grupos amido (NH₂), imido (NH) y nitruro (N) actuando como puentes entre los centros metálicos, como se muestra en la figura 1.7 para algunos ejemplos de titanio y zirconio.

Si nos fijamos en la estructura molecular del complejo **1**, figura 1.8, podemos ver que consta de un anillo central “Ti₃(NH)₃”, donde los átomos de titanio definen un plano por encima del cual se encuentra el ligando nitruro (≡N) equidistante a cada metal y por debajo los grupos imido (>NH) en posición basal. Los ligandos Cp* están situados sobre los átomos de titanio, ligeramente inclinados hacia el nitruro apical.

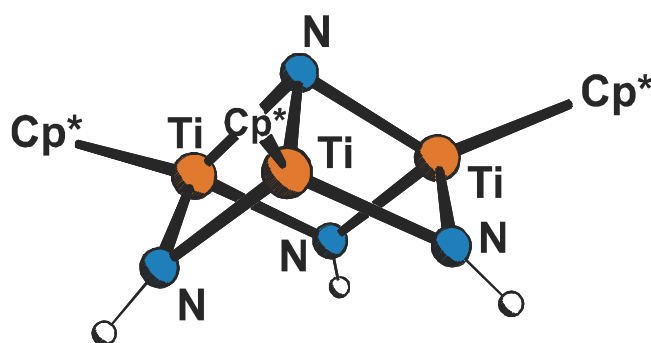
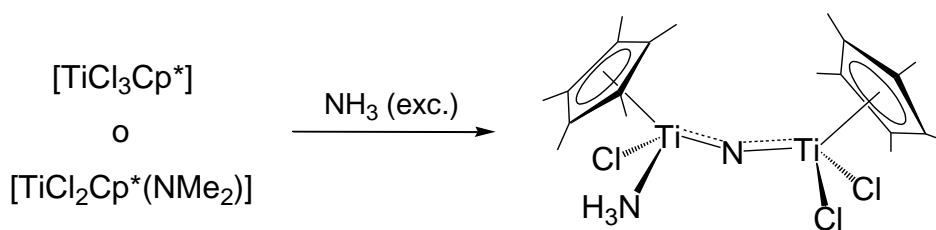


Figura 1.8. Estructura de $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**).

A la vista de este precedente y dentro de un amplio estudio de especies organometálicas del grupo 4 con ligandos pentametilciclopentadienilo, a mediados de los años 90 se iniciaron en nuestro grupo de investigación los primeros estudios de amonólisis de derivados de titanio, que permitieron aislar diferentes complejos nitruro e imido polinucleares (esquemas 1.5 y 1.6).^[26, 27]

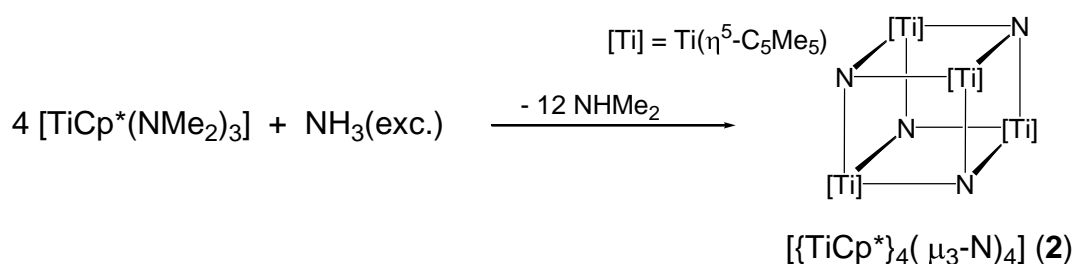


Esquema 1.5.

Aunque la investigación realizada se centró en el estudio sintético y estructural de estas especies moleculares, poco después fue objeto de

atención en la química de materiales. Varias publicaciones científicas han relacionado las estructuras y datos espectroscópicos de los complejos aislados en estos procesos de amonólisis con aquellos obtenidos en modelos e intermedios detectados en la formación de láminas delgadas de nitruros metálicos.^[28]

Entre los resultados conseguidos, cabe destacar la preparación del complejo tetranuclear $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) mediante el tratamiento con amoníaco del derivado amido $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$ a temperaturas entre 80 y 100 °C (esquema 1.6).^[29]



Esquema 1.6.

En la estructura del complejo **2** podemos observar un núcleo base Ti_4N_4 en forma de cubo casi perfecto, con los átomos de titanio y nitrógeno en vértices alternos (figura 1.9) y ángulos de enlace N-Ti-N y Ti-N-Ti cercanos a 90°. El tetraedro formado por los cuatro átomos de titanio es ligeramente mayor que el correspondiente al de los nitrógenos.

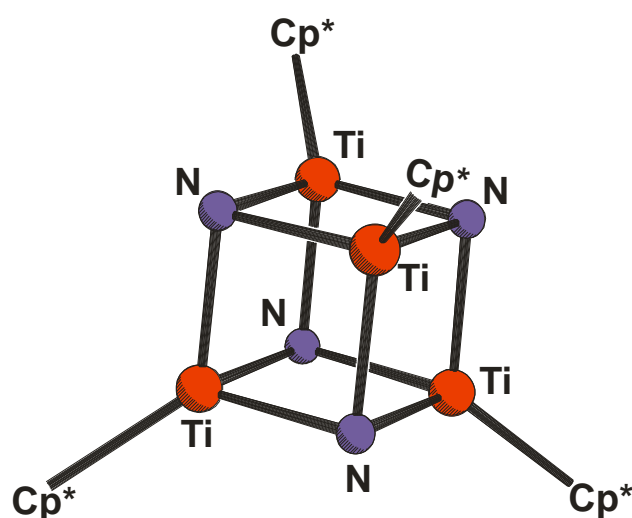


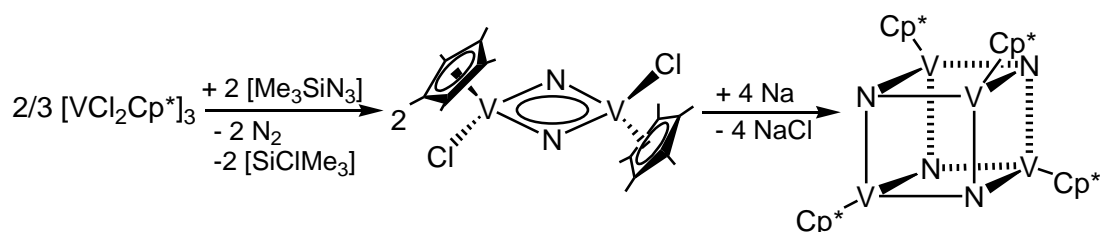
Figura 1.9. Estructura de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**).

Cuando se publicó la estructura del azametalocubano **2**, ya eran conocidos numerosos sistemas que contenían unidades M_4X_4 , donde M es un metal de transición y X es un elemento de los grupos 16 y 17.^[30] Sin embargo, los ejemplos con elementos del grupo 15 no eran muy frecuentes.^[31] A principios de los años 70, Dahl y colaboradores obtuvieron y caracterizaron los primeros complejos organometálicos tipo cubo de este grupo: $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_4(\mu_3\text{-Sb})_4]$ ^[31a] y $[(\text{CoCp})_4(\mu_3\text{-P})_4]$ ^[31b]. Posteriormente también se demostró, mediante difracción de rayos-X, la estructura cubana del complejo $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_4(\mu_3\text{-Bi})_4]$.^[31c]

Por otra parte, en todos los ejemplos publicados que contenían la unidad central $M_4(\mu_3\text{-N})_4$, el nitrógeno posee un sustituyente adicional y se describen como grupos alquilimido puente entre tres centros metálicos ($\mu_3\text{-NX}$).^[32] Por lo tanto el compuesto **2** representó el primer complejo organometálico tipo cubo con puentes nitruro.

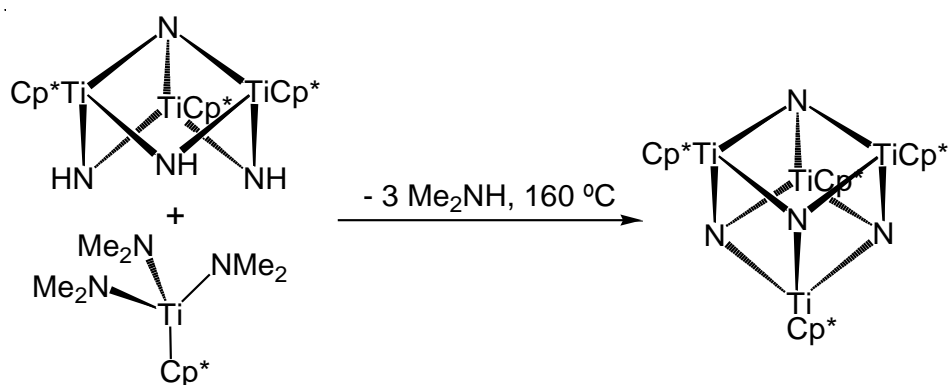
Poco después de que nuestro grupo de investigación sintetizara el azametalocubano **2**, Bottomley y colaboradores aislaron un compuesto

análogo de vanadio $[\{VCp^*\}_4(\mu_3-N)_4]$ (esquema 1.7), aunque por una vía de síntesis diferente.^[33]



Esquema 1.7.

La disposición estructural del derivado **2** está muy relacionada con la que presenta el compuesto trinuclear $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ (**1**) (figura 1.8). El esqueleto central Ti_3N_4 del complejo **1** está organizado de tal modo que la incorporación de un elemento adicional completaría una estructura tipo cubo. En este sentido, la existencia de grupos imido ($>NH$) con un par de electrones sobre cada átomo de nitrógeno permite que el sistema **1** pueda actuar como ácido de Brönsted o base de Lewis respectivamente y de esta forma fijar otros centros metálicos. De hecho el complejo **2** se puede obtener por reacción de $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ (**1**) con $[TiCp^*(NMe_2)_3]$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$, lo que supone la incorporación del fragmento “ $TiCp^*$ ” al vértice vacante de la estructura del sistema trinuclear (esquema 1.8).^[27]



Esquema 1.8.

De acuerdo con este resultado inicial, nos planteamos la posibilidad de incorporar diferentes fragmentos inorgánicos al precubano $[(\text{TiCp}^*)_3(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NH})_3]$ (**1**), estableciéndose de esta manera un procedimiento sistemático y útil para la formación de especies tetranucleares homo- o heterometálicas con estructura tipo cubo. A su vez, también llamó nuestra atención la similitud del sistema cíclico $[\text{Ti}_3(\mu\text{-NH})_3]$ del complejo **1** con los ligandos orgánicos representados en la figura 1.10 y que han permitido desarrollar una amplia química de la coordinación en los últimos años. Así, se conocen numerosos complejos con ligandos cíclicos del tipo 1,3,5-triazaciclohexano (**a**)^[34] o 1,4,7-triazaciclononano (**b**).^[35] Destaca también la extensa química realizada con sistemas neutros no cíclicos que suelen actuar de forma tridentada como el tris(pirazolil)alcano,^[36,37] el tris(pirazolil)silano (**c**)^[36c,38] y los ligandos tris(piridilo) (**d**).^[39]

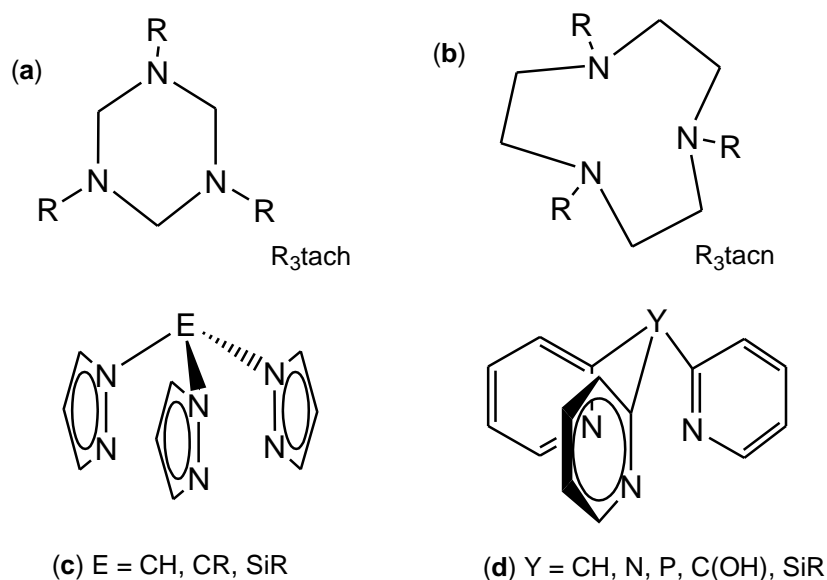
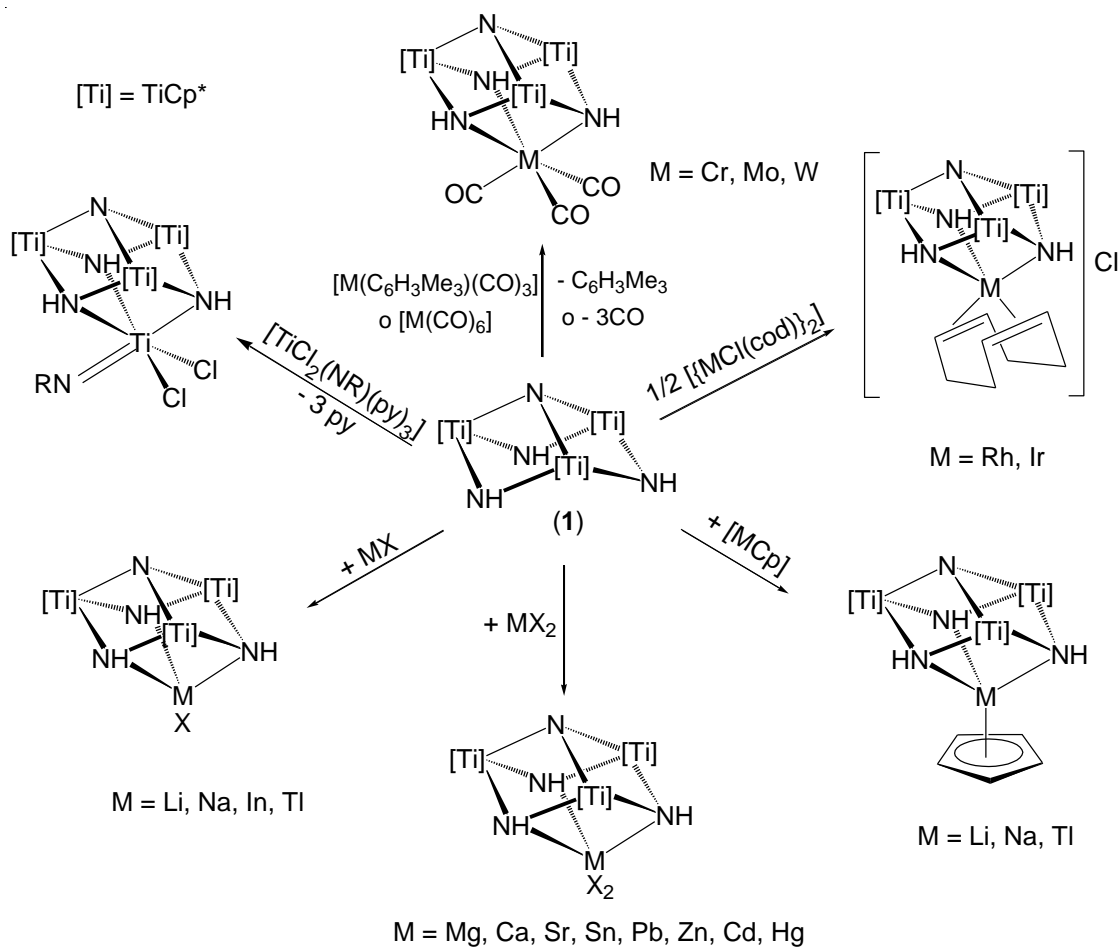


Figura 1.10. Ejemplos de ligandos tridentados neutros.

A partir de esta similitud, nuestro grupo de investigación ha demostrado la capacidad del complejo **1** para desplazar ligandos lábiles de

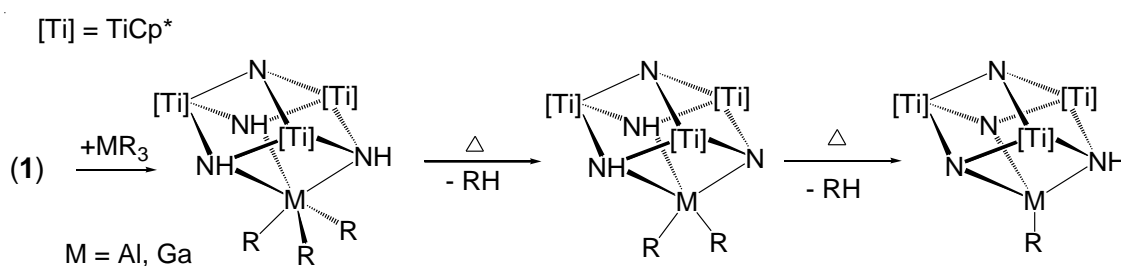
diferentes compuestos inorgánicos. De esta manera, se han sintetizado numerosos derivados tipo cubo $[MTi_3N_4]$ que denominamos genéricamente **azaheterometalocubanos de titanio** y cuyos aspectos más interesantes vamos a resumir a continuación.

El complejo **1** se coordina de forma tridentada y como ligando neutro (esquema 1.9) a metales del grupo 4 (Ti),^[40] 6 (Cr, Mo, W)^[41] y 9 (Rh, Ir).^[42] También se ha observado que el compuesto **1** es capaz de romper la estructura polimérica de ciclopentadienilos alcalinos,^[43] e incluso incorporar haluros metálicos de los grupos 1, 2, 12, 13 y 14 para dar complejos moleculares.^[44,45]



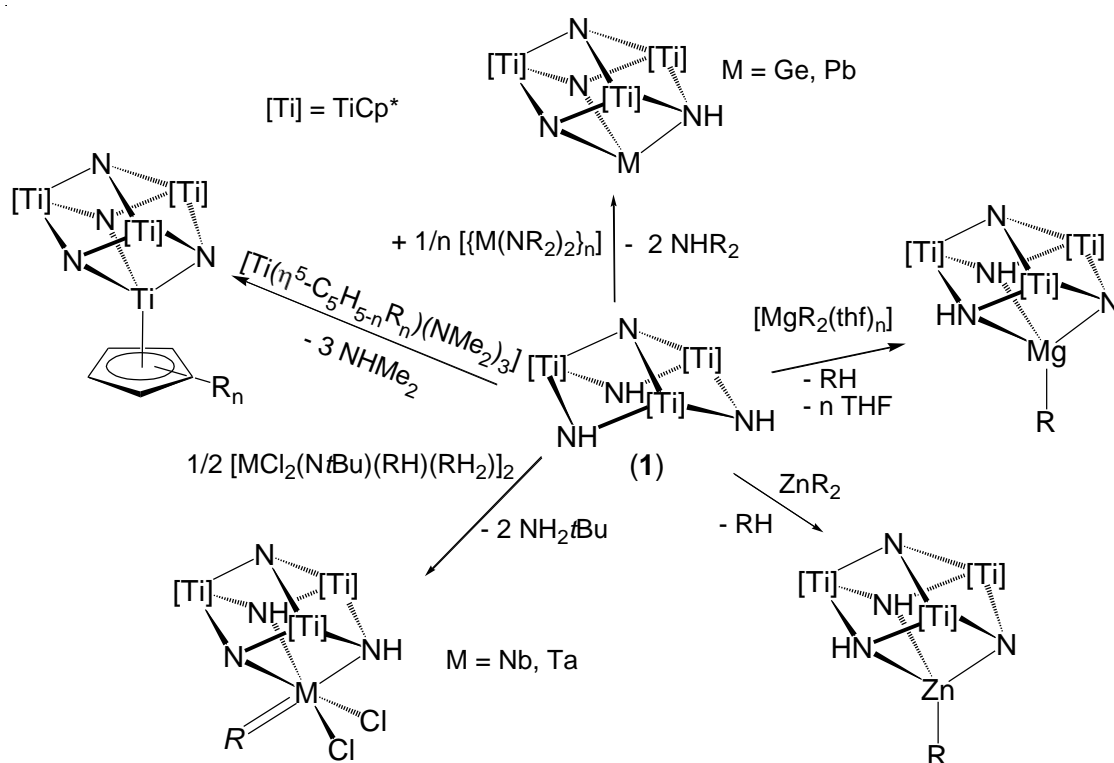
Esquema 1.9.

Sin embargo, en otros casos, el metal incorporado contiene ligandos alquilo o amido y es posible que tenga lugar la eliminación de alcano o amina por activación de uno, dos o los tres grupos NH del complejo **1**. Este comportamiento se ilustra perfectamente en la termólisis de los aductos con trialquilos de aluminio y galio que aparecen en el esquema 1.10.^[46]



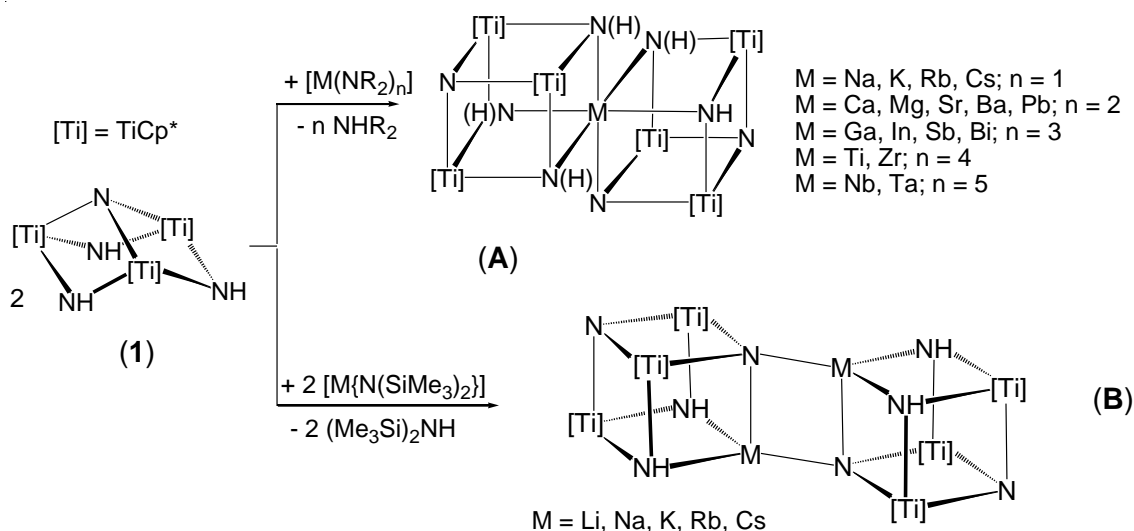
Esquema 1.10.

El mismo comportamiento se observa en numerosas reacciones del complejo **1** frente a derivados de elementos de los grupos 4,^[27,47] 5,^[47] 13 y 14,^[48] así como también de magnesio o zinc (esquema 1.11).^[45,49]



Esquema 1.11.

Además de estos compuestos con estructura tipo cubo $[MTi_3N_4]$, el ligando **1** reacciona con diferentes derivados amido de distintos metales del bloque s, ^[49,50] p, ^[48] o d, ^[40,47] y se obtienen complejos tipo doble-cubo de vértice compartido $[MTi_6N_8]$ (**A**) o, en el caso de derivados alcalinos, se aíslan compuestos con estructura de doble-cubo de arista unida $[M_2Ti_6N_8]$ (**B**) (esquema 1.12). ^[51]



Esquema 1.12.

Aunque estos derivados azaheterometalodiecubanos son los más abundantes, también conviene destacar algunos otros en los que dos cubos $[MTi_3N_4]$ se unen a través de grupos amido puente (figura 1.11) ^[52] o bien directamente mediante enlace metal-metal como en el complejo de galio cuya formación mostramos a continuación en el esquema 1.13. ^[48]

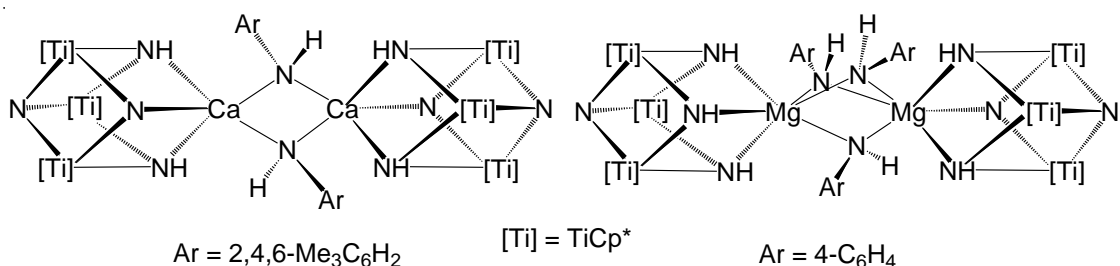
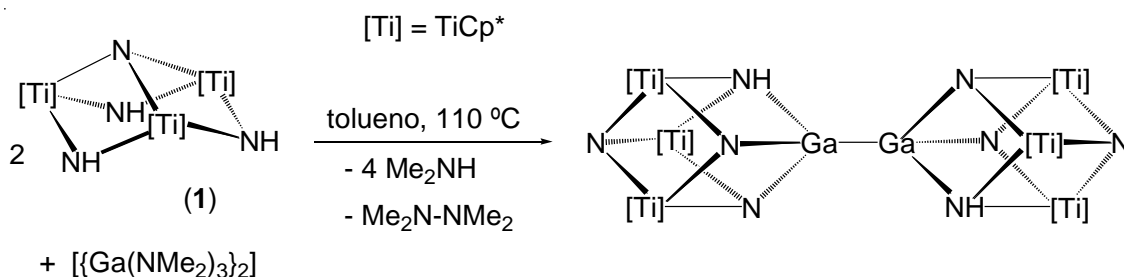


Figura 1.11.



Esquema 1.13.

Una vez comentada la capacidad del complejo **1** para actuar como ligando tridentado y formar sistemas cerrados tipo-cubo, en la figura 1.12 se recogen otros compuestos con estructuras abiertas en las que el derivado **1** utiliza los nitrógenos basales para coordinarse a distintos centros metálicos. Esta situación, mucho menos frecuente, se restringe a algunos derivados de silicio, germanio, estaño o zinc que prefieren un entorno tetraédrico,^[45,46,51] o derivados de mercurio(II) que presentan estructuras de cubo incompleto, donde el mercurio adquiere un entorno lineal.^[53,54]

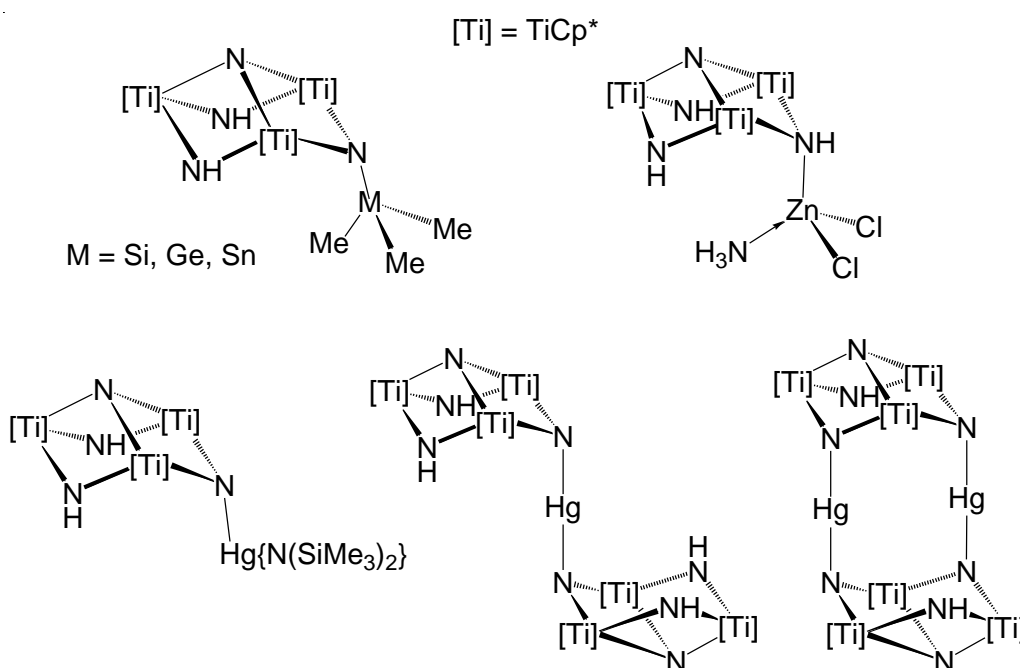
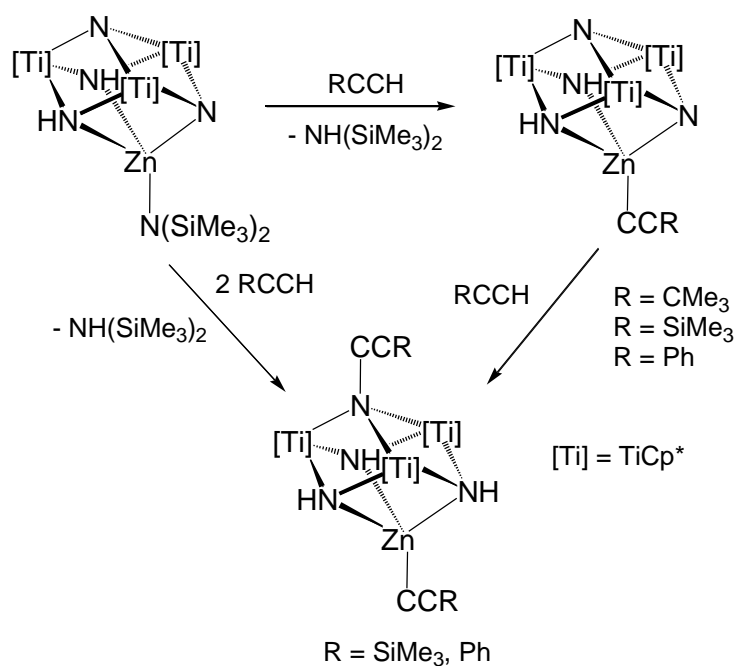


Figura 1.12.

Todo el comportamiento químico expuesto para el complejo **1** se centra exclusivamente en los grupos imido (NH) y ninguno de los procesos comentados implica la participación del punto común de anclaje para los tres centros metálicos: el nitrato apical ($\mu_3\text{-N}$). Sin embargo, este ligando no es un mero espectador de la reactividad del complejo **1** y puede ser funcionalizado mediante ataque nucleofílico (esquema 1.14), para dar un grupo alquilimido puente ($\mu_3\text{-NCCR}$) y la reducción del sistema Ti_3 en dos electrones.^[55]



Esquema 1.14.

A la vista del gran potencial del sistema organometálico **1** en la química de coordinación y los excelentes resultados obtenidos en la incorporación de elementos del grupo 12, decidimos ampliar nuestro campo de actuación al grupo 11 como objetivo de esta tesis doctoral. De acuerdo con la bibliografía, y como destacaremos en los capítulos

siguientes, cobre presenta una amplia química de coordinación con distintos ligandos tridentados que nos servirán de referencia en nuestro trabajo. Por otra parte, además, plata y oro exhiben una gran versatilidad para formar clústeres y agregados con interacciones metal-metal.

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

El **Capítulo 2** se centra en la comparación del complejo $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) con otros ligandos tridentados de nitrógeno y realizaremos una revisión bibliográfica, a modo de introducción para enmarcar nuestra investigación, que resume la química de coordinación ya existente de esos ligandos orgánicos con metales del grupo 11.

A continuación, en el **Capítulo 3** se describen los resultados logrados en la incorporación de derivados haluro y trifluorometanosulfonato de estos elementos al ligando preorganizado **1**. También estudiamos la reacción de los derivados de cobre(I) y plata(I) con el azaheterometalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**). Este estudio se completa con el análisis teórico, mediante cálculos DFT, de la formación de algunos complejos sintetizados.

En el **Capítulo 4** se explora la reactividad de los azaheterometalocubanos de titanio con metales del grupo 11 obtenidos en el apartado anterior. Debido a la extensión, y para facilitar su lectura y comprensión, se ha dividido el capítulo en dos secciones: una **Parte A**, que recoge la reactividad de los complejos heterocubanos con haluros metálicos frente a diversos derivados de litio (alquilos, amidos,

acetiluros...) y una **Parte B**, en la que se comentan los resultados obtenidos en el tratamiento de los aductos metalocubanos de cobre o plata con grupos triflato frente a diversos ligandos con diferente capacidad coordinativa.

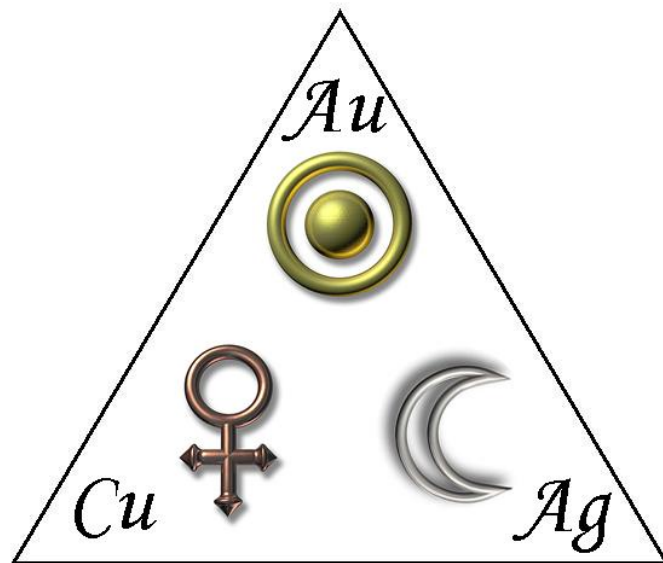
La descripción de las preparaciones, así como las condiciones generales del trabajo experimental y las técnicas de identificación estructural y de análisis se recogen en el **Capítulo 5** (Parte Experimental).

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

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

CAPÍTULO 2

Antecedentes bibliográficos del grupo 11



La estructura del complejo $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**), con tres grupos NH en la base y su comportamiento como ligando neutro de coordinación facial, tiene cierta similitud con otros ligandos orgánicos que disponen también de tres átomos de nitrógeno para unirse, habitualmente de manera tridentada, a un centro metálico (figura 1.10). En este modo de enlace, los sistemas triaza actúan como dadores de $6e^-$ y ocupan tres posiciones de coordinación, lo que hace inevitable su comparación en este sentido con los ligandos ciclopentadienilo. No obstante, las características electrónicas y estéricas de los ligandos triaza son muy diferentes y en un gran número de casos han permitido, por un lado, estabilizar productos intermedios y por otro, comportamientos distintos a los observados con complejos ciclopentadienilo análogos. En particular, conviene resaltar la mayor flexibilidad en la coordinación de alguno de estos ligandos cuando se compara con la planaridad del anillo ciclopentadienilo.

Desde el punto de vista electrónico, el complejo **1** es capaz de actuar como base de Lewis que cede densidad electrónica a través de los átomos de nitrógeno. Además, estudios teóricos (DFT) realizados sobre algunos de nuestros sistemas azaheterometalocubanos de titanio con metales en bajo estado de oxidación [$M = \text{Cr}^0, \text{M}^0, \text{W}^0, \text{Rh}^I, \text{Ir}^I$] permiten proponer la existencia de una estabilización adicional debida a la cesión de carga de estos metales al sistema Ti_3 mediante interacciones $M \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$,^[41,42] tal y 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 2.1).

En cuanto a esta característica y a diferencia de los sistemas orgánicos triaza cíclicos, el complejo trinuclear **1** tiene cierta similitud con los ligandos ciclopentadienilo, ya que pueden actuar como dadores y aceptores de densidad electrónica.

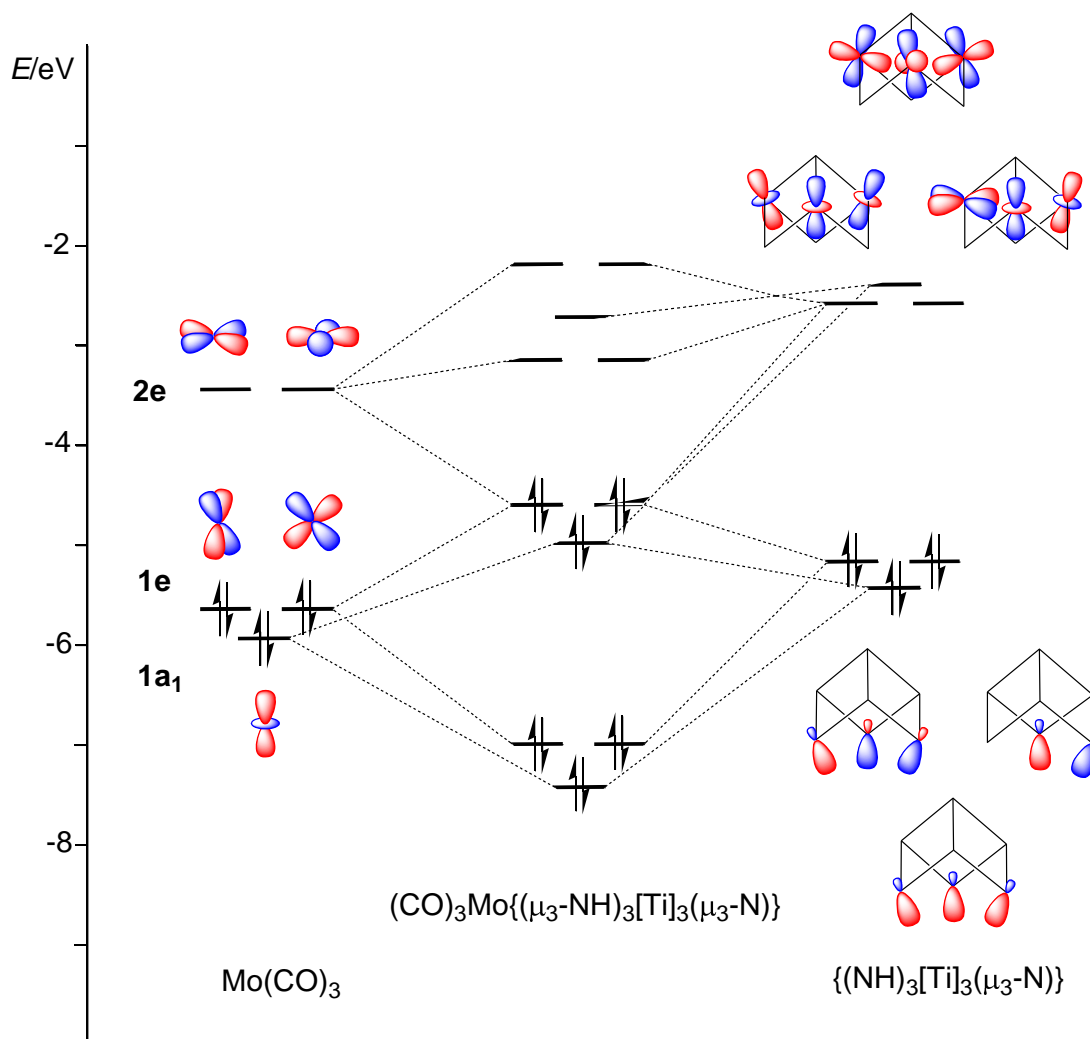


Figura 2.1. Diagrama de interacción de orbitales para el complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-N})\}]$. [Ti] = TiCp

Por otra parte, desde el punto de vista estructural, resulta particularmente interesante la comparación del complejo $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**1**) con los ligandos orgánicos 1,3,5-triazaciclohexano (*tach*), que están constituidos por un sistema cíclico con una conformación “silla”

de seis átomos que recuerda a la disposición de la unidad " $\text{Ti}_3(\text{NH})_3$ " en el metaloligando **1**. Sin embargo, el ligando 1,4,7-triazaciclononano (*tacn*) posee una menor rigidez en el anillo, lo que favorece una situación de coordinación más parecida a la del complejo **1**. Este hecho puede observarse al contrastar los ángulos de enlace de los complejos imido de titanio $[\text{TiCl}_2(\text{NR})(\text{L})]$ representados en la figura 2.2.

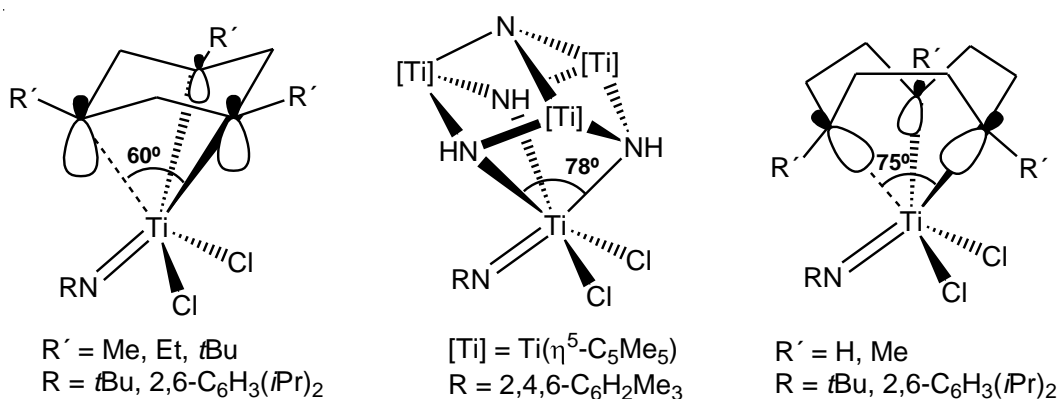


Figura 2.2.

En los derivados de titanio(IV) que contienen el ligando *tach*, la proximidad de los tres átomos de nitrógeno obliga a que los ángulos N-M-N adquieran valores más pequeños ($\sim 60^\circ$),^[56] mientras que en el caso de los complejos *tacn* la flexibilidad del ligando es mayor, lo que permite ángulos $\sim 15^\circ$ más abiertos.^[57] Análogamente, el compuesto $[\text{Cl}_2(\text{ArN})\text{Ti}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (figura 2.2),^[40] 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-triazaciclononano.

Por otra parte, los ligandos tris(pirazolil)metano (Tpm) y sus análogos monoaniónicos tris(pirazolil)boratos (Tp)^[58] son mucho más flexibles y se coordinan a un centro metálico con ángulos similares o más

abiertos que en nuestro sistema, como podemos observar en la figura 2.3 para los derivados imido $[\text{TiCl}_2(\text{NR})\text{Tpm}]$,^[59] $[\text{VCl}_2(\text{NR})\text{Tp}]$ ^[60] y $[\text{TaCl}_2(\text{NR})\text{Tp}]$.^[61]

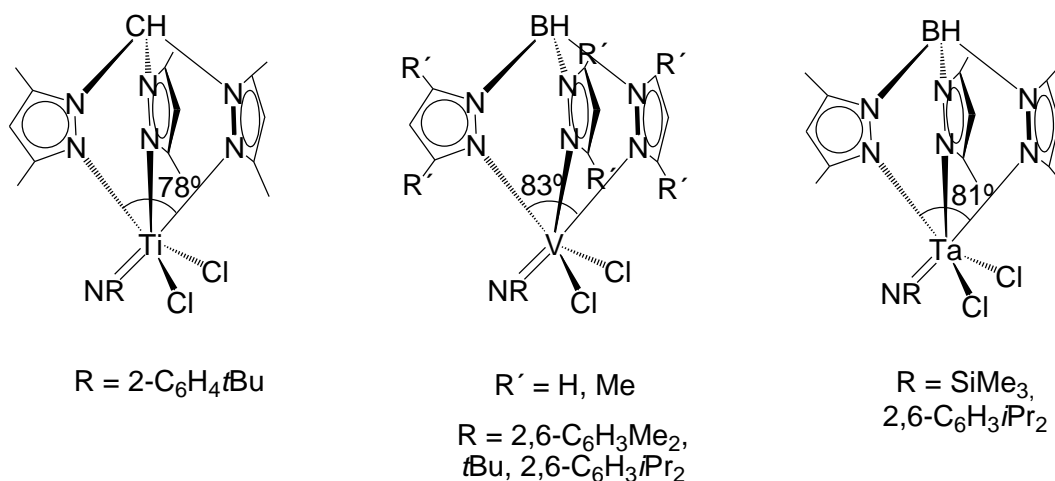


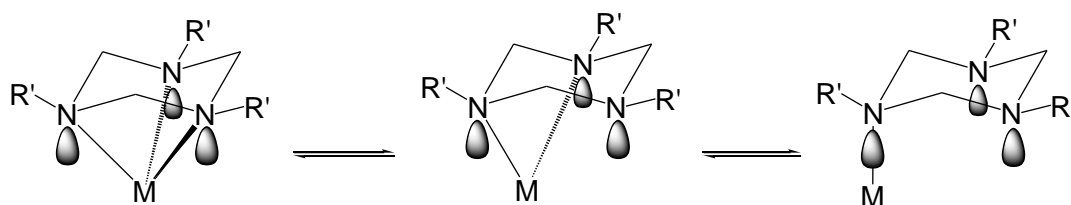
Figura 2.3.

A la vista de las analogías que acabamos de comentar, realizamos una revisión bibliográfica sobre combinaciones de elementos del grupo 11 con ligandos tridentados que contienen nitrógeno como átomo dador. La química de coordinación de estos metales con los ligandos triaza orgánicos mencionados ha sido ampliamente desarrollada, especialmente en el caso de cobre, debido a sus aplicaciones en catálisis homogénea de reacciones con diversos sustratos orgánicos^[62] y a su implicación en modelos biológicos que imitan el comportamiento del núcleo activo de diversas metaloproteínas.^[63]

Si nos centramos en la química llevada a cabo con los ligandos 1,3,5-triazaciclohexano, estudiados exhaustivamente por el grupo de investigación de R. D. Köhn, los derivados del grupo 11 se limitan a complejos de cobre(I) y cobre(II). No se conocen en cambio, complejos con

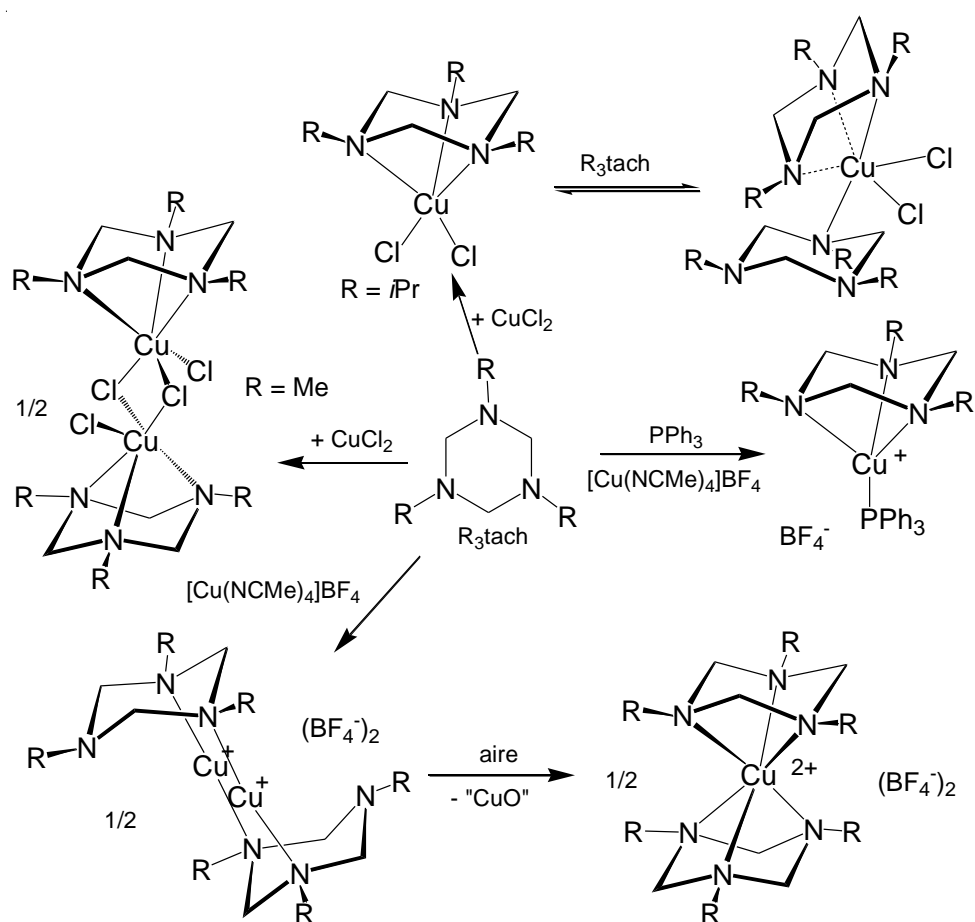
plata(I), ya que en los procesos de obtención se produce la reducción a plata metálica y la oxidación del ligando para dar, entre otras especies, el catión amidinio $[L-H]^+$ ($L = 1,3,5$ -triazaciclohexano).^[64,65]

Cuando se produce la coordinación facial del ligando triaza cíclico, la proximidad de los átomos de nitrógeno obliga a que los ángulos N-metal-N sean muy agudos, en torno a 60° , aleja los sustituyentes R' (ver figura 2.2) del metal y, por tanto, alivia la congestión estérica en la esfera de coordinación. Además, los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno no se dirigen hacia el metal debido a la naturaleza rígida del anillo triazaciclohexano y su coordinación es más lábil que la de otros sistemas N_3 . Por otro lado, y debido también a la orientación de los orbitales que contienen los pares de electrones no enlazantes, los sistemas *tach* pueden actuar como ligandos tridentados, bidentados o incluso monodentados, con poca diferencia en la energía total de enlace (esquema 2.1).



Esquema 2.1.

Este comportamiento del triazaciclohexano se ilustra perfectamente en el caso de cobre, donde uno, dos o los tres nitrógenos del ligando se unen al átomo metálico para dar complejos neutros o catiónicos (esquema 2.2).^[65,66]



También se conocen algunos ejemplos en los que cada átomo de nitrógeno del ligando *tach* se encuentra coordinado a un centro metálico distinto, formando clústeres trinucleares de cobre estabilizados por la coordinación adicional de grupos R que contienen aminas, éteres o tioéteres (figura 2.4).^[67]

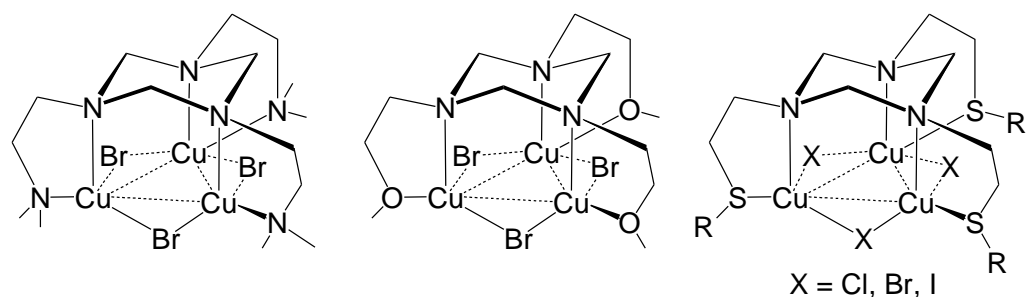


Figura 2.4.

Otros grupos de investigación han estudiado la coordinación de ligandos tipo triazaciclononano a fragmentos inorgánicos de cobre. De esta manera se han sintetizado numerosos complejos de cobre(II) donde el centro metálico se encuentra pentacoordinado, con un ligando 1,4,7-triazaciclononano ocupando tres posiciones de enlace, o hexacoordinado en un entorno octaédrico en el que el metal está encapsulado entre dos sistemas *tacn* (figura 2.5).^[35a,68]

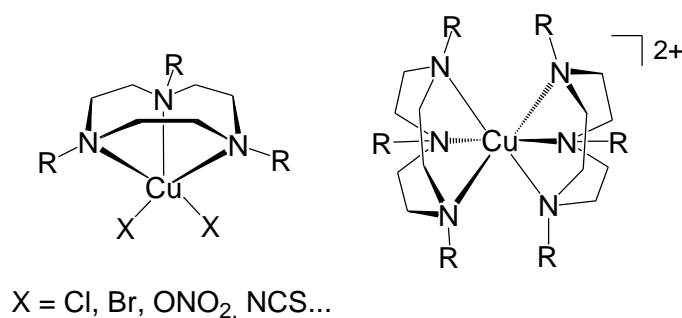
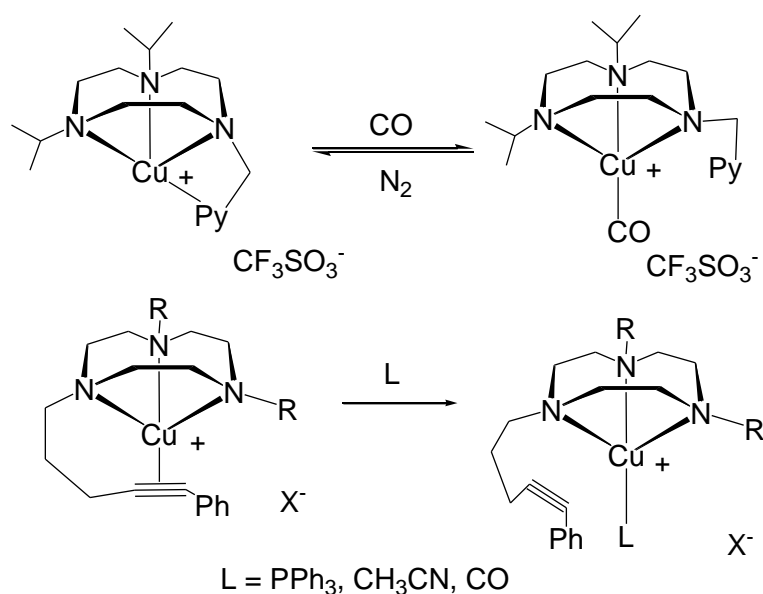


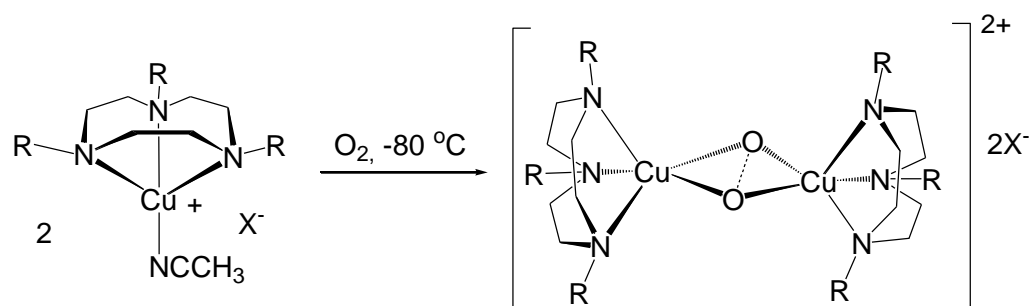
Figura 2.5.

Las combinaciones de cobre(I) con este tipo de ligandos también son abundantes. Así, en el esquema 2.3 podemos ver dos ejemplos donde el triazaciclononano, se une al metal a través de los tres nitrógenos y deja libre la cara opuesta del centro metálico para incorporar otros ligandos, en la mayoría de los casos lábiles y en procesos reversibles, excepto para PPh₃ cuyos derivados son mucho más inertes.^[69]



Esquema 2.3.

Un objetivo importante de la investigación en química bioinorgánica es entender los mecanismos de actuación de las enzimas monooxigenasas, como la tirosinasa (Tyr), que contienen cobre en el núcleo activo y que usan dioxígeno para hidroxilar regio o estereoselectivamente compuestos hidrocarbonados.^[70] Por este motivo, y en la idea de simular la activación y el transporte de oxígeno que ocurre en las metaloproteínas, se han utilizado ligandos triaza y similares para sintetizar y caracterizar complejos de cobre con dioxígeno como el que aparece en el esquema 2.4.^[71]



Esquema 2.4.

La coordinación de ligandos triazaciclononano a plata(I) ha sido menos estudiada que con cobre, aunque ha originado algunas combinaciones interesantes. Así, se conocen varios ejemplos donde uno o dos sistemas *tacn* se unen de manera tridentada al centro metálico (figura 2.6).^[72]

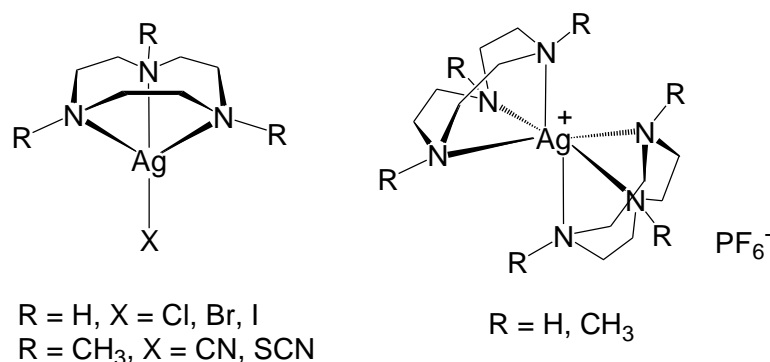


Figura 2.6.

Por otra parte, uno de los sistemas tridentados más utilizados en la química de coordinación actual son los ligandos basados en tres anillos pirazol. En concreto podemos destacar los derivados aniónicos tris(pirazolil)borato (Tp), preparados por primera vez por Trofimenko en 1966,^[73] y que han dado lugar a una de las familias de compuestos de coordinación más estudiadas en Química Inorgánica.^[58] Las combinaciones de esta clase de ligandos con los elementos del grupo 11 son bastante numerosas,^[74] en especial con cobre, puesto que dicho metal, como ya hemos comentado, está presente en el centro activo de muchas metaloenzimas y metaloproteínas, como la hemocianina y la nitrito reductasa. En estos sistemas biológicos cada cobre está coordinado a tres átomos de nitrógeno de tres grupos imidazol o histidina por lo que los compuestos de cobre con ligandos tris(pirazolil)borato reproducen bastante bien estas estructuras.^[75]

Desde que se publicaron las primeras reacciones de este tipo de ligandos con derivados de cobre y plata, se han sintetizado más de 500 complejos con índices de coordinación que van desde 2 hasta 6. La geometría tetraédrica es la más común, aunque la riqueza y variedad estructural es muy amplia e interesante.

La incorporación de dos unidades tris(pirazolil)borato a cobre(II) encapsula al átomo metálico en un entorno octaédrico (figura 2.7).^[76] También hay numerosas especies con un único sistema Tp coordinado de manera tridentada al centro metálico.^[77]

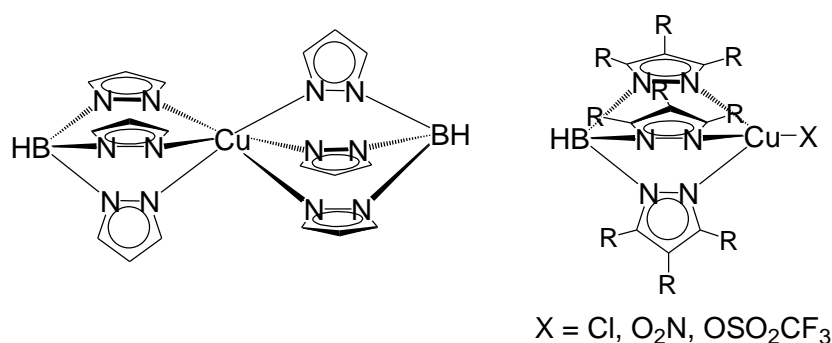


Figura 2.7.

A continuación, en la figura 2.8 se resumen los diferentes modos de coordinación que adoptan estos ligandos en complejos de cobre(I) y plata(I).

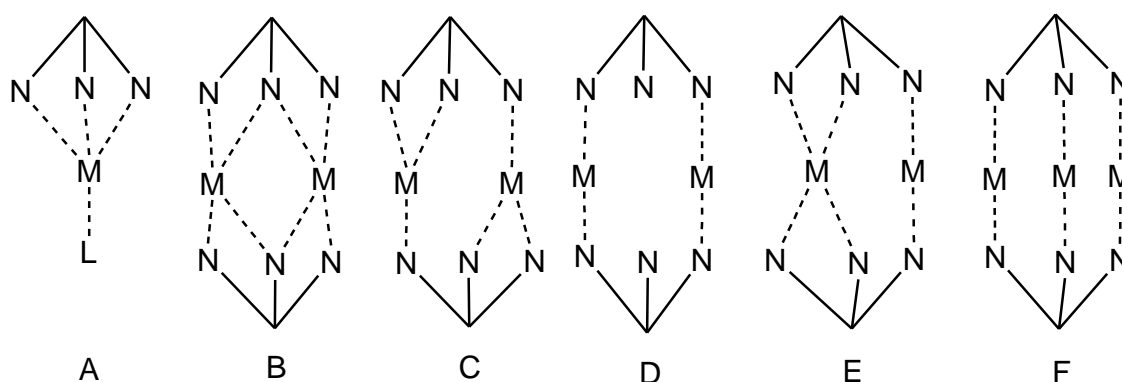


Figura 2.8.

Los complejos dinucleares $[M_2(Tp)_2]$ de plata(I) o cobre(I) adoptan estructuras muy influenciadas por los sustituyentes R de los anillos pirazol. En los derivados de cobre podemos encontrar dos modos diferentes de coordinación de los tres nitrógenos del ligando tris(pirazolil)borato a los dos centros metálicos (figura 2.9.B y C),^[78] junto con estructuras donde los átomos de cobre presentan un entorno lineal y dejan un anillo pirazol sin coordinar (figura 2.9.D).^[77c,78c,79]

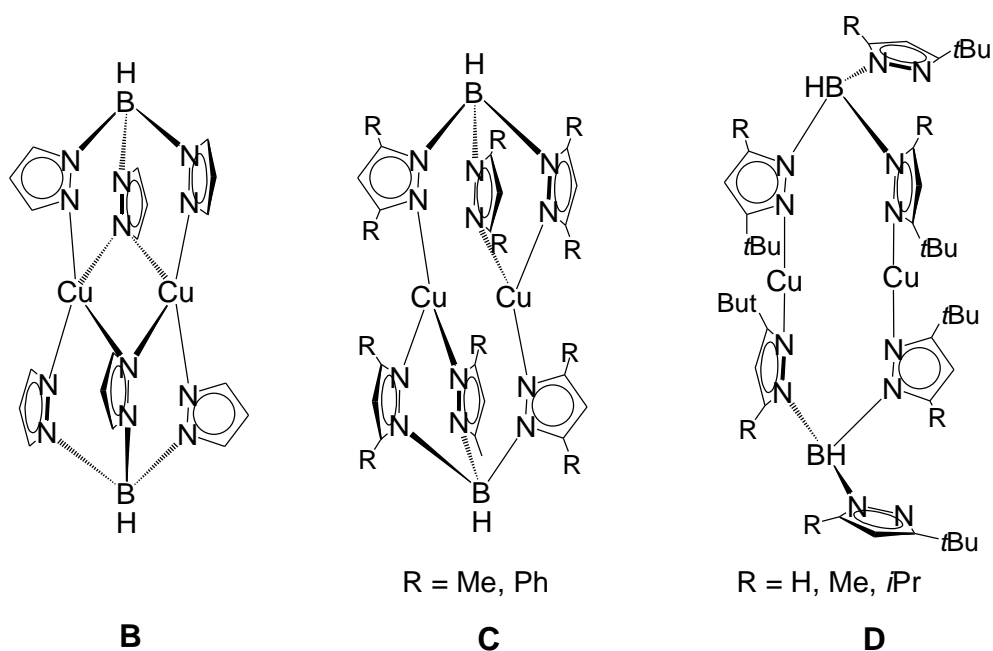


Figura 2.9.

Sin embargo, la estructura del complejo de plata $[Ag_2(Tp)_2]$ es diferente a las anteriores, uno de los centros metálicos se encuentra tetracoordinado a dos Tp bidentados y el otro presenta un entorno casi lineal (figura 2.10.E).^[80] Estos ejemplos y el complejo trinuclear de plata que aparece también en la figura 2.10, ponen de manifiesto la gran variedad estructural que permite el ligando Tp.^[81]

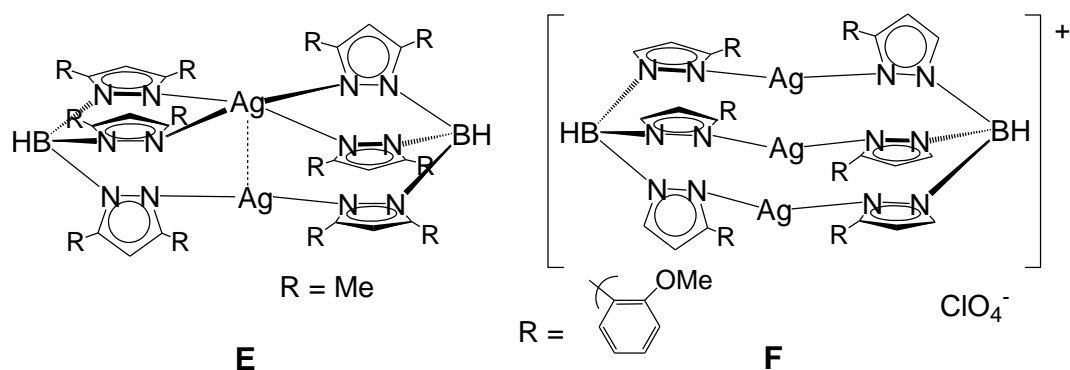


Figura 2.10.

Cuando un único grupo tris(pirazolil)borato actúa como tridentado quelato (figura 2.8.A), la cara opuesta del metal queda libre para unirse a otros ligandos y forma complejos del tipo [MTpL] con estructura tetraédrica (figura 2.11.A).^[74]

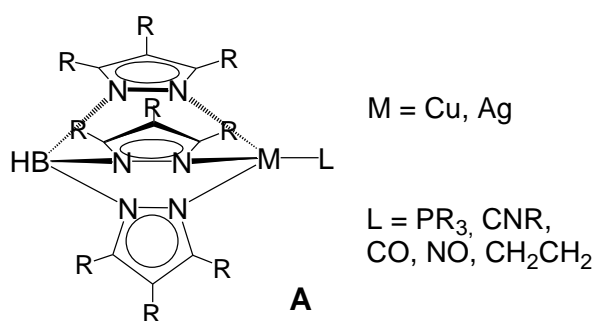
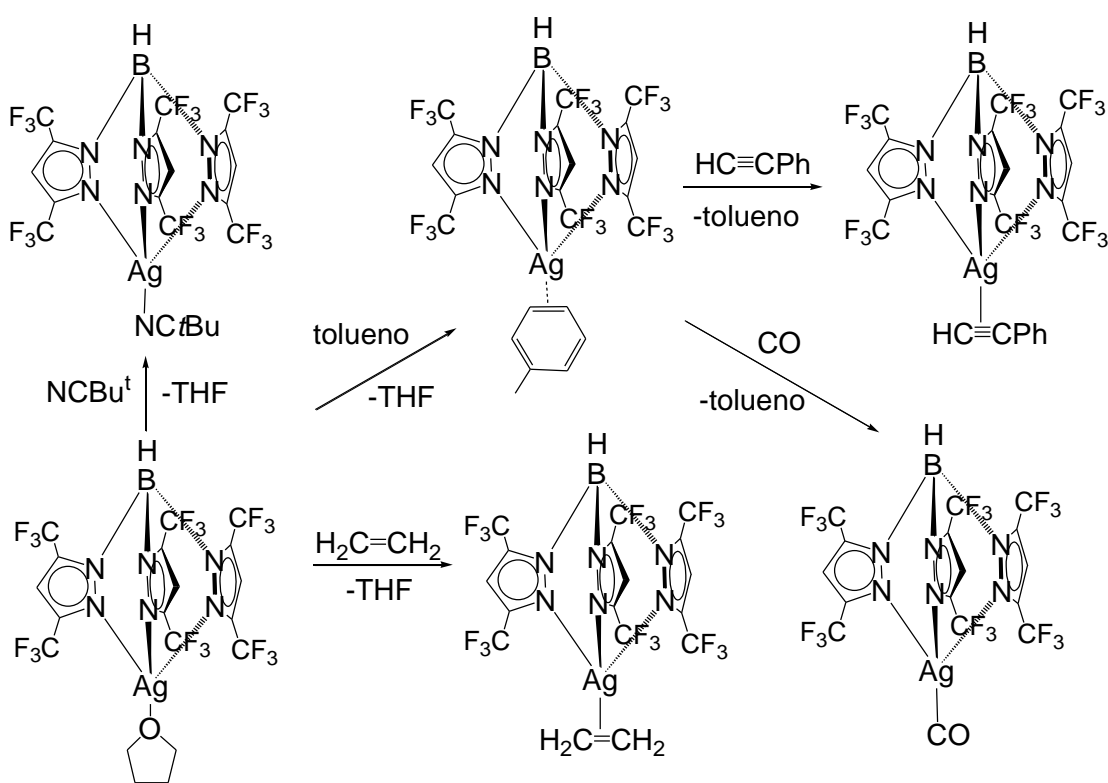


Figura 2.11.

Como acabamos de ver, los ligandos tris(pirazolil)borato son muy versátiles, ya que los sustituyentes de los anillos pirazol o el del átomo de boro pueden ser modificados fácilmente para obtener ligandos con distintas propiedades electrónicas y diferentes requerimientos estéricos. Los sistemas más comunes encontrados en la bibliografía contienen sustituyentes alquilo o arilo en los anillos pirazol y han permitido aislar multitud de complejos de cobre y plata. En estos derivados, además del sistema tris(pirazolil)borato, el centro metálico incorpora ligandos

habituales como fosfanos e isocianuros y también otros cuya coordinación a cobre(I) resulta menos favorable: CO, etileno o NO.^[82]

Más recientemente, se han sintetizado derivados tris(pirazolil)borato con sustituyentes carbonofluorados. Estos grupos son fuertemente electroattractores y han hecho posible la obtención de un gran número de aductos que no se habían conseguido estabilizar anteriormente. Así, Dias y colaboradores han aislado complejos de plata con ligandos lábiles como tetrahidrofurano, alquenos o alquinos (esquema 2.5).^[83]



Esquema 2.5.

Los ligandos tris(pirazolil)metano (Tpm) son los análogos neutros de los tris(pirazolil)boratos y formalmente se derivan de ellos al reemplazar la unidad aniónica apical de boro $\{BH\}^-$ por el grupo isoelectrónico CR, y

como ellos son isolobales con el anión ciclopentadienuro cuando se unen de forma tridentada a un centro metálico. Pese a ser muy similares, los complejos metálicos formados con los ligandos tris(pirazolil)metano han sido comparativamente mucho menos estudiados y son generalmente menos estables que aquellos obtenidos con sus análogos aniónicos (Tp), de hecho diversos estudios teóricos concluyen que son ligandos menos dadores.^[84,85] Sin embargo, en las últimas décadas se ha producido un desarrollo muy importante de estos sistemas y actualmente se conocen numerosos ejemplos de su coordinación a una gran variedad de centros metálicos.^[36]

La figura 2.12 muestra un complejo tris(pirazolil)metano que contiene el fragmento CuX_2 y otro catiónico en el que el centro metálico posee un entorno octaédrico similar a los ya comentados con Tp (figura 2.7).^[86]

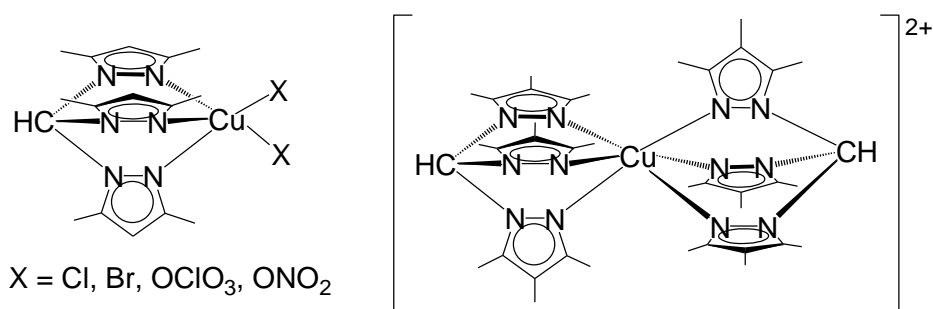
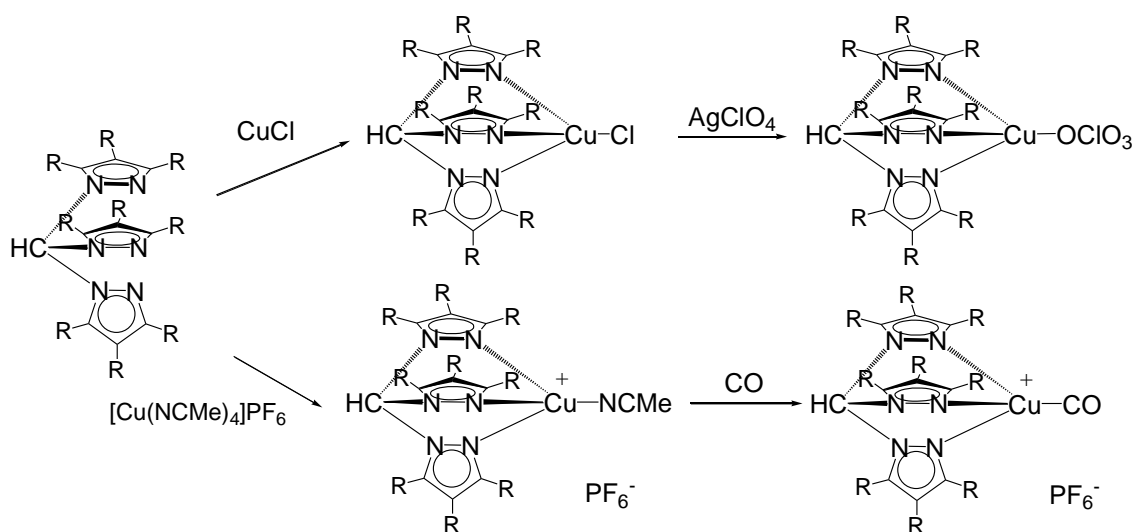


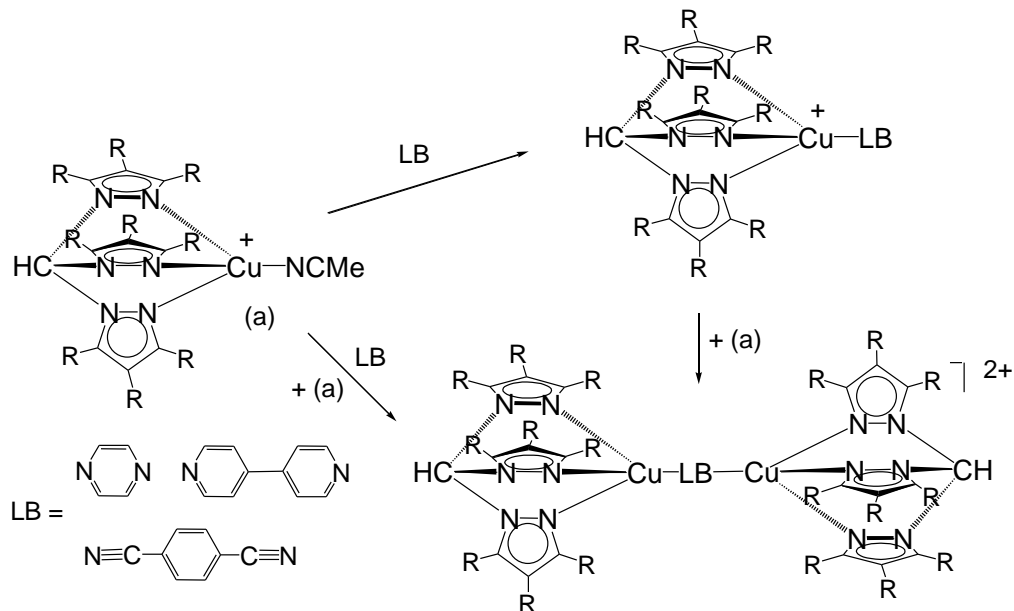
Figura 2.12.

Por otro lado, desde que Reger y colaboradores publicaron los primeros ejemplos de derivados de cobre(I) con ligandos tris(pirazolil)metano,^[87] se han obtenido muchos aductos neutros e iónicos con diferentes ligandos adicionales coordinados al centro metálico (esquema 2.6).^[84]



Esquema 2.6.

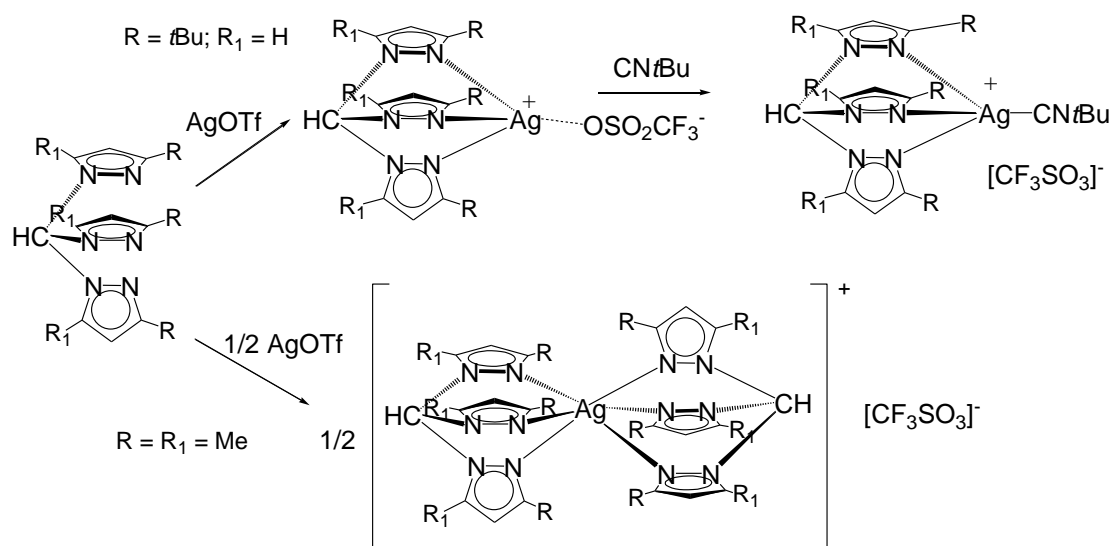
También se han descrito complejos dinucleares de cobre(I) con Tpm y otros ligandos, que pueden actuar como puente entre dos centros metálicos, si se usa la proporción de reactivos adecuada (esquema 2.7).^[88]



Esquema 2.7.

Por otra parte, la incorporación de estos sistemas Tpm a plata(I) origina estructuras moleculares o poliméricas en las que el ligando exhibe

varios tipos de coordinación. Así, la reacción directa de tris(pirazolil)metano con $[Ag(O_3SCF_3)]$ en distintas proporciones (esquema 2.8) conduce a complejos iónicos en los que la parte catiónica posee una estructura tetraédrica distorsionada o bien octaédrica elongada similar a la descrita para cobre(II) (pág. 40).^[89] En estos casos los ligandos Tpm actúan como quelatos tridentados, que es el tipo de coordinación más frecuente encontrado en la bibliografía.



Esquema 2.8.

Sin embargo, también se conocen complejos donde el tris(pirazolil)metano ocupa dos posiciones de coordinación a un centro metálico y deja libre el tercer anillo pirazol, o lo utiliza como ligando puente a otro metal (figura 2.13).^[90] Además, recientemente se ha descubierto que este ligando tan versátil puede unirse a un centro metálico a través de un orbital π de uno de sus grupos pirazol.^[91]

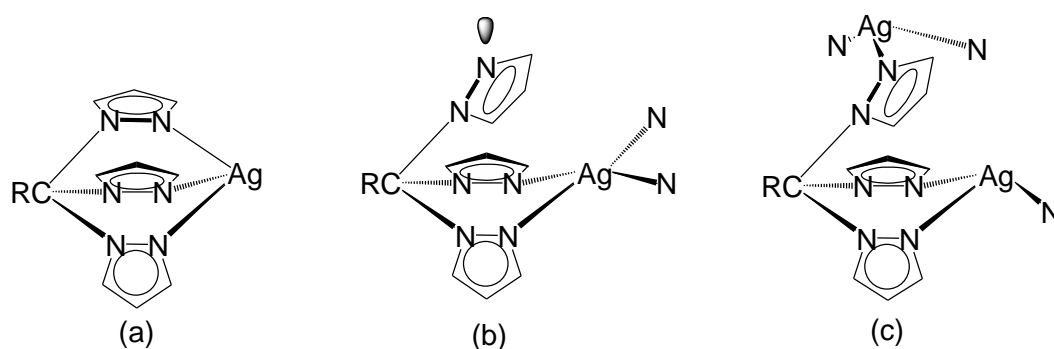
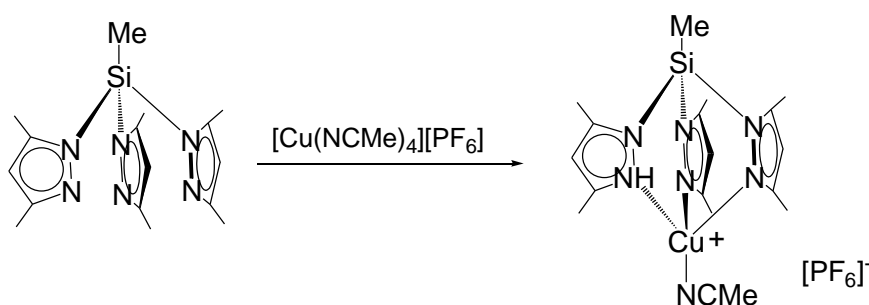


Figura 2.13.

El ligando tris(pirazolil)metilsilano, sintetizado por primera vez en 1995 y análogo a los ya descritos Tp y Tpm, ha recibido muy poca atención.^[36c,92] Con todo, es destacable que los primeros complejos publicados de este sistema con un metal de transición fueron los tetraédricos de cobre(I) $[(\text{MeCN})\text{Cu}\{\text{MeSi}(\text{RR}'\text{pz})_3\}][\text{PF}_6]$ (esquema 2.9).^[93] Sin embargo, los derivados de cobre(II) ocasionan la descomposición del ligando de partida.



Esquema 2.9.

Otros ligandos tridentados quelato de nitrógeno con una geometría similar a nuestro complejo triaza **1**, son los derivados tris(piridilo) (figura 1.10d, pág. 17). Estos sistemas en vez de anillos pirazol, como los anteriores, poseen grupos tipo piridina que son mejores dadores σ y más ácidos π que los pirazoles.^[39] Además, son muy versátiles y pueden actuar

como ligandos tridentados o bidentados en la coordinación a diversos derivados de cobre(I) y cobre(II).

Así, los ligandos tris(piridilo), al igual que los sistemas orgánicos de nitrógeno ya descritos anteriormente, forman aductos neutros con derivados CuX_2 y complejos de cobre(II) en un entorno octaédrico distorsionado (figura 2.14).^[39b,94,95]

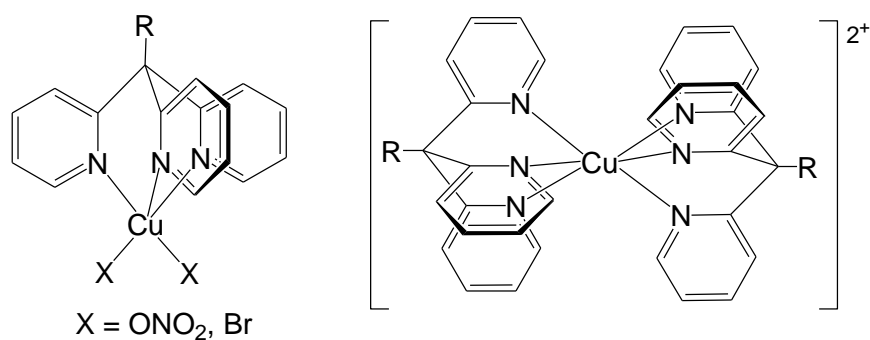
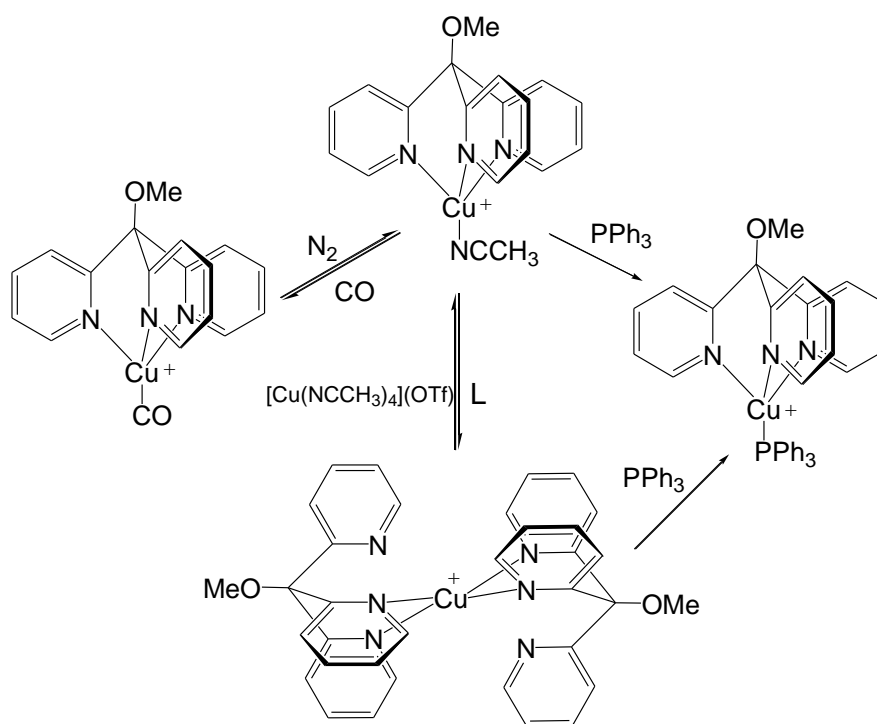


Figura 2.14.

R. T. Jonas y T. D. P. Stack publicaron en 1998 una serie de complejos tetraédricos de cobre(I) en los que el metal coordina un ligando tris(piridilo) y acetonitrilo, monóxido de carbono o un fosfano (esquema 2.10).^[95] A su vez, los grupos monodentados lábiles como acetonitrilo y monóxido de carbono pueden ser desplazado por otro ligando tris(piridilo) (L) para dar especies también tetraédricas pero donde los dos sistemas tris(piridilo) se unen de manera bidentada al centro metálico.



Esquema 2.10.

En comparación con cobre y plata, la química de coordinación de oro con ligandos triaza es más reducida.^[96] La mayoría de ejemplos descritos en la bibliografía contienen sistemas mono o bidentados, mientras que los complejos con ligandos tridentados son muy escasos. Canty y colaboradores publicaron en 1982 dos derivados de oro(III) con ligandos tris(pirazolil)metano y tris(piridilo) (figura 2.15).^[97] Estos complejos son estructuralmente análogos y los ligandos se coordinan de manera bidentada a los centros metálicos para dar entornos plano-cuadrados. Más recientemente se han sintetizado otros compuestos de oro(III) con ligandos tris(pirazolil)borato^[98] y triazaciclononano,^[99] también dicoordinados a los centros metálicos (figura 2.15).

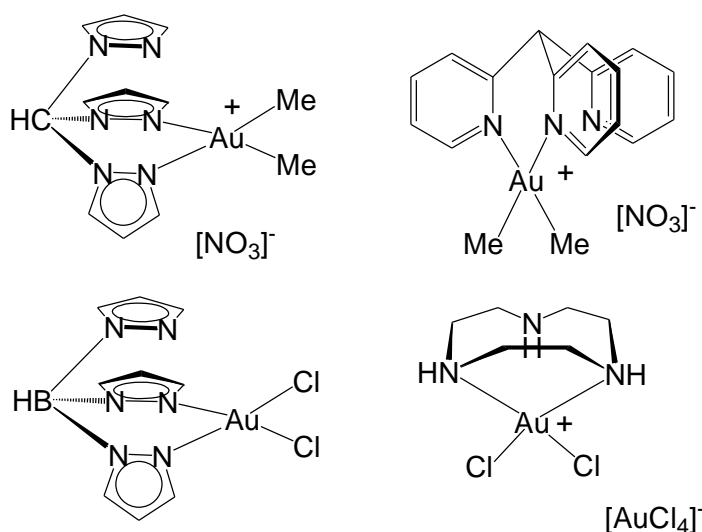


Figura 2.15.

Por otra parte, los complejos de oro(I) con ligandos que contienen nitrógeno como átomo dador no han sido muy estudiados, quizás debido a su limitada estabilidad. Esta situación puede racionalizarse en términos de incompatibilidad entre un centro metálico “blando” y un dador “duro” como el nitrógeno.^[96] De esta manera, los ejemplos con ligandos tridentados de nitrógeno son prácticamente anecdóticos y se limitan a los derivados tris(pirazolil)borato que se muestran en la figura 2.16,^[100] donde el metal adopta una geometría tetraédrica similar a la ya señalada para los análogos cobre y plata (pág. 38).

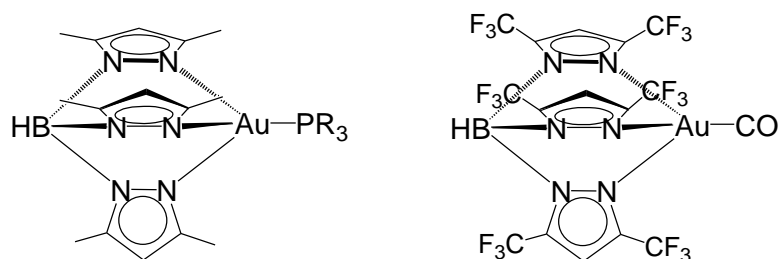


Figura 2.16.

También se han publicado complejos mononucleares de oro(I) con ligandos tris(pirazolil)borato que actúan de forma bidentada^[101] e incluso monodentada (figura 2.17).^[100a]

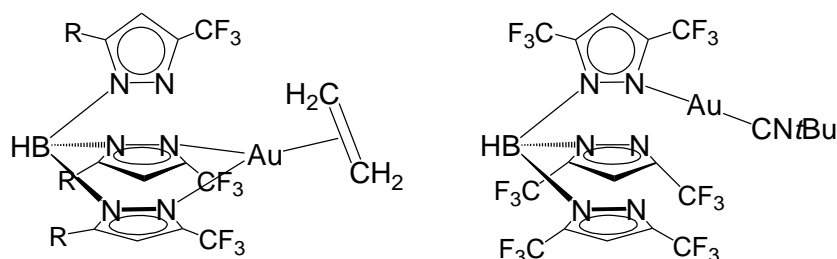
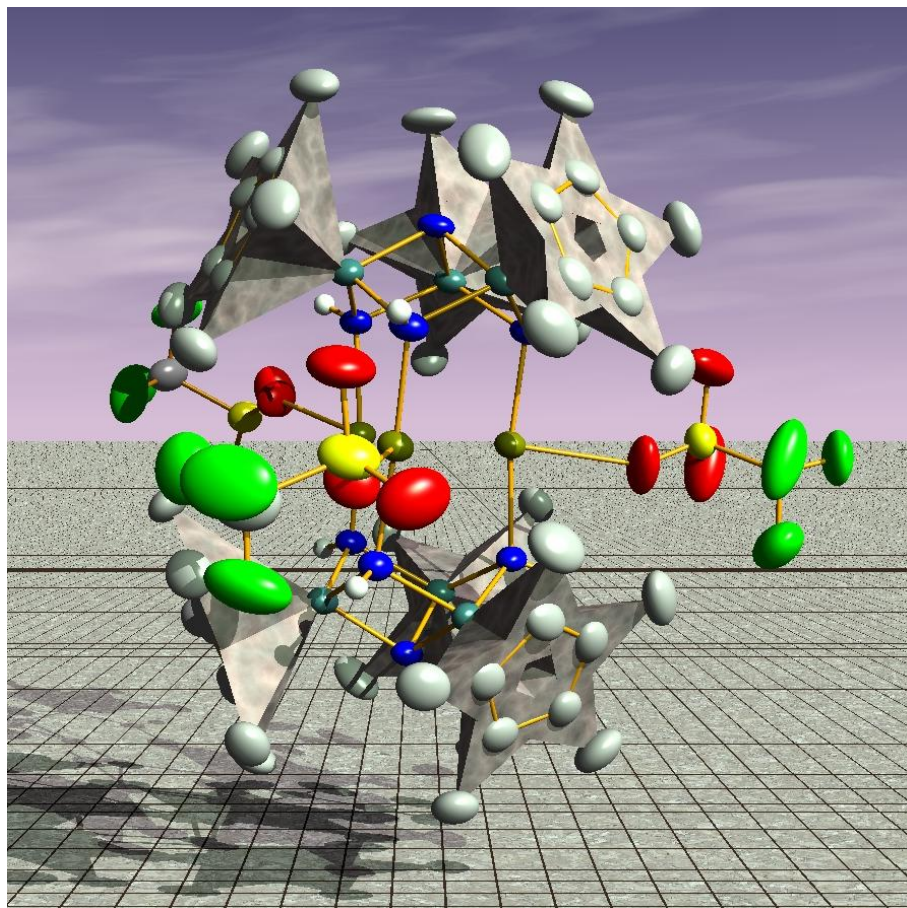


Figura 2.17.

Estos antecedentes sobre complejos de elementos del grupo 11 con ligandos tridentados que contienen nitrógeno como átomo dador, nos serán de utilidad a la hora de comentar y enmarcar los resultados obtenidos al estudiar la coordinación del sistema trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) a estos metales. Para facilitar la exposición y lectura de dichos resultados, los hemos dividido en dos capítulos. Por un lado se detalla la síntesis y la caracterización de compuestos azaheterometalocubanos de titanio con elementos del grupo 11 (Capítulo 3), y seguidamente los estudios de la reactividad de algunos de estos sistemas (Capítulo 4).

CAPÍTULO 3

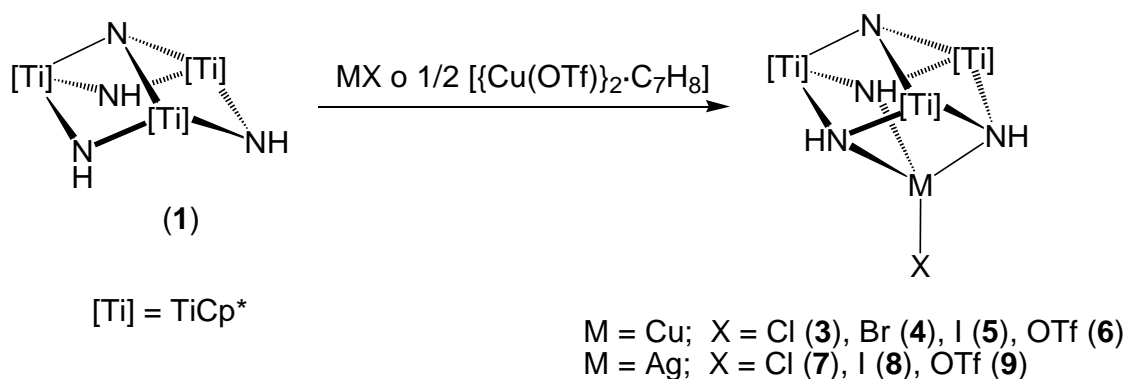
Azaheterometalocubanos de titanio con elementos del grupo 11



3.1. ESTUDIO PREPARATIVO

Como ya hemos mencionado, en este apartado comentaremos la síntesis y caracterización de compuestos azaheterometalocubanos de titanio con elementos del grupo 11.

Así, la reacción del ligando $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) con haluros de cobre o triflato de plata en proporción molar 1:1, o $[\{\text{Cu}(\text{OTf})\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$ en proporción 1:0.5 lleva a la obtención de los aductos de fórmula general $[\text{XM}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ [M = Cu, X = Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**), OTf (**6**); y M = Ag, X = Cl (**7**), I (**8**), OTf (**9**)] (esquema 3.1).



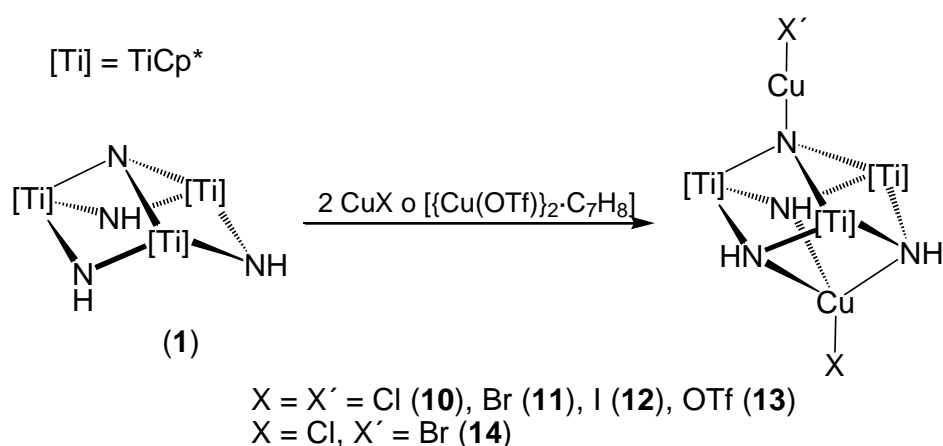
Esquema 3.1.

La síntesis se realiza a temperatura ambiente, mezclando el sistema trinuclear **1** y el derivado del grupo 11 correspondiente en tolueno o diclorometano. Cuando se utilizan sales de plata, los recipientes de reacción son de color topacio. Los productos se obtienen con buenos rendimientos (61 - 86%) y son sólidos de color rojo o naranja, poco o nada solubles en hexano y muy solubles en diclorometano y cloroformo. Todos ellos son parcialmente solubles en tolueno y benceno excepto el complejo **6** que es insoluble en disolventes apolares. Además, estos aductos se caracterizan por ser estables durante largos periodos de tiempo en estado

sólido y en disolución de cloroformo- d_1 bajo atmósfera de argón. Los derivados de plata deben ser almacenados en recipientes de color topacio dada su sensibilidad a la luz ambiental.

También se ha intentado llevar a cabo la reacción análoga con haluros de oro(I), aunque los resultados no han sido satisfactorios. Por un lado, la reacción entre el complejo **1** y AuCl en benceno- d_6 origina la descomposición del ligando preorganizado, debido probablemente a la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir del aducto correspondiente. En cambio, sí se pudo identificar por resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 el aducto $[Au\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$, aunque todos los intentos de aislar el complejo a escala preparativa fueron infructuosos.

En la síntesis de los complejos **3-6** observamos que cuando se utilizaba un ligero exceso del reactivo de cobre, obteníamos además otro tipo de complejos, cuya caracterización por difracción de rayos-X indicaba claramente la incorporación de derivado de cobre tanto a los nitrógenos basales como al nitruro apical del ligando preorganizado **1** (esquema 3.2).



Esquema 3.2.

Efectivamente, la reacción de **1** con dos equivalentes de CuCl, CuBr o CuOTf, en tolueno como disolvente y a temperatura ambiente, conduce a la obtención de los complejos $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuX}\}]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**10**), Br (**11**), OTf (**13**)] como sólidos rojos oscuros o naranjas con rendimientos moderados (54 - 65%). Sin embargo, el tratamiento análogo de **1** con dos equivalentes de CuI produce un sólido rojo cuyo espectro de RMN- ^1H en cloroformo- d_1 revela una mezcla de los complejos **5** y $[\text{ICu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuI}\}]$ (**12**). Afortunadamente, la disolución de este sólido en tolueno nos permitió cristalizar el aducto **12**· $3\text{C}_7\text{H}_8$ aunque en bajo rendimiento (15%). Al disolver cristales del complejo **12** en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente, el espectro de resonancia de protón muestra de nuevo una mezcla de los aductos **5** y **12** (proporción $\approx 80:20$), lo que sugiere la disociación parcial del complejo **12** en disolución.

En principio sólo habíamos introducido el mismo derivado de cobre en las posiciones basales (imidos) y apical (nitruro) y nos preguntamos si seríamos capaces de incorporar haluros de cobre distintos en dichas posiciones. Así, al añadir un equivalente de CuBr sobre el derivado **3**, pudimos sintetizar el complejo $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$ (**14**) con un rendimiento del 54%. También se hicieron ensayos similares con diversos haluros como AgCl, LiCl, KBr y InCl en cloroformo- d_1 , pero no se observó reacción incluso aumentando la temperatura hasta $\sim 80^\circ\text{C}$ durante varios días.

Los complejos **10-14** son menos solubles en tolueno que los correspondientes aductos con un solo derivado de cobre incorporado, salvo en el caso del complejo **13** que muestra una mayor solubilidad en

disolventes apolares que el compuesto **6**. Por otro lado, todos son muy solubles en cloroformo-d₁, por lo que este fue el disolvente elegido para su caracterización por resonancia magnética nuclear.

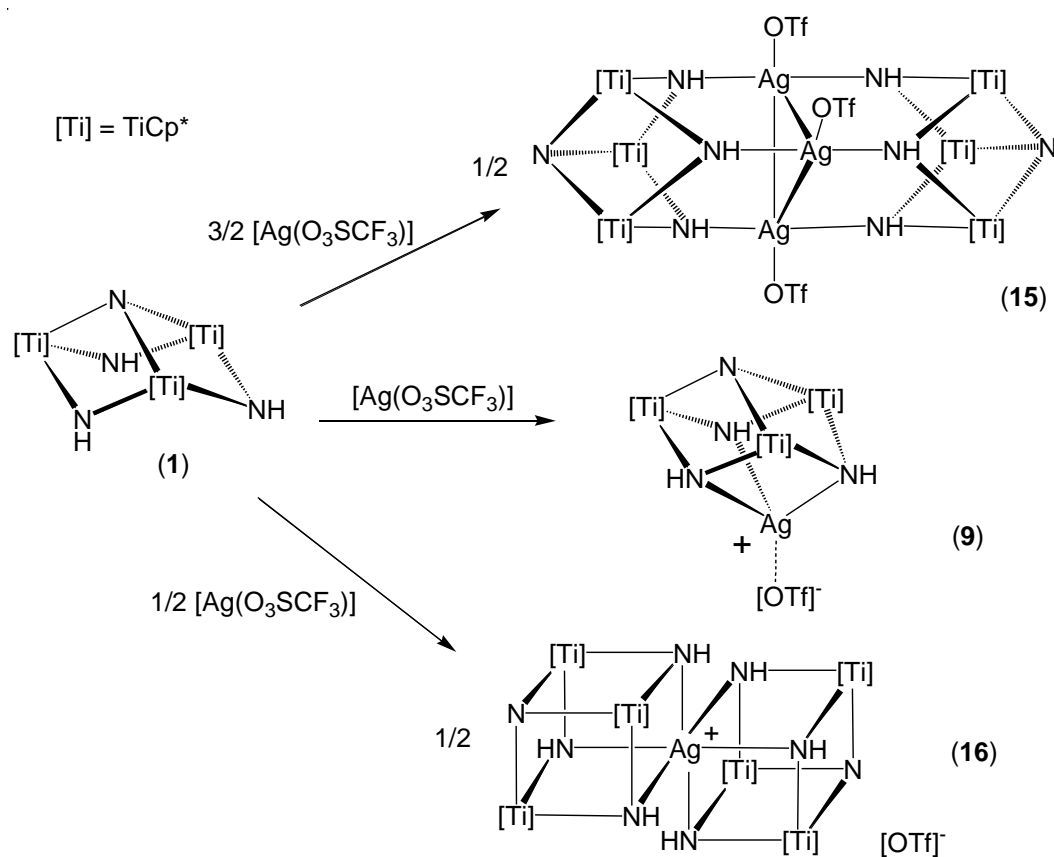
La coordinación de un fragmento inorgánico al nitruro apical ($\mu_3\text{-N}$) del metaloligando **1** no tenía precedentes y por ello se pensó en un estudio teórico (DFT) del proceso, cuyos resultados más destacados se comentan al final del presente Capítulo. En dicho estudio se analiza la viabilidad del proceso y la preferencia de incorporación, bien a los nitrógenos basales o al nitruro apical, de diferentes unidades [MX].

A la vista de los resultados obtenidos con los reactivos de cobre(I), decidimos realizar los mismos ensayos con los análogos de plata(I), y para ello, tomamos la precaución de utilizar recipientes de vidrio de color ámbar.

Las experiencias preliminares de añadir dos equivalentes de haluro de plata(I) al complejo preorganizado **1** no dieron los resultados esperados, y sólo se observó la incorporación del derivado de plata a los nitrógenos basales para dar los compuestos **7** y **8** ya descritos. También se intentó la coordinación del ligando μ_3 -nitruro del compuesto $[\text{ClAg}\{\{\mu_3\text{-NH}\}_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}}]$ (**7**) a CuCl, pero lo que se observó fue el desplazamiento del haluro de plata unido a los nitrógenos basales del aducto **7** por el de cobre, obteniéndose el complejo $[\text{ClCu}\{\{\mu_3\text{-NH}\}_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}}]$ (**3**) y el correspondiente precipitado de cloruro de plata.

Por otro lado, el estudio de la reactividad del ligando **1** con AgOTf nos reveló un resultado sorprendente e inesperado. Así, cuando la

proporción molar de trifluorometanosulfonato de plata es mayor de 1.5:1 respecto al ligando **1**, se obtiene el compuesto $[(CF_3SO_2O)_3Ag_3\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**15**), cuya estructura de clúster trinuclear de átomos de plata se pudo determinar mediante difracción de rayos-X de monocristal. Sin embargo, la reacción del ligando **1** en diclorometano a temperatura ambiente con medio equivalente de $[Ag(O_3SCF_3)]$, condujo al compuesto iónico $[Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2][CF_3SO_3]$ (**16**). La parte catiónica del complejo adopta una estructura metalodiecubana de vértice compartido o vértice común, similar a la que presentan muchos otros derivados descritos por nuestro grupo de investigación con otros metales.^[40,47-50]



Esquema 3.3.

Los compuestos **15**·C₇H₈ y **16** se obtienen con rendimientos moderados (59 y 51% respectivamente) como sólidos de color naranja-amarillo sensibles al aire y a la luz. Además, ambos son muy solubles en disolventes halogenados y aunque el complejo **16** es insoluble en tolueno o benceno, debido a su composición iónica, el complejo **15** presenta gran solubilidad en estos disolventes.

La estabilidad de estos aductos en disolución de cloroformo-d₁ fue estudiada por RMN. El complejo **16** en disolución se disocia inmediatamente en un ≈5% dando el compuesto **9** y el correspondiente ligando **1**. Esta mezcla permanece inalterada durante largos periodos de tiempo incluso aumentando la temperatura. Sin embargo, si añadimos un equivalente de [Ag(O₃SCF₃)] a la disolución anterior, se produce la desaparición del complejo **16** y sólo observamos en el espectro de RMN las señales correspondientes al aducto **9**. Por otro lado, el compuesto **15** es estable a temperatura ambiente, pero si calentamos la disolución durante 3 días a 80 °C, se produce su conversión en el aducto **9** y la precipitación de un sólido blanco de triflato de plata. Finalmente, si agitamos esta mezcla durante 1 día a temperatura ambiente se genera de nuevo el complejo **15**.

Por otro lado, también se probó la reactividad del metaloligando **1** con 0.5 equivalentes de CuOTf para obtener un dicubano de vértice compartido análogo a **16**. El proceso se siguió mediante RMN de protón en cloroformo-d₁ y sólo aparecieron señales debidas al aducto **6** y al exceso del compuesto triaza **1**. Este hecho podría relacionarse con el

menor tamaño del cobre respecto a plata y su dificultad para coordinar dos metaloligandos tan voluminosos.

Una vez descrito el comportamiento del metaloligando **1** con distintos derivados de cobre y plata(I), y teniendo en cuenta que el ligando **1** también puede actuar como una base de Lewis a través del μ_3 -nitruro apical, aunque tiene preferencia por utilizar los grupos imido basales, nos preguntamos lo que sucedería con el azametalocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**). Este complejo dispone de cuatro grupos μ_3 -nitruro y por tanto podría incorporar varios fragmentos $[\text{MX}]$ (figura 3.1).

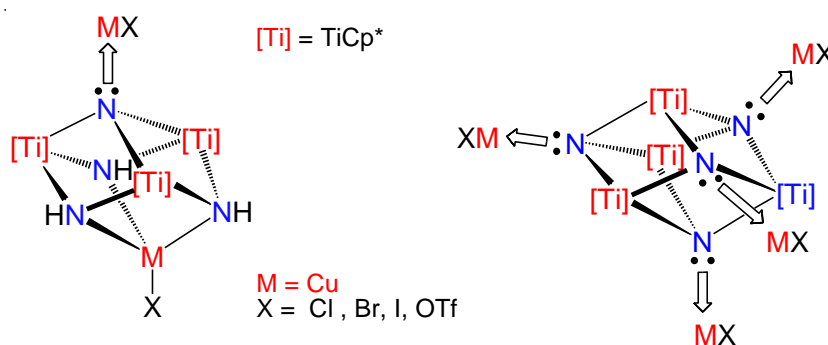
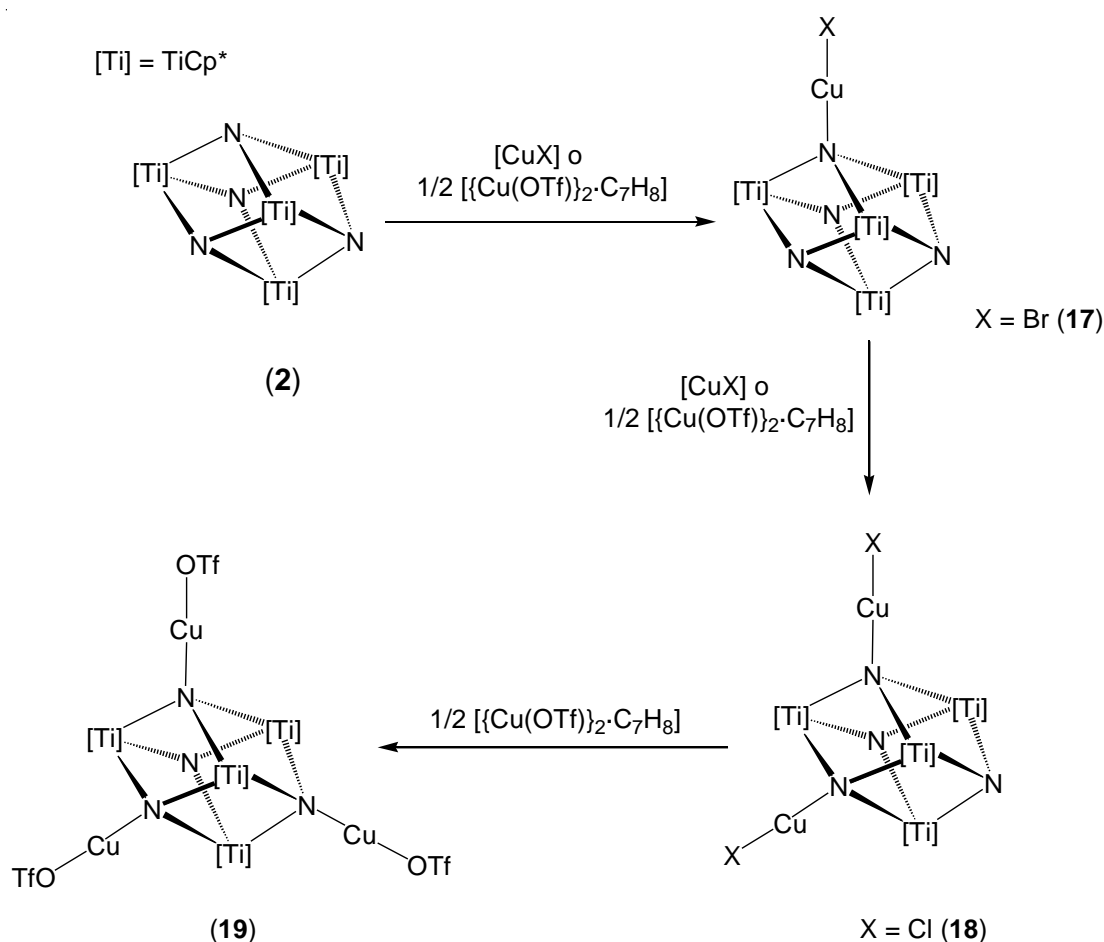


Figura.3.1.

Las pruebas preliminares se realizaron en tubos de RMN con disoluciones del compuesto **2** en cloroformo- d_1 y diferentes derivados de cobre. De esta manera pudimos observar la aparición de distintas especies que relacionamos con la incorporación de una, dos o incluso tres unidades $[\text{CuX}]$ al complejo azametalocubano **2** (esquema 3.4).



Esquema 3.4.

La reacción a escala preparativa del compuesto **2** con CuCl permitió aislar el aducto con dos haluros de cobre $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_2\{(\mu_4\text{-N})\text{CuCl}\}_2]$ (**18**). La síntesis se llevó a cabo en tolueno a temperatura ambiente durante dos días y se obtuvo un sólido marrón que después de cristalizar en tolueno se caracterizó como **18**·C₇H₈ con un rendimiento moderado (49%). Si la reacción se lleva a cabo en proporción 1:1 en cloroformo-d₁, el espectro de RMN-¹H muestra las resonancias características del complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuCl}\}]$ junto con otras debidas al compuesto **18** y al producto de partida **2**.

Aunque el aducto $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuCl}\}]$ no se pudo sintetizar, el análogo con bromuro $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$ (**17**) se aísla fácilmente incluso en exceso del reactivo de cobre. Efectivamente, la reacción en proporción molar 1:1 en tolueno durante 5 días conduce al compuesto **17**·C₇H₈ como cristales marrones con un rendimiento del 51%.

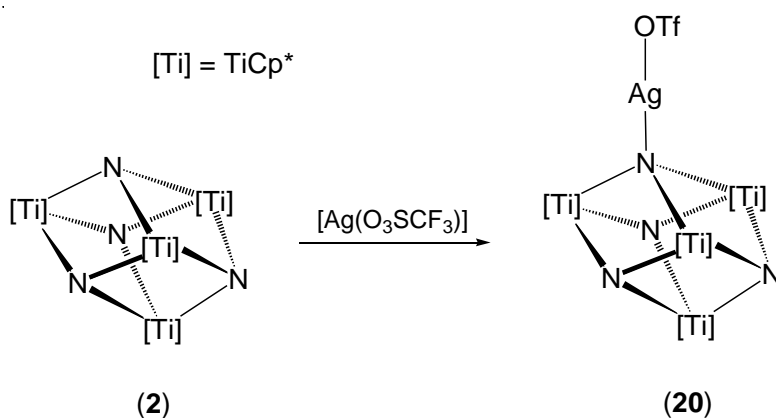
Por otra parte, el tratamiento del complejo **2** con exceso de yoduro de cobre(I) en cloroformo-d₁ produce una mezcla (proporción relativa 50:50) del complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuI}\}]$ y el derivado **2**, que no cambia aunque se aumente la temperatura a 60 °C durante varios días.

Cuando se utiliza exceso de $[\{\text{Cu}(\text{OTf})\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$, el proceso transcurre de forma similar pero en este caso se da la incorporación de hasta tres unidades CuOTf y sintetizamos el complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})\{(\mu_4\text{-N})\text{CuOSO}_2\text{CF}_3\}_3]$ (**19**).

Los aductos intermedios con uno o dos grupos triflato $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuOSO}_2\text{CF}_3\}]$ y $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_2\{(\mu_4\text{-N})\text{CuOSO}_2\text{CF}_3\}_2]$ no se pudieron aislar puros, pero sí se identificaron mediante resonancia magnética nuclear en cloroformo-d₁ al añadir las cantidades estequiométricas del reactivo de cobre (ver pág. 76, figura 3.3). La incorporación de una cuarta unidad [CuX] no fue posible en ninguno de los casos, pese a aumentar la temperatura y tiempo de reacción.

Los complejos **17-19** son solubles en tolueno y muy solubles en disolventes halogenados. Además, todos ellos son sumamente sensibles al aire, tanto en disolución como en estado sólido; pero se mantienen inalterados en atmósfera inerte.

Finalmente se llevó a cabo el estudio de la reactividad del azaheterometalocubano **2** con compuestos de plata(I). En los ensayos preliminares realizados con haluros de plata en cloroformo- d_1 , no se observó ningún cambio en los espectros de resonancia de protón, incluso después de calentar a ~ 80 °C durante varios días. Sin embargo, el tratamiento de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) con AgOTf a temperatura ambiente en tolueno permitió sintetizar el complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{\mu_4\text{-N}\}\text{AgOSO}_2\text{CF}_3]$ (**20**) como un sólido marrón, con un rendimiento del 58%, parcialmente soluble en tolueno y muy soluble en disolventes halogenados (esquema 3.5).



Esquema 3.5.

3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los complejos sintetizados se ha realizado a través del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y azufre cuando corresponde (Ver *Capítulo 5. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) en disolución. Además, los complejos **7**, **11-13** y **15-19** han sido estudiados mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Por otra parte, y debido a la falta de volatilidad o inestabilidad de las especies, salvo para los compuestos **3** y **5** (ver *Parte experimental*), no se han obtenido datos significativos en los espectros de masas realizados.

3.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Las principales bandas de absorción en los espectros de infrarrojo en estado sólido (KBr) de los compuestos **1-16**, así como su asignación tentativa, aparecen recogidas en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3. En todos estos registros destaca la presencia de una o dos absorciones correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H, $\nu_{st}(\text{NH})$,^[102] de los grupos imido, con valores de número de onda similares a los del compuesto de partida **1** (3352 cm^{-1}).^[27] Igualmente se señalan las bandas propias de los ligandos Cp* y del enlace Ti-Cp*,^[103,104] como también las absorciones que se asignan tentativamente a los fragmentos Ti-N-M, por comparación con las del metaloligando libre **1**,^[27] el azametallocubano $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**),^[29] y distintas especies que presentan estos fragmentos.^[27,105]

Tabla 3.1. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de **1** y $[\text{XM}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3-9**).^a

| 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, 797f | 415 m | 711 mf, 674 mf, 654 mf | 532 f, 505 f, 453 m, 391 f |
| MX = CuCl (3) | 3362 m, 3219 m | 2909 f, 2857 m, 2723 d, 1489 d, 1450 m, 1428 m, 1377 f, 1067 d, 1025 m, 797 m | 430 m | 739 f, 668 f, 645 mf, 639 mf | 520 d, 476 d, 403 m |
| MX = CuBr (4) | 3362 m, 3246 m | 2908 f, 2856 m, 2723 d, 1489 m, 1428 f, 1376 f, 1261 d, 1065 d, 1023 m, 789 f | 427 f | 750 f, 643 mf | 952 d, 918 d, 518 d, 475 d, 400 f |
| MX = CuI (5) | 3363 m | 2906 f, 2857 m, 1488 d, 1427 m, 1377 m, 1024 m | 435 m | 746 f, 735 f, 685 f, 670 f, 644 mf, 628 f | 522 d, 479 d, 407 m |
| MX = CuOTf (6) | 3308 f | 2947 m, 2908 f, 2858 m, 1487 m, 1452 m, 1429 m, 1380 f, 770 m | 431 m | 745 f, 695 d, 655 mf, 646 mf, 637 mf | 1618 d, 1272 mf, 1262 mf, 1220 f, 1149 mf, 1030 mf, 570 d, 516 m, 476 d, 403 m |
| MX = AgCl (7) | 3362 m, 3246 m | 2908 s, 2856 m, 2723 d, 1489 m, 1428 f, 1376 f, 1261 d, 1065 d, 1023 m, 789 f | 427 f | 750 f, 643 mf | 952 d, 918 d, 518 d, 475 d, 400 f |
| MX = AgI (8) | 3357 d, 3289 m | 2907 f, 2855 m, 2723 d, 1488 d, 1427 m, 1376 f, 1065 d, 1023 m, 792 m | 425 m | 750 f, 710 f, 657 mf, 607 f | 897 d, 521 m, 477 m, 399 m |
| MX = AgOTf (9) | 3343 m, 3307 m | 2911 f, 2859 m, 1489 m, 1428 f, 1380 f | 428 m | 726 f, 654 mf, 637 mf, 604 f | 1276 mf, 1263 mf, 1224 f, 1153 f, 1031 mf 803 f, 572 m, 517 f, 477 m, 405 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Tabla 3.2. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuX}'\}]$ (**10-14**).^a

| Compuesto | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | Otras |
|----------------------------------|-------------------|--|--------|--|---|
| X = X' = Cl (10) | 3356 f, 3224 m | 2907 f, 2856 m, 1494 m, 1427 f, 1379 f, 1067 d, 1025 m, 792 m | 434 f | 732 m, 696 m, 645 f, 610 mf | 1604 d, 927 d, 549 d, 521 d, 465 d |
| X = X' = Br (11) | 3355 f | 2907 f, 2856 m, 1486 m, 1425 f, 1379 f, 1067 d, 1023 m | 437 f | 764 mf, 700 f, 666 f, 611 mf | 548 m, 421 m |
| X = X' = I (12) | 3360 m, 3314 m | 2907 f, 2855 m, 1488 m, 1426 m, 1377 f, 1066 d, 1022 m | 434 f | 763 f, 706 m, 663 m, 645 mf, 610 mf | 549 d, 522 d, 477 d, 406 m |
| X = X' = OTf (13) | 3355 m, 3304 m | 2914 m, 2861 d, 1490 d, 1426 d, 1382 m | 437 d | 763 m, 700 d, 664 d, 635 f, 608 f | 1334 f, 1311 f, 1236 f, 1207 mf, 1204 mf, 1200 mf, 1182 f, 1168 f, 1017 f, 572 d, 515 m, 413 d |
| X = Cl; X' = Br (14) | 3355 m | 2905 f, 2855 m, 1486 m, 1425 f, 1378 f, 1067 d, 1023 m | 435 m | 768 mf, 701 f, 663 f, 609 mf | 1260 d, 412 f |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

En la columna referente a otras bandas no asignadas, se encuentran las absorciones correspondientes al trifluorometanosulfonato, que se analizarán conjuntamente al final del apartado con todas las especies que contengan dicho grupo.

Tabla 3.3. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **15** y **16**.^a

| | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | Otras |
|-------------|-------------------|--|---------------|--|--|
| (15) | 3357 d, 3261 f | 2914 f, 2861 m, 1495 m, 1430 f, 1382 f | 465 f | 731 m, 695 d, 652 mf, 636 mf, 604 mf | 1605 d, 1290 mf, 1236 mf, 1219 mf, 1155 mf, 1027 mf, 807 m, 772 f, 572 m, 516 f, 407 m |
| (16) | 3350 m, 3334 d | 2910 f, 2859 f, 1490 d, 1431 f, 1378 f | 471 m | 716 mf, 670 mf, 651 mf, 636 mf, 610 f | 1274 mf, 1218 m, 1139 mf, 1034 mf, 570 m, 550 m, 517 f, 396 m, 420 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Por otro lado, los espectros de infrarrojo de los aductos obtenidos con el azaheterometalocubano **2** y los derivados de cobre y plata (**17-20**) se recogen en la tabla 3.4, y ponen de manifiesto, lógicamente, la ausencia de las bandas características de los grupos imido que hemos señalado anteriormente. Así, las absorciones más destacables en estos casos corresponden a las propias de los ligandos Cp*, el enlace Ti-Cp* y las asignadas tentativamente a los fragmentos Ti-N-Ti y Ti-N-M por comparación con el complejo **2**.^[29]

Tabla 3.4. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) y de los compuestos **17** - **20**.^a

| | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | Otras |
|-------------|--|---------------|------------------------------|---|
| (2) | 2974 m, 2910 f, 2858 f, 2721 d, 1491 d, 1434 m, 1371 f, 1065 d, 1021 d, 787 f | 445 f | 644 mf(ancha) | 870 d |
| (17) | 2906 f, 2855 m, 1494 d, 1430 m, 1375 f, 1065 d, 1022 m, 792 mf | 441 f | 639 mf, 615 mf | 731 m, 710 m, 695 m, 592 m |
| (18) | 2906 f, 2855 m, 1494 m, 1426 f, 1378 f, 1066 d, 1022 m, 793 f | 440 f | 631 mf, 611 mf | 1602 d, 740 f, 697 m |
| (19) | 2912 m, 1489 d, 1427 m, 1381 m, 780 f | 440 m | 634 mf, 589 mf | 1331 f, 1237 mf, 1199 mf, 1179 mf, 1011 mf, 736 m, 515 m |
| (20) | 2910 f, 2858 m, 1491 d, 1436 m, 1376 f, 1030 m, 791 mf | 440 f | 650 mf, 631 mf, 619 mf | 1324 f, 1251 m, 1232 f, 1200 mf, 1166 mf, 1014 mf, 716 d, 592 m, 515 d |

^a espectros realizados en pastillas de KBr.

El anión trifluorometanosulfonato (OTf) es muy útil en Química Inorgánica debido a su accesibilidad, seguridad y estabilidad; además tiene una baja capacidad coordinativa y es sustituido fácilmente por otros grupos.

La interacción que puede mantener este anión con uno o más centros metálicos es variada y en estado sólido se conocen estructuras con las situaciones representadas en figura 3.2. Sin embargo, el comportamiento en disolución se restringe casi exclusivamente al entorno descrito por **3.2.a** y si el enlace metal-ligando es muy débil se puede favorecer la formación del par iónico **3.2.f**.

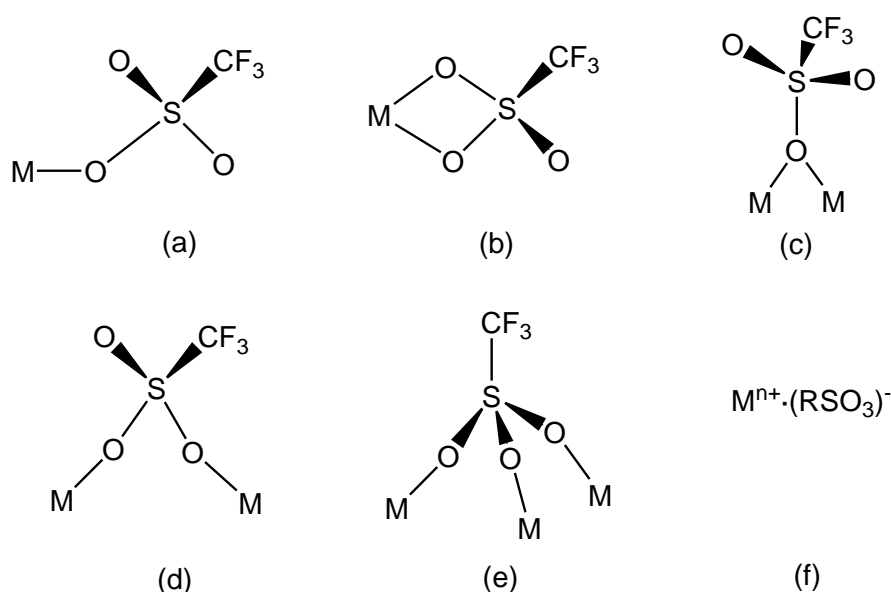


Figura 3.2.

La espectroscopía infrarroja permite en ocasiones inferir la situación del grupo (CF_3SO_3) como anión libre o coordinado en un complejo determinado. Así por ejemplo, en el espectro de la sal de plata(I), el anión libre origina bandas a 1270 y 1167 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones antisimétricas $\nu_{as}[SO_3(E)]$ y $\nu_{as}[CF_3(E)]$, mientras que las simétricas $\nu_s[SO_3(A_1)]$ y $\nu_s[CF_3(A_1)]$ se dan a 1043 y 1237 cm^{-1} respectivamente. Cuando el grupo trifluorometanosulfonato está coordinado, la zona del espectro donde aparece la vibración antisimétrica del fragmento SO_3 es la que presenta mayor variación y cambio en la multiplicidad. Concretamente, la banda a 1270 cm^{-1} típica del anión sin coordinar, aparece a mayor número de onda, $\approx 1380\text{ cm}^{-1}$, para el ligando trifluorometanosulfonato enlazado de manera monodentada al metal correspondiente.^[106] Además, esa vibración antisimétrica $\nu_{as}[SO_3]$ del anión triflato libre (C_{3v}) es degenerada, sin embargo, la presencia de interacciones catión-anión hace que la banda se desdoble en dos componentes.^[106c]

En nuestro caso, los espectros de IR de los compuestos **6**, **9**, **13**, **15**, **16**, **19** y **20** revelan varias bandas de absorción de gran intensidad entre 1334 y 1011 cm^{-1} (tabla 3.5), debido al fragmento (CF_3SO_3). En todos ellos se observa una banda muy fuerte entre 1011 - 1034 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces S-O del anión triflato $\{\nu_s(\text{SO}_3)\}$,^[106] que oculta por su mayor intensidad a la del ligando Cp* (1025 – 1020 m).

Tabla 3.5. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) correspondientes al grupo (CF_3SO_3).^a

| | (6) | (9) | (13) | (15) | (16) | (19) | (20) |
|---|--------------------|--------------------|--|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| $\nu_s(\text{SO}_3)$ | 1030 mf | 1031 mf | 1017 f | 1027 mf | 1034 mf | 1011 mf | 1014 mf |
| $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ | 1272 mf 1262 mf | 1276 mf 1263 mf | 1334 f 1311 f 1236 f | 1290 mf 1236 mf | 1274 mf | 1331 f 1237 mf | 1324 f 1251 m 1232 f |
| $\nu_s(\text{CF}_3)$ $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ | 1220 f 1149 mf | 1224 f 1153 f | 1207 mf 1204 mf 1182 f 1168 f | 1219 mf 1155 mf | 1218 m 1139 mf | 1199 mf 1179 mf | 1200 mf 1166 f |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Al observar con detenimiento las bandas $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ de estas especies podemos obtener información sobre la posible interacción del anión triflato con el centro metálico.^[106] Por un lado, en el complejo **16** la banda $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ se observa a 1274 cm^{-1} , valor muy similar al encontrado para el ión $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ libre. Este dato está de acuerdo con una estructura iónica sin interacción directa entre el átomo de plata y el grupo triflato. Por otro lado, la banda correspondiente a la vibración $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ en los aductos **6** y **9**, se desdobra en otras dos lo que está en consonancia con la existencia de cierta interacción covalente en estado sólido entre el ión triflato y el átomo de cobre o plata respectivamente. El complejo **15** muestra dos bandas muy definidas y separadas a 1290 y 1236 cm^{-1} , que avalan la coordinación del grupo triflato al centro metálico. Más adelante

comprobaremos como estas conclusiones basadas en los espectros de infrarrojo son coherentes con los datos obtenidos mediante difracción de rayos-X.

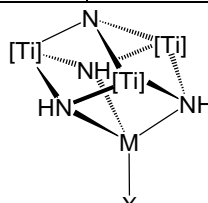
En los espectros de infrarrojo de las especies **13**, **19** y **20**, las bandas que aparecen en el rango 1334 - 1311 cm^{-1} se asignan también a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ y están situadas a números de onda más altos que el característico para el ión libre, lo que podría ser indicativo de la existencia de grupos triflatos coordinados de forma monodentada al metal correspondiente.^[106a]

Para concluir este estudio, también debemos destacar que las bandas intensas que aparecen en estos complejos en torno a 1224 y 1139 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica respectivamente del grupo CF_3 [$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ y $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$].^[106]

3.2.2. ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La tabla 3.6 recoge los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **1-9** en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente.

Tabla 3.6. Datos de RMN de los compuestos **1-9** en CDCl₃ a 20 °C.^a

| Complejo | ¹H | | ¹³C{¹H} | |
|--|--|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | $\mu_3\text{-NH}$ (sa, 3H) | C_5Me_5 (s, 45H) | C_5Me_5 | C_5Me_5 |
| [{Ti(Cp*)} ₃ (μ-NH)] ₃ (μ ₃ -N) (1) | 13.42 (13.80) ^b | 2.00 (2.01) ^b | 117.5 | 11.6 |
| [XM{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}] |  | | | |
| MX = CuCl (3) | 11.63 (11.70) ^b | 2.02 (1.87) ^b | 119.6 | 11.6 |
| CuBr (4) | 11.62 (11.68) ^b | 2.02 (1.87) ^b | 119.7 | 11.7 |
| CuI (5) | 11.61 (11.68) ^b | 2.02 (1.87) ^b | 119.7 | 11.7 |
| Cu(OSO ₂ CF ₃) (6) ^c | 11.49 | 2.03 | 120.2 | 11.6 |
| AgCl (7) | 12.34 (12.48) ^b | 2.03 (1.88) ^b | 120.1 | 11.8 |
| AgI (8) | 12.36 (12.45) ^b | 2.03 (1.88) ^b | 119.9 | 11.8 |
| Ag(OSO ₂ CF ₃) (9) ^c | 12.25 | 2.04 | 120.6 | 11.8 |

^a Desplazamiento químico (δ). ^b Datos de RMN en C₆D₆.^c RMN-¹⁹F : -77.9 ppm (**6**) y -78.1 ppm (**9**).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de estos aductos son muy sencillos. En protón presentan una señal ancha a campo bajo que asignamos a los grupos imido μ-NH y una resonancia debida a los grupos Cp* del ligando organometálico **1** coordinado. Los espectros de RMN-¹³C{¹H} muestran una señal perteneciente a los carbonos de los grupos metilo (~11.7 ppm) y otra para los carbonos *ipso* (~120 ppm) de los ligandos η⁵-C₅Me₅. Estos resultados ponen de manifiesto claramente la equivalencia en disolución de los tres grupos puente μ-NH y los tres ligandos ciclopentadienilo unidos a titanio para cada complejo. Además, en todos los casos la resonancia debida a los protones de los grupos imido aparece a campo más intenso que la correspondiente al complejo de

partida [$\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})$] (**1**).^[19,27] Este hecho lo hemos constatado en numerosos azaheterometalocubanos de titanio tanto con elementos de los grupos principales como con metales de transición y está de acuerdo con la coordinación de los tres grupos imido del ligando **1** a los elementos correspondientes incorporados.^[44,46,51] Además, la señal de los carbonos *ipso* de los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ en los complejos sintetizados se encuentra a campo más bajo que para el compuesto inicial, lo que podría estar relacionado con una cierta disminución de la densidad electrónica sobre los átomos de titanio como consecuencia de la coordinación de las unidades imido puente.

Para los derivados de oro(I), y como ya se comentó en el estudio preparativo, sólo se pudo caracterizar por RMN el aducto con AuI cuyos datos se adjuntan a pie de página[^] y se asemejan a los obtenidos para los análogos de cobre y plata (tabla 3.6).

Seguidamente en la tabla 3.7 se recogen las señales de resonancia de protón y carbono-13 obtenidas para las especies **10-14** a temperatura ambiente.

[^] Datos de RMN del complejo [$\text{IAu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$] (C_6D_6 , 20 °C, δ): ^1H : 12.15 (sa, 3H, *NH*), 1.88 (s, 45H, C_5Me_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 119.9 (C_5Me_5), 11.9 (C_5Me_5).

Tabla 3.7. Datos de RMN de los compuestos **10-14** en cloroformo- d_1 a 20 °C.^a

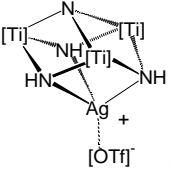
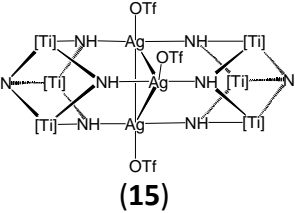
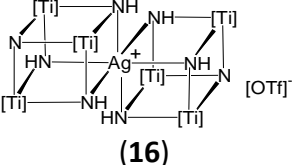
| <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-between;"> <div style="flex: 1;"> $[XCu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_4-N)CuX'\}]$ </div> <div style="flex: 1; text-align: center;"> </div> <div style="flex: 1;"> $[Ti] = TiCp^*$ </div> </div> | | | | |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------|-----------|
| Complejo | 1H | | $^{13}C\{^1H\}$ | |
| $[XCu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_4-N)CuX'\}]$ | μ_3-NH (sa, 3H) | C_5Me_5 (s, 45H) | C_5Me_5 | C_5Me_5 |
| X = X' = Cl (10) | 11.98 | 2.15 | 123.3 | 12.7 |
| Br (11) | 11.98 | 2.16 | 123.1 | 12.8 |
| I (12) | 11.97 | 2.16 | 123.1 | 12.9 |
| OSO ₂ CF ₃ (13) ^b | 11.95 | 2.17 | 124.3 | 12.6 |
| X = Cl, X' = Br (14) | 11.98 | 2.16 | 123.2 | 12.8 |

^a Desplazamiento químico (δ). ^b RMN-¹⁹F :-77.4 (**13**)

Los espectros de estos complejos son coherentes con una simetría molecular C_{3v} en disolución. Por un lado, los espectros de protón presentan una señal ancha para los grupos imido cuyo desplazamiento químico es menor que en el ligando **1** ($\delta = 13.42$) y aparece, a su vez, a campo sólo ligeramente más bajo que en los derivados **2-9**, que tienen un único metal incorporado al metaloligando. Además, los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ muestran una señal para los carbonos *ipso* del grupo Cp* ($\delta = 124.3-123.1$) a campo claramente más bajo que en los correspondientes aductos **2-9**. Este hecho concuerda con una mayor cesión de densidad electrónica del metaloligando en los complejos **10-14** respecto a los primeros ya que se coordina a dos átomos de cobre, uno a través de los nitrógenos basales y otro por el nitruro apical.

Por otra parte, debido al diferente comportamiento que presenta el ligando triaza al reaccionar con AgOTf en distintas proporciones molares, se comentarán por separado los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para las especies **9**, **15** y **16** que se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Datos de RMN de los complejos **9**, **15** y **16** en cloroformo- d_1 a 20 °C.^a

| Complejo | ^1H | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ | | ^{19}F |
|--|--|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | $\mu_3\text{-NH}$ | C_5Me_5 | C_5Me_5 | C_5Me_5 | CF_3SO_3 |
|  (9) | 12.25 (sa, 3H) | 2.04 (s, 45H) | 120.6 | 11.8 | - 78.1 |
|  (15) | 12.32 (da, $^2J(\text{H,Ag}) = 6.0$) | 2.27 (s, 90H) | 127.2 | 13.4 | - 78.2 |
|  (16) | 12.12 (sa, 6H) | 2.02 (s, 90H) | 119.9 | 12.3 | - 78.2 |

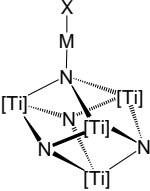
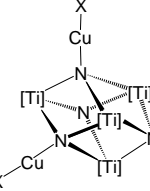
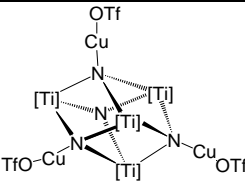
^a Desplazamiento químico (δ). Constantes de acoplamiento espín-espín (J) en Hz.

Los espectros de protón de **9** y **16** en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente muestran una señal para los ligandos Cp^* y NH lo que sugiere una estructura de alta simetría y/o la existencia de un proceso de intercambio muy rápido en disolución, como ya se ha observado para otros aductos con el ligando **1**.^[44,46,47,50,51] Las señales de protón de los grupos imido de los complejos **9** y **16** (12.25 y 12.12 ppm) están desplazadas a campo alto, respecto a las encontradas para **1** (13.42 ppm), lo que es coherente con una coordinación tridentada del azametalloligando al átomo de plata en disolución.^[44,46,51] Por otro lado, el

espectro de RMN de ^1H del complejo **15** es igualmente sencillo aunque en este caso se observa el acoplamiento de los hidrógenos de los grupos imido con plata, $^2J(\text{H,Ag}) = 6.0 \text{ Hz}$; dato que concuerda con la existencia de una situación estática de coordinación en disolución. Además, tanto las señales en protón (2.27 ppm) como en carbono-13 (127.2 ppm) de los ligandos pentametilciclopentadienilo (C_5Me_5) en este complejo **15** aparecen a campo significativamente más bajo que en los derivados **9** y **16**. Este hecho podría relacionarse con la mayor cesión de densidad electrónica del ligando trinuclear cuando se une a los tres átomos de plata en el complejo **15**.

Finalmente, la tabla 3.9 recoge los datos de RMN para los complejos **17-20** en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente. También se muestran las resonancias de las especies intermedias que pudieron identificarse claramente en disolución, aunque no fue posible aislarlas a escala preparativa.

Tabla 3.9. Datos de RMN del complejo **2** y sus derivados en cloroformo- d_1 a 20 °C.^a

| Complejo | ^1H | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ | | ^{19}F |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|-----------------------------------|
| | | | | | |
| $\{[\text{TiCp}^*]_4(\mu_3\text{-N})_4\}$ (2) | 1.98 | | 119.1 | 12.0 | |
|  | C_5Me_5 (s, 45H) | C_5Me_5 (s, 15H) | C_5Me_5 | C_5Me_5 | |
| MX = CuCl | 2.13 | 2.03 | 122.7, 121.4 | 13.0, 12.4 | |
| CuBr (17) | 2.15 | 2.03 | 122.8, 121.4 | 13.2, 12.4 | |
| CuI | 2.16 | 2.03 | 122.9, 121.4 | 13.5, 12.5 | |
| Cu(OSO ₂ CF ₃) | 2.11 | 2.03 | 123.1, 121.8 | 12.9, 12.4 | -77.4 |
| Ag(OSO ₂ CF ₃) (20) | 2.10 | 2.03 | 122.7, 121.9 | 12.9, 12.4 | -77.2 |
|  | C_5Me_5 (s, 30H) | C_5Me_5 (s, 30H) | | | |
| X = Cl (18) | 2.27 | 2.20 | 126.5, 125.3 | 14.2, 13.6 | |
| OSO ₂ CF ₃ | 2.24 | 2.18 | 127.3, 126.2 | 13.9, 13.4 | -77.3 |
|  | 2.39 (s, 15H) | 2.33 (s, 45H) | 131.5, 130.6 | 15.1, 14.4 | -77.2 |

^a Desplazamiento químico (δ).

Los espectros de resonancia de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos, nos proporcionan importante información relacionada con el número de fragmentos [MX] que se unen al azametallocubano $\{[\text{TiCp}^*]_4(\mu_3\text{-N})_4\}$ (**2**). En primer lugar, la incorporación de un fragmento [MX] al complejo de partida **2** cambia su simetría cúbica T_d a C_{3v} en los aductos

correspondientes y los espectros de protón muestran dos singletes en proporción 3:1 para los grupos Cp*. Además, en los espectros de carbono-13 observamos dos señales para los carbonos *ipso* de los ligandos Cp* cuyo valor de desplazamiento químico es mayor que en el complejo **2** (119.1 ppm) como consecuencia de la cesión de densidad electrónica del metaloligando a la unidad [MX] correspondiente.

Si incorporamos un segundo fragmento [CuX] (X= Cl, OTf) la simetría de los aductos que se obtienen disminuye (C_s) y los espectros de protón muestran dos señales de la misma intensidad debidas a dos grupos Cp* cada una. Además, como en los casos anteriores, los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ registran las resonancias de los carbonos del ligando C_5Me_5 a campo claramente más bajo que en el metalocubano **2**.

El compuesto **19** contiene tres unidades [CuX], su espectro de protón revela dos singletes para los Cp* en proporción 1:3 y por tanto volvemos a tener una simetría C_{3v} en disolución. También en este complejo las resonancias correspondientes a los carbonos *ipso* de los Cp* aparecen a campo más débil, puesto que aumenta el número de fragmentos [CuX] incorporados y en este sentido se incrementa la cesión de densidad electrónica por parte del azametalocubano **2**.

Como ya comentamos en el estudio preparativo, los aductos intermedios $[\{TiCp^*\}_4(\mu_3-N)_3\{(\mu_4-N)CuOSO_2CF_3\}]$ y $[\{TiCp^*\}_4(\mu_3-N)_2\{(\mu_4-N)CuOSO_2CF_3\}_2]$ no se pudieron aislar puros, pero sí se identificaron fácilmente mediante resonancia magnética nuclear en cloroformo- d_1 al añadir las cantidades estequiométricas del reactivo de cobre (figura 3.3).

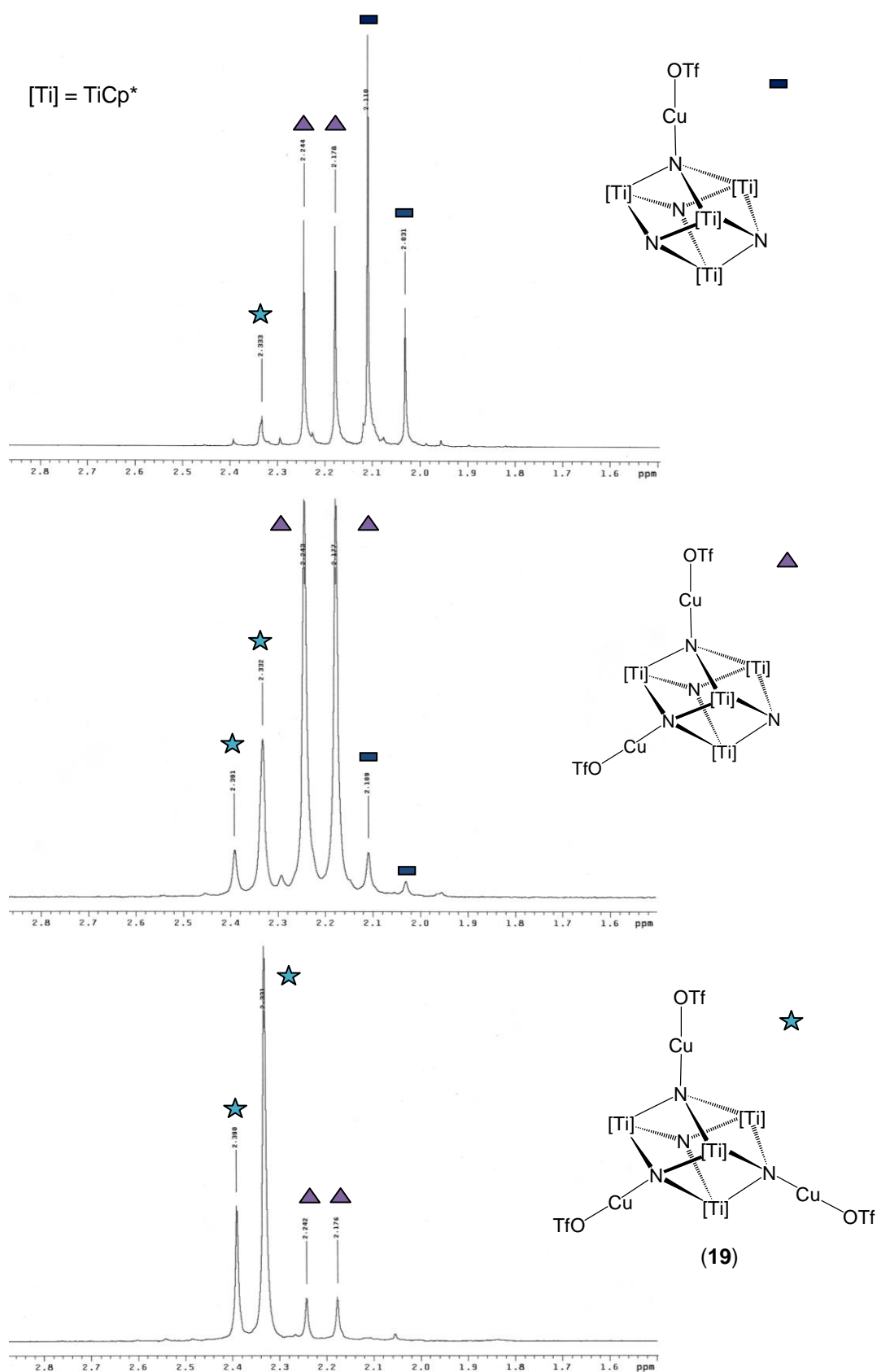


Figura 3.3. Espectros de RMN- ^1H de la reacción de **2** con CuOTf en CDCl_3 .

Para finalizar, los espectros de RMN- ^{19}F en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente de los complejos **6**, **9**, **13**, **15**, **16**, **19** y **20** nos muestran un singlete que aparece en un rango muy estrecho: entre -77.2 y -78.2 ppm. Dichos valores son similares a los encontrados en la bibliografía para otros complejos que contienen trifluorometanosulfonato, bien como ligando o como anión situado fuera de la esfera de coordinación.^[107]

3.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de la estructura cristalina de los complejos **7**, **11-13**, **15-19** se realizó mediante difracción de rayos-X.

Todas las especies que se comentan en este apartado excepto **16**, se aislaron como monocristales después de enfriar a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ disoluciones concentradas en tolueno. Por otro lado, el complejo **16** se obtuvo a partir de la difusión lenta de hexano sobre la disolución concentrada del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente.

3.2.3.A. Estudio de $[\text{ClAg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**7**)

La figura 3.4 muestra la estructura del complejo **7**, que cristalizó con dos moléculas de tolueno. Está constituida por un núcleo central $[\text{AgTi}_3\text{N}_4]$ con una geometría de cubo alargado por el vértice que ocupa el átomo de plata. La presencia de esta unidad pone de manifiesto la actuación del metaloligando **1** como tridentado para coordinarse a un centro metálico. El *core* inorgánico se encuentra rodeado por tres grupos Cp^* y un átomo de cloro. Además, si tomamos el centroide Cp^*_c para los anillos pentametilciclopentadienilo, el entorno geométrico que presentan los

átomos de titanio es de taburete de piano de tres patas. La tabla 3.10 recoge una selección de las distancias y los ángulos más significativos del aducto **7**.

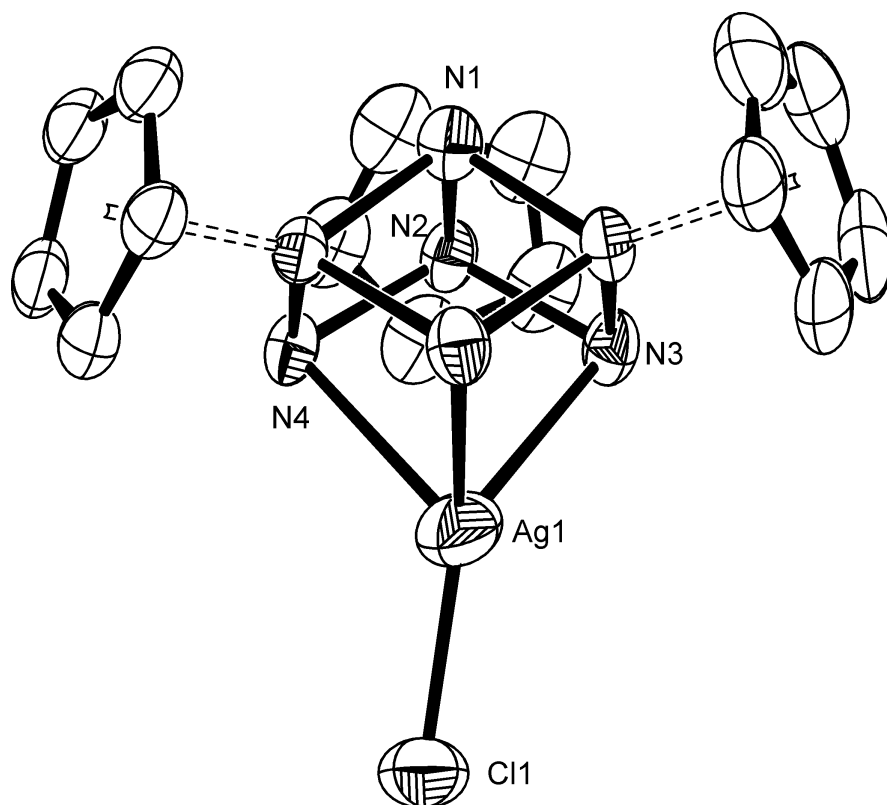


Figura 3.4. Estructura cristalina del complejo **7**. Se han omitido los grupos metilo de los ligandos Cp* para simplificar el dibujo.

En la introducción general hemos descrito aquellos aspectos relevantes de la estructura del ligando **1** y destacamos su disposición preorganizada a la que sólo le falta un vértice para convertirse en una estructura tipo cubo. En la estructura del aducto **7**, dicho vértice se encuentra ocupado por un átomo de plata que muestra un entorno de tetraedro distorsionado. Las distancias de enlace Ag-Cl y Ag-N son similares a las publicadas para otros compuestos como [Ag([9]aneN₂S)Cl] (Figura 3.5).^[108] Sin embargo, el complejo **7** presenta distancias plata-nitrógeno [2.563(6), 2.387(6) y 2.507(6) Å] mayores que las determinadas

para otros ejemplos con aminas descritos en la bibliografía.^[109] Estos datos podrían sugerir que el ligando preorganizado se coordina débilmente al metal, lo cual estaría posiblemente relacionado con que las distorsiones en las distancias y ángulos de enlace en dicho ligando son pequeñas cuando se comparan con el complejo de partida **1**.^[19]

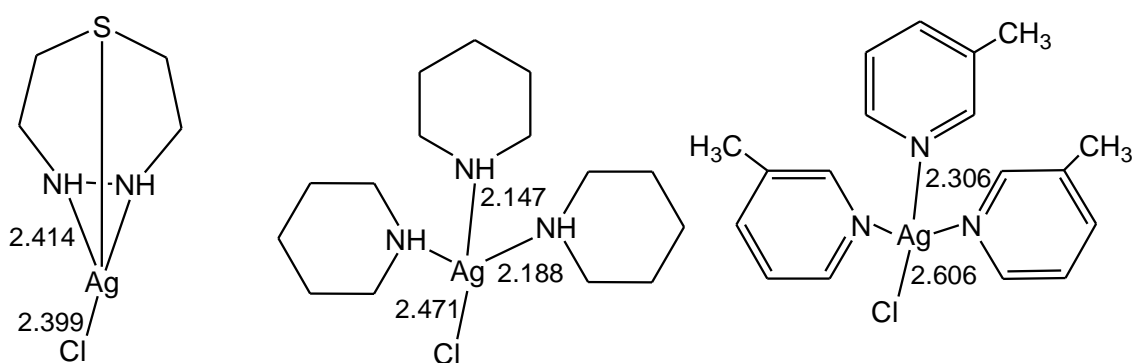


Figura 3.5. Representación de la estructura y distancias (Å) más importantes para [Ag([9]aneN₂S)Cl] y otros compuestos con aminas coordinadas a AgCl.

Tabla 3.10. Parámetros estructurales del complejo **7**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|----------|-----------|
| Ag-N2 | 2.563(6) | Ag-N4 | 2.507(6) |
| Ag-N3 | 2.387(6) | Ag-Cl | 2.358(2) |
| N1-Ti | 1.93(2)* | N-Ti | 1.96(2)* |
| Ti...Ag | 3.10(7)* | Ti...Ti | 2.846(2)* |
| N2-Ag-N3 | 78.2(2) | N2-Ag-Cl | 121.4(2) |
| N2-Ag-N4 | 75.7(2) | N3-Ag-Cl | 141.0(2) |
| N3-Ag-N4 | 79.0(2) | N4-Ag-Cl | 135.6(2) |
| Ti-N-Ti | 93.4(6)* | Ti-N1-Ti | 94.7(6)* |
| N-Ti-N | 105.7(7)* | N-Ti-N1 | 85.7(6)* |
| Ti-Ti-Ti | 60.0(1)* | Ti-N-Ag | 89(2)* |

*Valores medios.

Por otro lado, comentar también que los ángulos N-Ag-Cl no son iguales [121.4(2), 141.0(2) y 135.6(2)°], lo que pone de manifiesto una pequeña inclinación del enlace Ag-Cl respecto al eje molecular que pasa por el nitruro apical y el átomo de plata.

En la figura 3.6, se presentan los parámetros estructurales del esqueleto inorgánico del complejo **7** caracterizado mediante difracción de rayos-X, respecto al metaloligando **1**. Como puede observarse, la disposición de silla del sistema hexagonal [Ti₃(μ-NH)₃] se mantiene en el ligando. Las distancias Ti-N se encuentran en torno a 1.96 Å de media, ligeramente mayores que en el complejo **1** (1.92 Å), lo que es coherente con la cesión de densidad electrónica del metaloligando al centro metálico incorporado. Además, los ángulos N_{imido}-Ti-N_{imido} (media: 105.7°) son tan sólo 2° más cerrados que los que presenta **1** y en los ángulos Ti-N_{imido}-Ti (media: 93.4°) apenas existe diferencia.

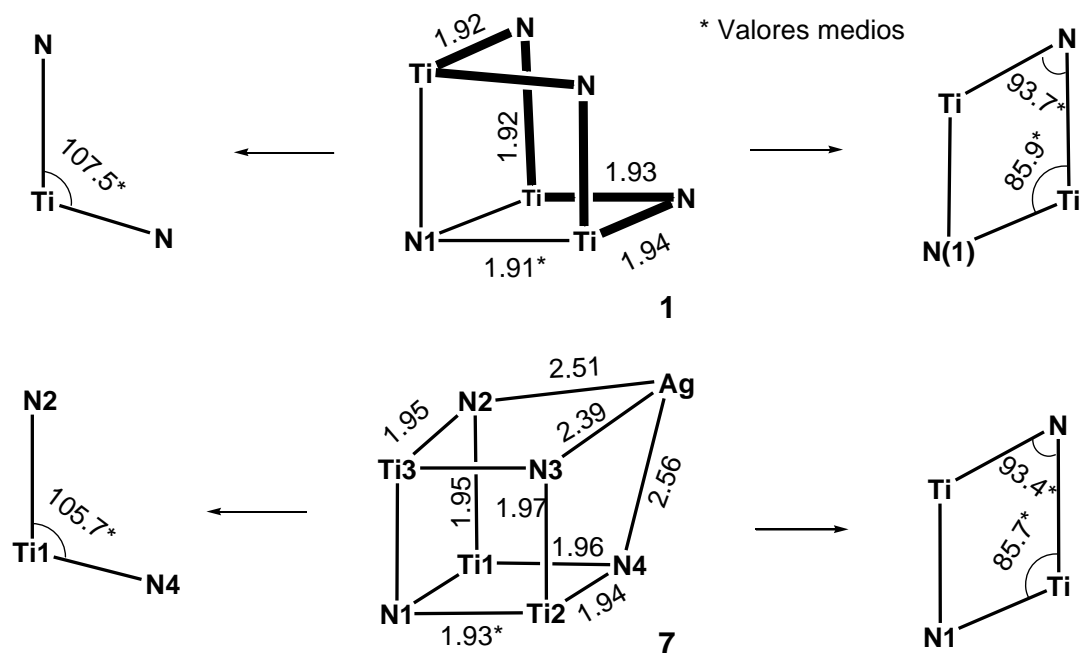


Figura 3.6. Esquemas estructurales de los complejos **1** y **7** con distancias (Å) y ángulos (°). Los ligandos Cp* y el átomo de Cl se han eliminado para simplificar los dibujos.

La escasa variación de los parámetros estructurales en el ligando de partida al coordinarse de forma tridentada a elementos de transición y de los grupos principales se debe fundamentalmente a la presencia en la estructura del grupo nitruro ($\mu_3\text{-N}$), que “preorganiza” el sistema al encontrarse enlazado a tres átomos de titanio. De hecho, como iremos viendo a lo largo de la presente Memoria, esta misma situación se producirá en la mayoría de las estructuras analizadas mediante difracción de rayos-X.

3.2.3.B. Estudio de $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuX}}]$ (**11-13**)

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran las estructuras cristalinas de los aductos $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuX}}]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**11**), I (**12**), OTf (**13**)] y en la tabla 3.11 se ha realizado una selección de las distancias y ángulos más significativos. Los complejos **11** y **12** cristalizan con una y tres moléculas de tolueno respectivamente, mientras que los cristales del aducto **13** no contienen moléculas de disolvente.

Las tres estructuras de estos aductos están constituidas también por un núcleo inorgánico tipo cubo $[\text{CuTi}_3\text{N}_4]$ donde el átomo de cobre está unido a tres grupos imido y a un átomo de halógeno terminal o uno de oxígeno de un ligando trifluorometanosulfonato. La geometría de coordinación de ese átomo de cobre se describe como tetraédrica distorsionada con ángulos N-Cu2-N en el rango $91.1(2) - 94.3(3)^\circ$ y N-Cu2-Br/I/O2 de $111.2(1) - 131.4(1)^\circ$. Las distancias de enlace Cu2-N, $2.082(6)$ a $2.158(3)$ Å, son similares o ligeramente superiores a las publicadas para otros derivados análogos con triazaligandos orgánicos unidos a cobre.^[69,82,84,87,110]

Tabla 3.11. Parámetros estructurales de los complejos **11-13**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|----------|----------|----------|
| | 11 | 12 | 13 |
| Cu1-Br/I/O1 | 2.235(1) | 2.401(2) | 1.90(3) |
| Cu1-N1 | 1.849(3) | 1.841(5) | 1.797(6) |
| Ti1-N1 | 1.948(3) | 1.987(5) | 1.990(7) |
| Ti2-N1 | 2.002(3) | 1.994(5) | 2.007(7) |
| Ti3-N1 | 2.009(3) | 1.969(5) | 2.005(7) |
| Cu2-Br/I/O2 | 2.334(1) | 2.498(1) | 1.989(6) |
| Cu2-N12 | 2.095(4) | 2.140(5) | 2.123(6) |
| Cu2-N13 | 2.113(3) | 2.109(5) | 2.109(7) |
| Cu2-N23 | 2.158(3) | 2.123(5) | 2.082(6) |
| Ti1...Ti2 | 2.871(2) | 2.896(2) | 2.895(2) |
| Ti1...Ti3 | 2.895(2) | 2.887(2) | 2.894(2) |
| Ti2...Ti3 | 2.913(2) | 2.880(2) | 2.904(2) |
| N1-Cu1- Br/I/O1 | 178.3(2) | 178.5(2) | 166.5(2) |
| Cu1-N1-Ti1 | 148.1(2) | 112.6(3) | 131.0(3) |
| Cu1-N1-Ti2 | 111.1(2) | 114.9(2) | 115.9(4) |
| Cu1-N1-Ti3 | 104.5(2) | 138.9(3) | 122.3(3) |
| N12-Cu2-N13 | 92.2(2) | 91.1(2) | 93.9(3) |
| N12-Cu2-N23 | 91.4(2) | 91.9(2) | 93.3(3) |
| N13-Cu2-N23 | 91.4(2) | 92.0(2) | 94.3(3) |
| N12-Cu2-Br/I/O2 | 131.4(1) | 115.2(2) | 119.3(3) |
| N13-Cu2-Br/I/O2 | 127.7(2) | 128.3(2) | 124.9(3) |
| N23-Cu2-Br/I/O2 | 111.2(2) | 127.9(2) | 123.1(3) |

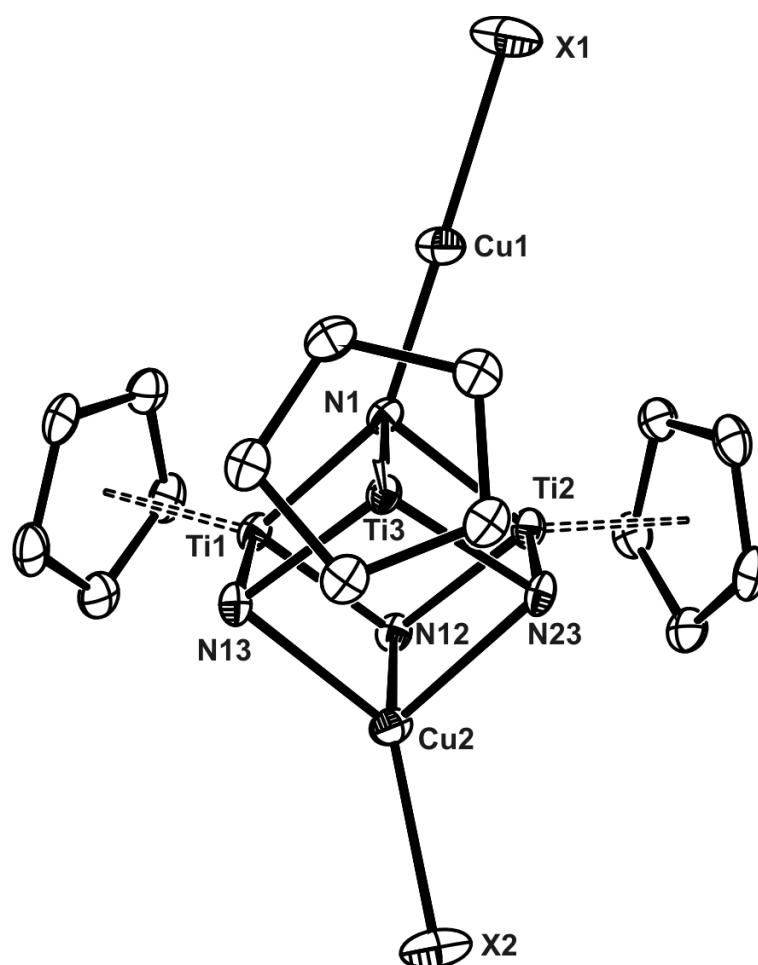


Figura 3.7. Estructura molecular de los complejos **11** (X = Br) y **12** (X = I). Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

Si nos fijamos en el nitrógeno apical N1, veremos que se encuentra enlazado a tres átomos de titanio y uno de cobre. Las distancias de enlace Ti-N1 [media 1.99(2) Å] son muy similares a la estimada para el enlace sencillo Ti-N (1.981 Å)^[111], y mayores que las encontradas en el ligando preorganizado **1** libre (1.91 Å)^[19], en el complejo **2** (1.94 Å)^[29] y en derivados azametallocubanos de titanio con otros metales.^[40-52] Este pequeño incremento de las distancias de enlace Ti-N puede relacionarse con la cesión de densidad electrónica que se produce por la coordinación del ligando nitrógeno a un ácido de Lewis, como también ocurre en

complejos con ligandos nitruro terminal.^[8,10] Sin embargo, las distancias Ti-N1 en los derivados **11-13** son más cortas que las encontradas con el ligando alquinilimido $\mu_3\text{-NCCSiMe}_3$ (2.074 Å) en el complejo $[(\text{Me}_3\text{SiCC})\text{Zn}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NCCSiMe}_3)\}]$,^[55] donde existe una clara disminución del orden de enlace Ti-($\mu_3\text{-N}$). Además, y quizás debido al aumento de las longitudes de enlace Ti-N1, las distancias Ti...Ti (2.871(2) - 2.913(2) Å) en los aductos **11-13** son más largas que aquellas determinadas en el complejo de partida **1** (2.80 Å) y en el compuesto de zinc que acabamos de señalar (2.795 Å), cuyo estudio teórico (DFT) pone de manifiesto la existencia de interacciones metal-metal en el sistema trinuclear Ti_3 .

Por otro lado, el fragmento $\{(\mu_4\text{-N})(\text{CuX})\}$ de las estructuras muestra un entorno casi lineal para Cu1, con ángulos N1-Cu1-Br1 178.3(2)°, N1-Cu1-I1 178.5(2)° y N1-Cu1-O1 166.5(2)°. El átomo de cobre dicoordinado presenta distancias de enlace Cu1-Br/I/O aproximadamente 0.1 Å menores que las encontradas para el Cu2 tetracoordinado. Además, Cu1 exhibe distancias Cu1-N1 [1.797(6) - 1.841(5) Å] típicas de complejos de cobre con esta geometría.^[112]

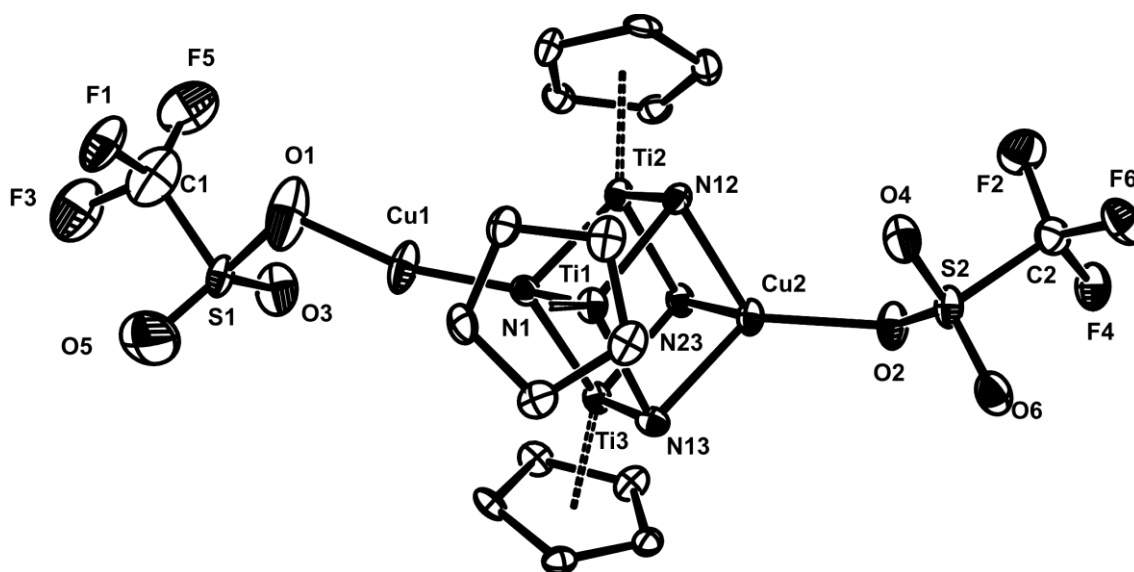


Figura 3.8. Vista simplificada de la estructura cristalina del complejo **13**.

Si nos fijamos en los ángulos de enlace Cu1-N1-Ti, podemos observar que son distintos, y esta diferencia es más pronunciada en el caso del complejo $[\text{BrCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$ (**11**) [104.5(2), 111.1(2) y 148.9(2)°], lo que pone de manifiesto una clara inclinación del fragmento CuBr respecto al eje molecular que atraviesa el ligando nitruro y el átomo de cobre incorporado a los ligandos imido basales. Con objeto de estudiar esta anomalía y comprender el motivo por el que ese fragmento está inclinado en estado sólido, aspecto que no se observa en disolución donde la molécula es simétrica (C_{3v}), nos pusimos en contacto con el Prof. J.-M. Poblet y el Dr. J. J. Carbó que realizaron el estudio teórico mediante la metodología DFT. En los cálculos realizados, los ligandos Cp* fueron sustituidos por Cp y se utilizó el complejo modelo **11'** $[\text{BrCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$. En la tabla 3.12 se muestran los valores experimentales de los parámetros estructurales más significativos de la especie **11**, obtenidos mediante difracción de rayos-X, junto con los datos

calculados para el modelo **11'** suponiendo una simetría C_{3v} y C_s (Figura 3.9).

Tabla 3.12. Parámetros estructurales del complejo **11** y de los modelos **11'**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|-----------------------------|--------------------------------|
| | 11 | DFT 11' (C_s) | DFT 11' (C_{3v}) |
| Cu1-Br1 | 2.235(1) | 2.287 | 2.289 |
| Cu1-N1 | 1.849(3) | 1.851 | 1.830 |
| Ti1-N1 | 1.948(3) | 1.963 | 1.979 |
| Ti2-N1 | 2.002(3) | 1.996 | 1.979 |
| Ti3-N1 | 2.009(3) | 1.996 | 1.979 |
| Cu2-Br2 | 2.334(1) | 2.376 | 2.358 |
| Cu2-N12 | 2.095(4) | 2.170 | 2.168 |
| Cu2-N13 | 2.113(3) | 2.170 | 2.168 |
| Cu2-N23 | 2.158(3) | 2.161 | 2.168 |
| Ti1...Ti2 | 2.871 (2) | 2.895 | 2.898 |
| Ti1...Ti3 | 2.895(2) | 2.895 | 2.898 |
| Ti2...Ti3 | 2.913(2) | 2.906 | 2.898 |
| N1-Cu1-Br1 | 178.3(2) | 176.9 | 180.0 |
| Cu1-N1-Ti1 | 148.1(2) | 150.4 | 122.3 |
| Cu1-N1-Ti2 | 111.1(2) | 106.0 | 122.3 |
| Cu1-N1-Ti3 | 104.5(2) | 106.0 | 122.3 |
| N12-Cu2-N13 | 92.2(2) | 90.0 | 89.8 |
| N12-Cu2-N23 | 91.4(2) | 89.6 | 89.8 |
| N13-Cu2-N23 | 91.4(2) | 89.6 | 89.8 |
| N12-Cu2-Br2 | 131.4(1) | 129.8 | 125.4 |
| N13-Cu2-Br2 | 127.7(2) | 123.0 | 125.4 |
| N23-Cu2-Br2 | 111.2(1) | 123.0 | 125.4 |

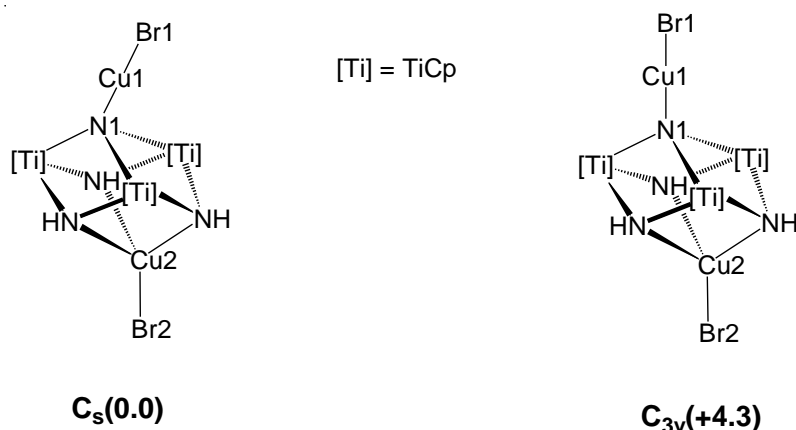


Figura 3.9. Geometrías calculadas y energía relativa ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para el complejo modelo $[\text{BrCu}\{\{\mu_3\text{-NH}\}_3\text{Ti}_3\text{Cp}_3(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$ **11'**.

Como podemos observar, los parámetros geométricos calculados para **11'** con simetría C_s concuerdan bastante bien con los datos cristalográficos del complejo **11**, y reproducen también la inclinación del CuBr apical. Además, y dado que en el compuesto modelo **11'** se han utilizado ligandos ciclopentadienilo, parece lógico pensar que la desviación observada en el enlace N1-Cu1 tiene un origen electrónico y no estérico. Por otro lado, los cálculos teóricos indican que la forma simétrica C_{3v} es energéticamente menos favorable que la disposición con simetría C_s , aunque la diferencia energética entre ambas es de tan solo $4.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta pequeña diferencia energética entre las dos estructuras permite el movimiento de inclinación del derivado de cobre y es coherente con un comportamiento dinámico en disolución, lo que explicaría la equivalencia de los ligandos Cp^* y NH, observada mediante espectroscopía de RMN en los complejos **11-13**.

Finalmente, como veremos con detalle más adelante en el apartado correspondiente al estudio teórico, esta distorsión del fragmento inorgánico respecto al eje axial del ligando **1** puede relacionarse con la

existencia de repulsiones entre orbitales moleculares ocupados del centro metálico y del nitruro apical.

3.2.3.C. Estudio de $[(CF_3SO_2O)_3Ag_3\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**15**)

La figura 3.10 muestra la estructura cristalina del complejo **15**, que consiste en un clúster de plata encapsulado entre dos metaloligandos **1**. Los átomos de plata forman un triángulo equilátero con una distancia media entre ellos de 2.978(3) Å. Sobre cada cara del triángulo se sitúa una molécula del compuesto **1** unida al clúster a través de los grupos imido. Así, la esfera de coordinación de cada átomo de plata queda constituida por dos grupos NH, un oxígeno de un triflato y los otros dos átomos de plata.

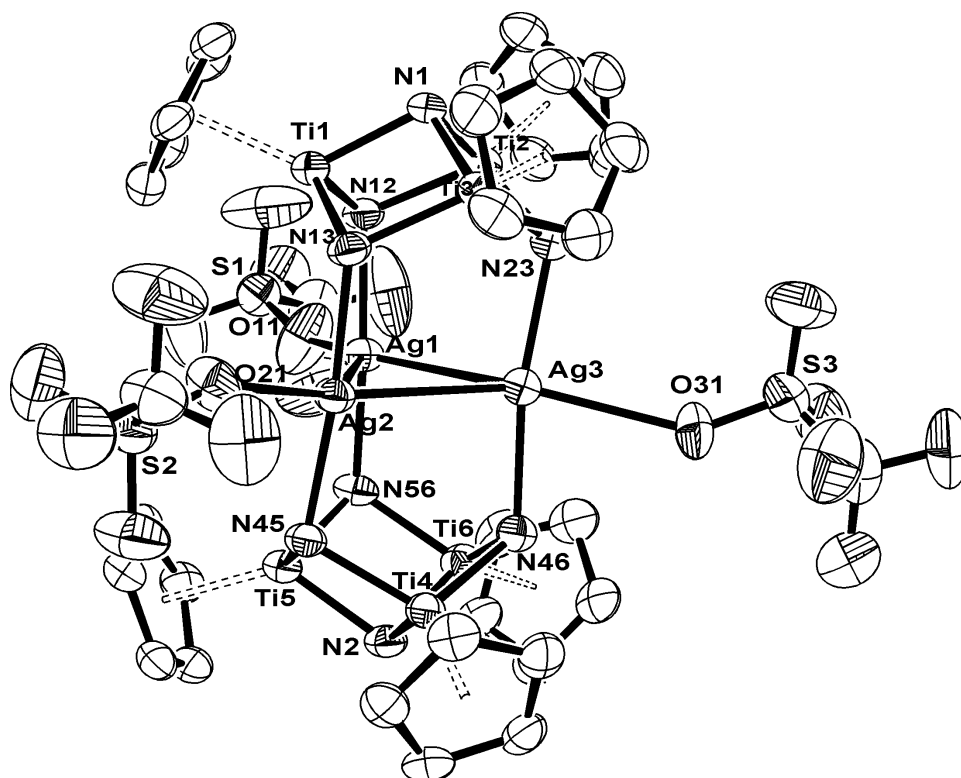


Figura 3.10. Estructura cristalina del complejo **15**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

Por lo tanto, el entorno geométrico en cada plata es de bipirámide trigonal distorsionada; con los átomos de nitrógeno en posición axial [ángulos N-Ag-N 170.7(3)°] y los de plata y oxígeno en ecuatorial [suma de ángulos = 357(1)°]. Los parámetros estructurales más significativos de **15** se recogen en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Parámetros estructurales del complejo **15**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°)* | | | |
|--|----------|--|----------|
| Ag-Ag | 2.978(3) | Ti-N _{basal} | 2.009(7) |
| Ag-N | 2.175(7) | Ti-N _{apical} | 1.922(4) |
| Ag-O | 2.66(3) | Ti...Ti | 2.879(5) |
| Ag-Ag-Ag | 60.0(1) | Ti-N _{basal} -Ti | 91.5(3) |
| Ag-Ag-O | 149(1) | Ti-N _{apical} -Ti | 96.9(2) |
| N-Ag-N | 170.7(3) | N _{basal} -Ti-N _{basal} | 110.0(7) |
| N-Ag-Ag | 94(4) | N _{basal} -Ti-N _{apical} | 85.4(2) |
| N-Ag-O | 85(7) | Ti-Ti-Ti | 60.0(1) |

*Valores medios.

La distancia media de enlace Ag-N [2.175(7) Å] calculada en este complejo es mucho menor que en el aducto **7** [2.387(6) - 2.563(6) Å] donde los tres grupos imido se coordinan al mismo centro metálico de manera tridentada; así, en el complejo **15** existe una mayor cesión de densidad electrónica por parte de los ligandos imido a los tres átomos de plata si lo comparamos con el aducto **7**, lo que provoca la disminución de las distancias de enlace. Sin embargo, estas distancias se hallan en el rango encontrado en la bibliografía para plata dicoordinada (2.11 Å) y hexacoordinada (2.27 Å) en complejos trinucleares de este metal (modo de enlace $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$) con otros ligandos de nitrógeno (figura

3.11).^[81,106e,113] Por otra parte, la distancia media Ag-O [2.66(3) Å] es más pequeña que la suma de radios de van der Waals (3.20 Å)^[114] y supone la coordinación del ligando triflato,^[115] lo que concuerda con los datos de espectrofotometría infrarroja que ya comentamos en el apartado correspondiente (pág. 67).

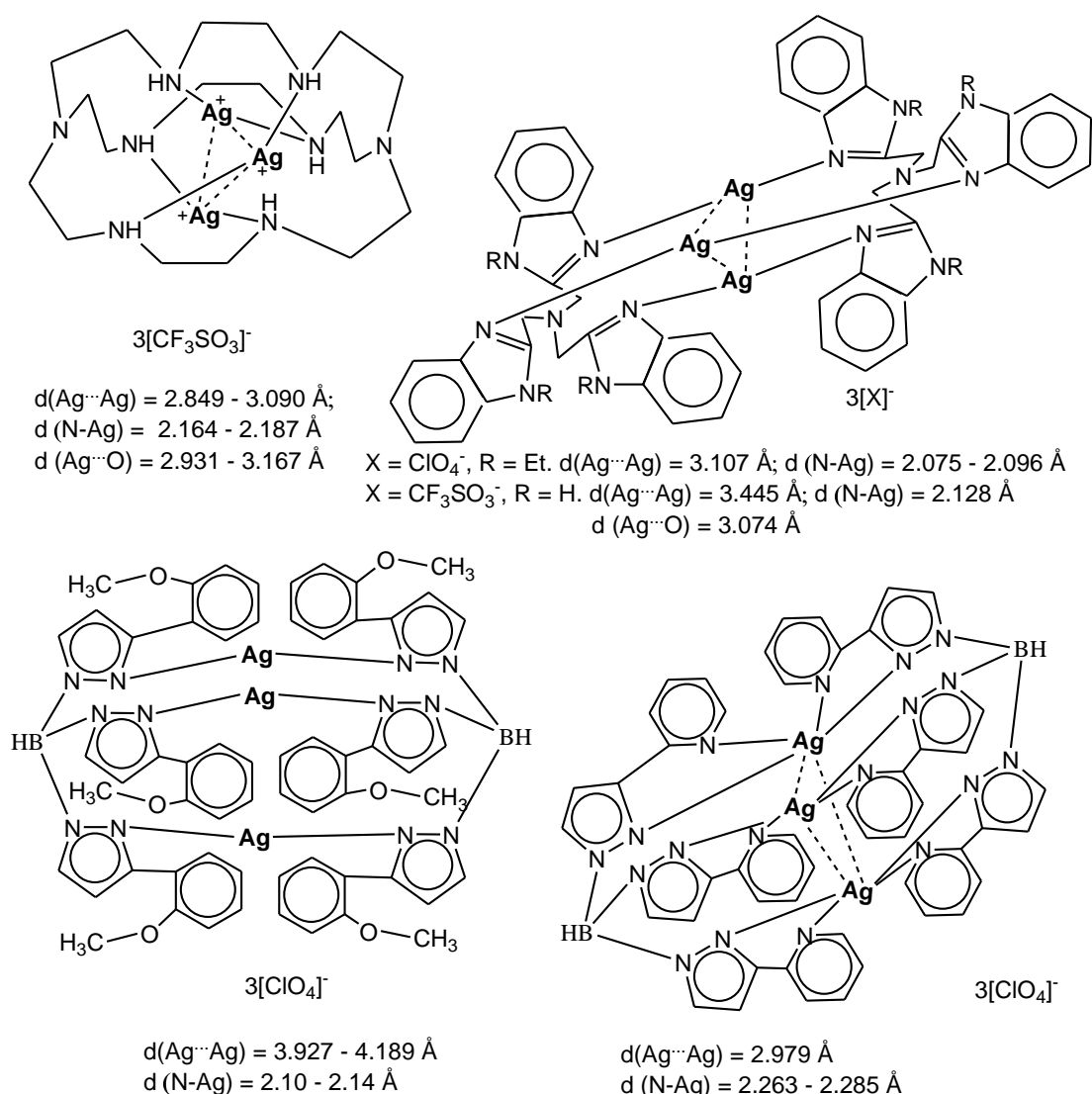


Figura 3.11. Representación de las estructuras y distancias de enlace (Å) más importantes para otros derivados trinucleares de plata con cierta similitud al complejo 15.

Por otro lado cabe destacar que el valor de la distancia Ag-Ag [2.978(3) Å] es mayor que el encontrado en plata metálica (2.89 Å) pero claramente menor que la suma de los radios de van der Waals de los centros metálicos (3.44 Å)^[116] y como se ha descrito ampliamente en la bibliografía, puede considerarse una interacción de enlace.^[113] Sin embargo, también podría pensarse que esta distancia entre los átomos de plata es consecuencia de la rigidez estructural que imponen los metaloligandos. No obstante, hay un dato que apoya la existencia de esta interacción metálica en nuestro complejo. Así, el ángulo medio N-Ag-N de 170.7(3)° se aparta de la linealidad y permite el acercamiento entre los átomos de plata para dar un triángulo [Ag1, Ag2, Ag3; distancia media 2.978(3) Å] que queda ocluido entre los que forman los átomos de nitrógeno de cada metaloligando [N12, N13, N23 y N45, N46, N56; distancia media 3.29(2) Å].

Por último, podemos destacar que los azaligandos coordinados a los tres átomos de plata muestran un ligero alargamiento de las distancias Ti-N_{imido} y Ti...Ti [2.009(7) y 2.879(5) Å respectivamente] respecto a las del ligando libre (1.924 y 2.801 Å), mientras que el resto de distancias y ángulos no varían significativamente.

3.2.3.D. Estudio de [Ag{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}₂][CF₃SO₃] (16)

A continuación se describe la estructura en estado sólido del complejo **16**, que confirma su constitución iónica. La tabla 3.14 recoge los valores medios de las distancias y ángulos más significativos para este compuesto. Por otra parte, en la figura 3.12 se puede observar la estructura cristalina de la parte catiónica de dicho complejo.

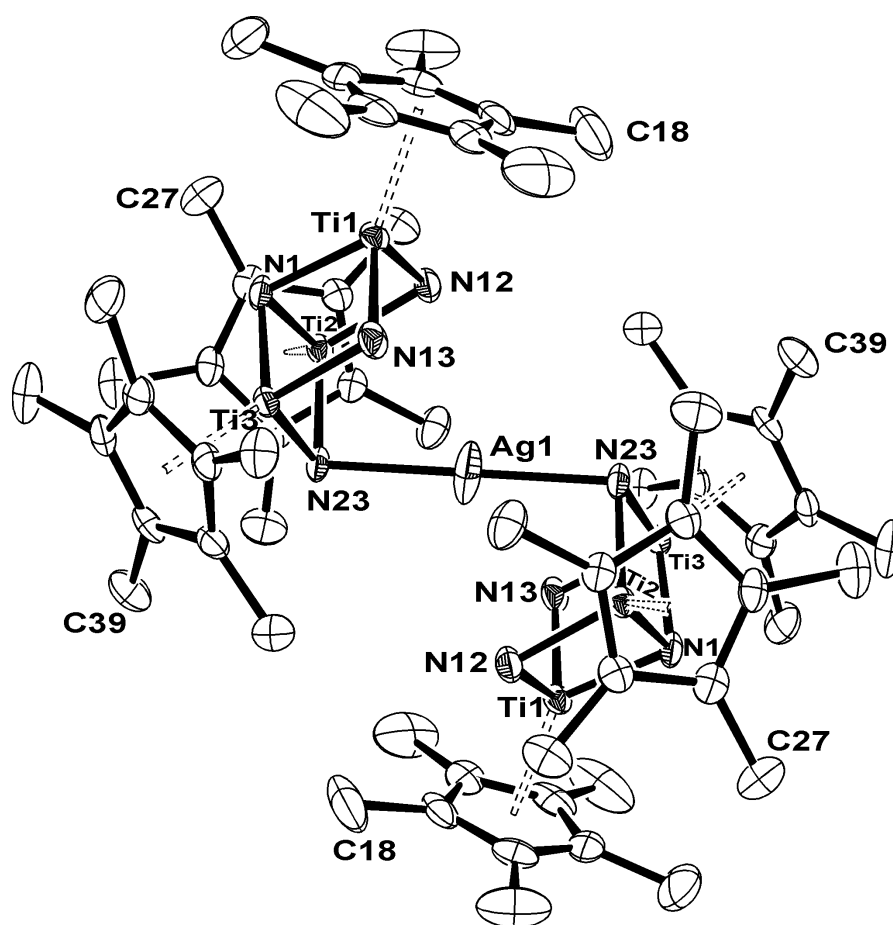


Figura 3.12. Estructura del fragmento catiónico en el complejo **16**.

El fragmento catiónico del complejo **16** presenta un centro de inversión sobre el átomo de plata. El entorno geométrico de éste es lineal con distancias de enlace Ag-N23 [2.205(4) Å], valor no muy distinto al que se ha descrito en el clúster trinuclear **15** para los centros metálicos también dicoordinados y considerablemente más corta que las otras dos distancias Ag-N12 [2.900(4) Å] y Ag-N13 [3.240(4) Å] del complejo **16**; pero en cualquier caso, todas ellas menores que la suma de los radios de van der Waals (3.30 Å).^[114] Por otro lado, los ligandos pentametilciclopentadienilo se disponen, en posiciones alternadas para evitar posibles repulsiones estéricas entre ellos.

Esta estructura iónica del complejo **16** concuerda con lo observado en su espectro de infrarrojo en estado sólido, donde comentamos la existencia de una banda para el grupo triflato [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ a 1274 cm^{-1}], muy similar a la encontrada para el ión $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ libre. Sin embargo, y a diferencia de lo descrito en estado sólido, este complejo exhibe una simetría C_{3v} en disolución (pág. 72) que resulta de un comportamiento dinámico muy común en la química de coordinación del metaloligando **1**.^[44,46,47,50,51]

Tabla 3.14. Parámetros estructurales del complejo **16**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|--|-----------|---|-----------|
| Ag1-N23 | 2.205(4) | Ti-N _{basal} | 1.93(1) |
| Ag1-N13 | 3.240(4) | Ti-N _{apical} | 1.96(2) |
| Ag1-N12 | 2.900(4) | Ag...Ti2 | 3.102(1) |
| Ag...Ti1 | 3.784(1) | Ag...Ti3 | 3.377(1) |
| Ti...Ti | 2.848(5)* | | |
| N23-Ag-N23' | 180.0 | Ti-N _{basal} -Ti | 93(1)* |
| Ti-N _{apical} -Ti | 94.9(5)* | N _{basal} -Ti-N _{basal} | 106.6(9)* |
| N _{basal} -Ti-N _{apical} | 85.6(5)* | Ti-Ti-Ti | 60.0(2)* |

*Valores medios.

Finalmente debemos señalar que los parámetros relativos al ligando trinuclear en este complejo no difieren mucho de los correspondientes al ligando de partida **1**.

3.2.3.E. Estudio de los complejos 17-19.

Los complejos $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$ (**17**) y $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_2\{(\mu_4\text{-N})\text{CuCl}\}_2]$ (**18**) cristalizan con dos moléculas independientes por

unidad asimétrica. Además, los cristales contienen una molécula de tolueno por unidad independiente de aducto. Los datos de difracción para el complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})\{(\mu_4\text{-N})\text{CuOSO}_2\text{CF}_3\}_3]$ (**19**) revelan la existencia de dos moléculas de tolueno por cada unidad de aducto en la red cristalina. Las estructuras moleculares de estas especies se muestran en las figuras 3.13-3.15 y están formadas por un cubo casi perfecto $[\text{Ti}_4\text{N}_4]$, con todos los ángulos Ti-N-Ti y N-Ti-N cercanos a 90° , de manera similar al complejo de partida **2**.^[29] Cada átomo de titanio se encuentra unido a un grupo Cp^* y a tres ligandos nitruro ($\mu_3\text{-N}$). En la tabla 3.15 se recoge una selección de distancias y ángulos para los complejos **17-19**.

Tabla 3.15. Parámetros estructurales de los complejos **17-19**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$)* | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|
| | 17 | 18 | 19 |
| Cu-Br/Cl/O | 2.250(5) | 2.128(3) | 1.890(4) |
| Cu-N(μ_4) | 1.840(18) | 1.849(6) | 1.836(8) |
| Ti-N(μ_4) | 2.007(11) | 2.003(11) | 2.009(11) |
| Ti-N(μ_3) | 1.953(13) | 1.951(14) | 1.951(10) |
| Ti...Ti | 2.816(2)- | 2.830(2)- | 2.865(2)- |
| | 2.875(2) | 2.902(2) | 2.934(2) |
| N-Cu-Br/Cl/O | 178.5(8) | 179.1(6) | 175.2(5) |
| Cu-N-Ti | 118.5(2)- | 115.7(3)- | 111.3(2)- |
| | 131.5(3) | 137.4(3) | 142.0(2) |
| Ti- N(μ_4)-Ti | 90.8(1) | 91.7(9) | 92.5(11) |
| Ti- N(μ_3)-Ti | 93.1(11) | 93.8(10) | 94.72(12) |
| N-Ti-N | 87.4(4) | 87.2(5) | 86.9(3) |

*Valores medios.

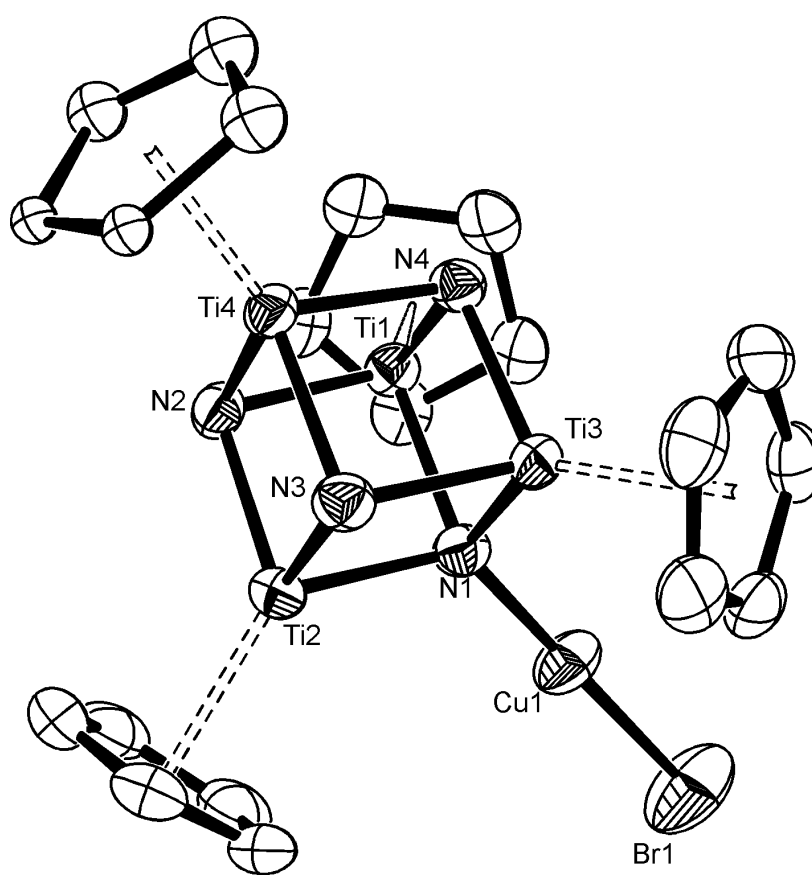


Figura 3.13. Vista simplificada de la estructura molecular del complejo **17**.

El fragmento $\{\text{Ti}_3(\mu_4\text{-N})\text{CuX}\}$ en estos complejos es análogo al descrito en las estructuras cristalinas de los derivados **11-13** y también ponen de manifiesto una cierta desviación respecto al eje molecular que pasa por el ligando nitruro y el átomo de titanio situado en el vértice opuesto del cubo Ti_4N_4 . Dicha desviación es más evidente en el compuesto **19**, puesto que los ángulos de enlace Cu-N-Ti difieren considerablemente [$111.3(2)$ y $142.0(2)^\circ$].

Por otro lado, los átomos de cobre presentan una geometría lineal con ángulos N-Cu-Br/Cl/O de $178.5(8)^\circ$, $179.1(6)^\circ$ y $175.2(5)^\circ$ y distancias de enlace Cu-Br/Cl/O y Cu-N muy cortas, típicas de complejos de cobre(I) dicoordinado.^[112]

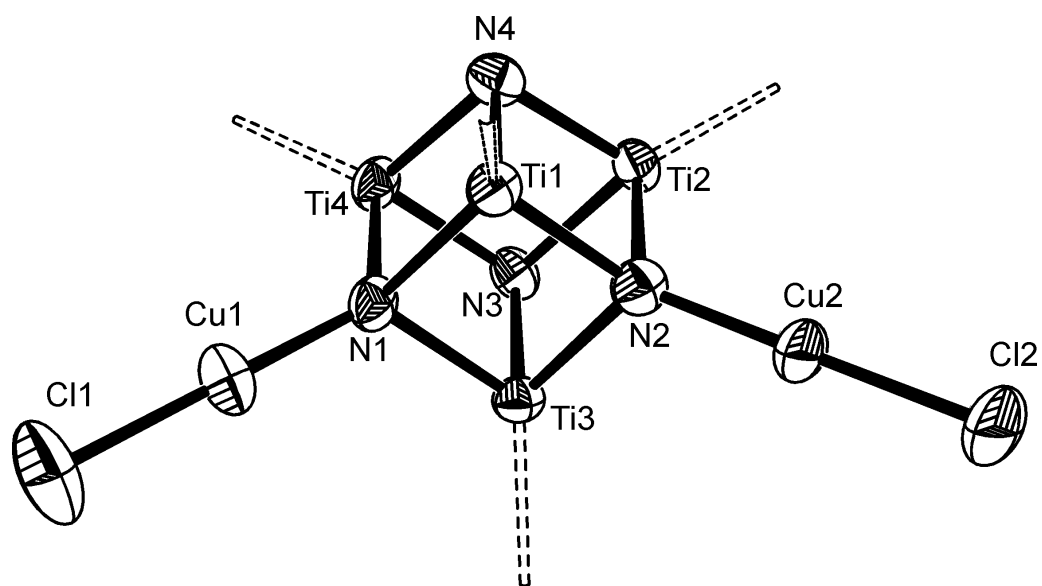


Figura 3.14. Vista simplificada de la estructura molecular del complejo **18**. Los ligandos Cp* se han omitido para clarificar el dibujo.

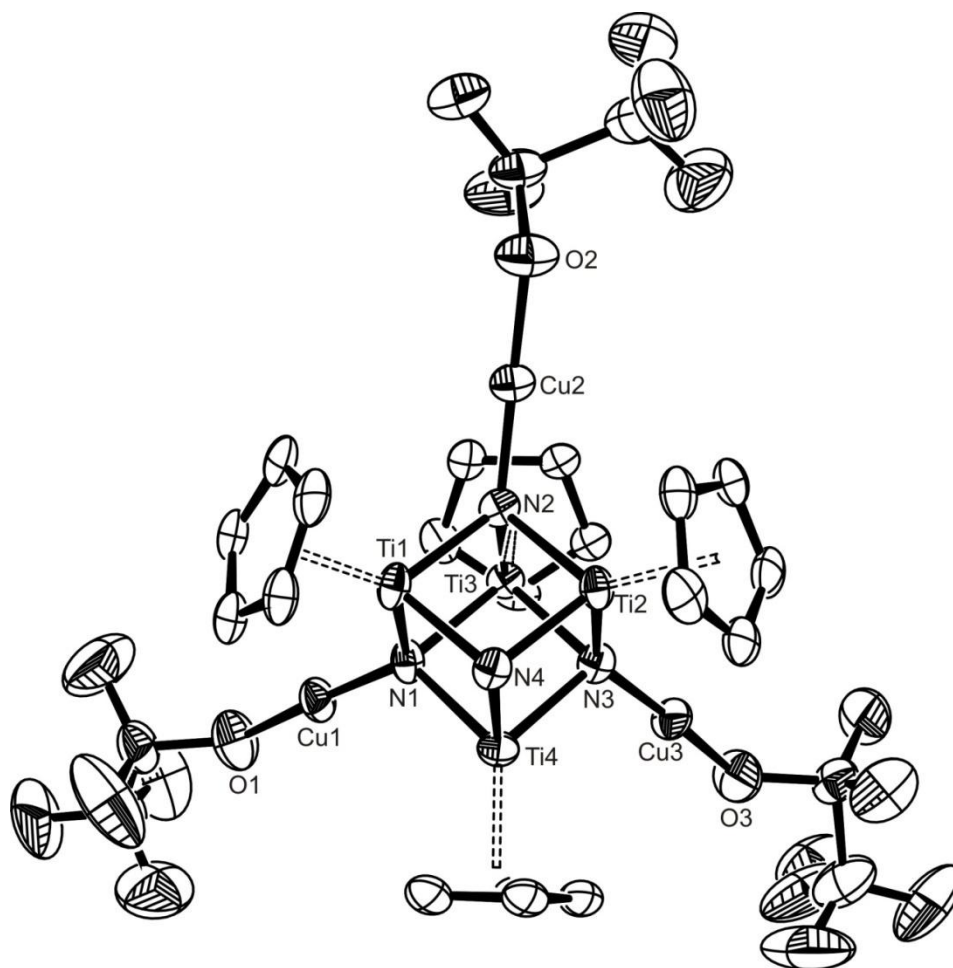


Figura 3.15. Vista simplificada de la estructura molecular del complejo **19**.

Además, también hemos observado en estas estructuras que la coordinación de los ligandos nitruro produce una elongación de las distancias Ti···Ti y Ti-N de los fragmentos $\{\text{Ti}_3(\mu_4\text{-N})\text{CuX}\}$ respecto a las unidades $\{\text{Ti}_3(\mu_3\text{-N})\}$ sin coordinar, siendo estas últimas más parecidas a las del compuesto **2** libre. Lógicamente, la cesión de densidad electrónica de los grupos nitruro a los átomos de cobre correspondientes debilita los enlaces a titanio y por ello aumentan sus distancias de interacción. Los esquemas estructurales que aparecen en la figura 3.16 ayudan a visualizar estas variaciones de distancias de enlace con respecto al ligando de partida **2**.

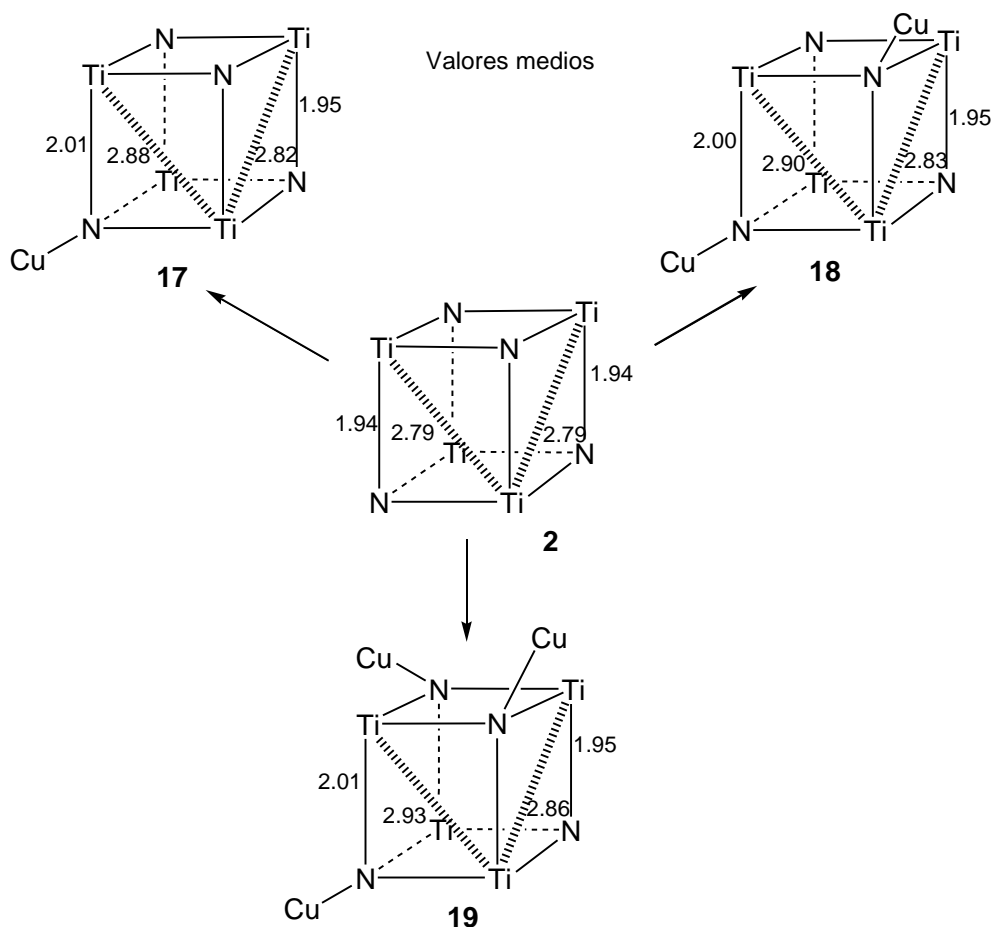


Figura 3.16. Esquemas estructurales de los complejos **2** y **17-19**. Los ligandos Cp* y los átomos de Br/Cl/O se han eliminado para simplificar los dibujos.

3.3. ESTUDIO TEÓRICO

Los resultados obtenidos en la reactividad de los derivados de cobre y de plata con los metaloligandos **1** y **2**, suscitaron en nosotros un gran interés ya que, hasta la fecha, no se había conseguido la coordinación de los ligandos nitruro ($\mu_3\text{-N}$) de dichos complejos de partida. Aunque en principio, estos ligandos nitruro disponen de un par electrónico libre, nunca se había observado su implicación en procesos ácido-base de Lewis.

Por esta razón planteamos al Prof. J.-M. Poblet y al Dr. J. J. Carbó, del Departament de Química Física i Inorgànica e Institut d'Estudis Avançats de la Universidad de Rovira i Virgili, un estudio teórico sobre el comportamiento como bases de Lewis de los metaloligandos **1** y **2**. Dicho estudio se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y se realizó con los fragmentos inorgánicos [MX] (M = Cu, Ag) y los complejos modelo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1'**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2'**). La sustitución de los ligandos Cp* ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) por Cp ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), permite simplificar sustancialmente los procesos de optimización de geometría, sin desviarse significativamente de la situación real. A continuación comentaremos los aspectos más destacados del estudio teórico.^[117]

Por una parte, se han analizado las interacciones de orbitales moleculares entre el fragmento [CuBr] y los grupos imido ($\mu\text{-NH}$) basales o el ligando nitruro apical ($\mu_3\text{-N}$) del compuesto **1'**. En la figura 3.17 se muestra los diagramas de interacción para los complejos $[\text{BrCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**4'**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_4\text{-N})(\text{CuBr})]$ (**4'b**).

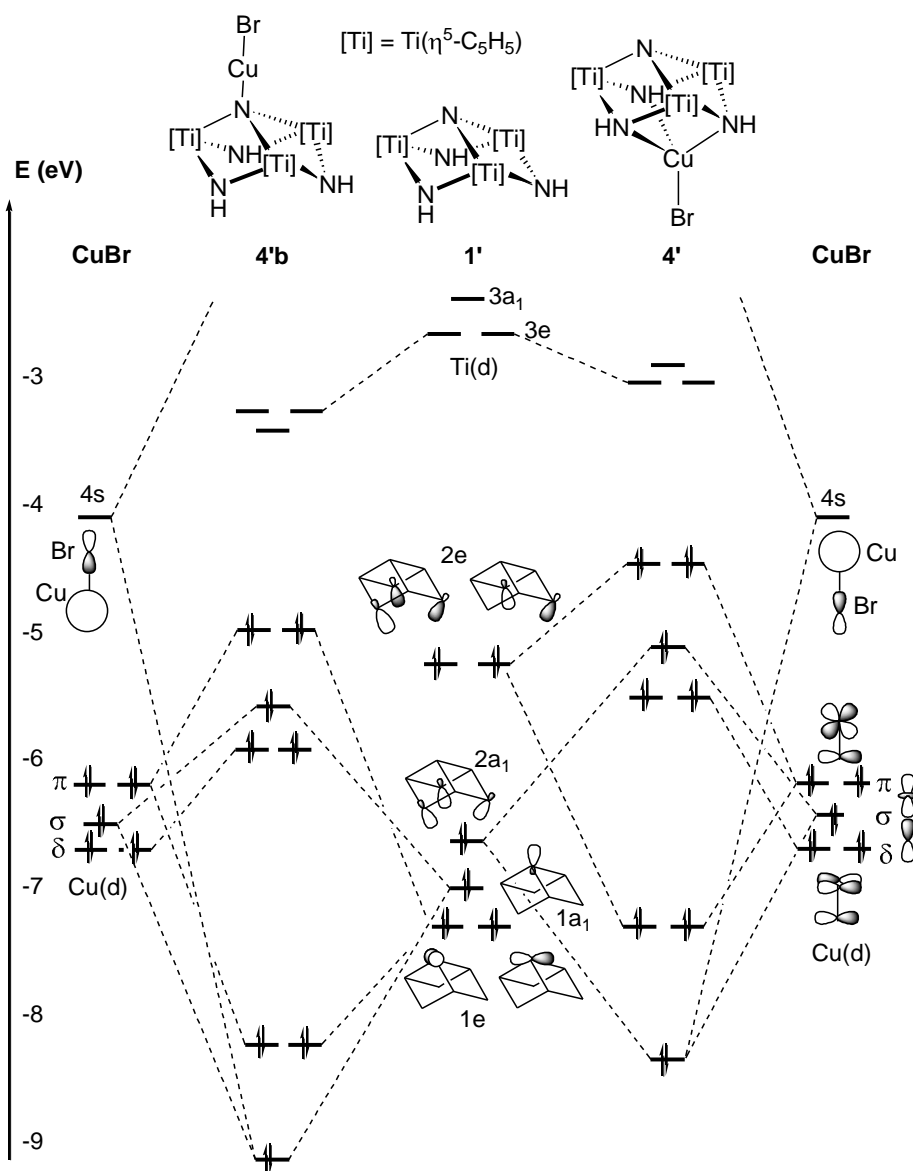


Figura 3.17. Diagrama de interacción de orbitales para los complejos **4'** y **4'b**.

La formación del complejo **4'** surge fundamentalmente de la estabilización de los orbitales moleculares correspondientes a los pares de electrones libres de los grupos imido ($2e$ y $2a_1$ en la figura 3.17) e implica una cesión de densidad electrónica del metaloligando **1'** al bromuro de cobre. Asimismo, como ocurre también en otros aductos similares estudiados previamente en nuestro grupo de investigación del tipo $[L_nM\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($M = \text{Grupos } 4,^{[47]} 6,^{[41]} \text{ y } 9^{[42]}$), el

proceso no provoca cambios en el estado de oxidación de los centros metálicos y el LUMO es una combinación de orbitales *d* de los átomos de titanio.

Además, los orbitales moleculares ocupados de mayor energía (HOMO) en **4'**, corresponden a los 10 electrones localizados en el átomo de cobre y poseen una pequeña contribución (3 - 9%) de los orbitales *d* de los átomos de titanio. Por ello, podemos afirmar que la deslocalización de los electrones *d* del átomo de cobre en el complejo es baja. De hecho, la transferencia de densidad electrónica que se ha calculado para el aducto **4'** (0.29 e) es significativamente menor que la de los complejos iónicos de rodio(I) e iridio(I) $[(\text{cod})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]^+$ (0.55 y 0.72 e respectivamente).^[42]

Por otro lado, la incorporación de fragmentos [CuX] a los NH basales del metaloligando **1'** no afecta significativamente a las distancias y ángulos medios de enlace, ni tampoco a la estructura electrónica propia del ligando organometálico. Por ejemplo, las distancias Ti-N_{apical} en el complejo **4'** varían menos de 0.01 Å respecto del ligando **1'**.

El complejo **4'b** representa otra vía de reacción que conlleva la funcionalización del grupo nitruro puente $\mu_3\text{-N}$ en el producto de partida. Un estudio detallado de la estructura electrónica de **1'** pone de manifiesto la disponibilidad de los orbitales moleculares $1a_1$ y $1e$ (figura 3.17) para permitir la incorporación del haluro de cobre a través del nitruro apical. En particular, el orbital molecular etiquetado como $1a_1$ muestra un lóbulo de densidad electrónica que puede actuar como dador- σ frente a ácidos de Lewis. Así, la interacción cobre-ligando en el complejo **4'b** surge de la

estabilización del orbital $1a_1$ (2.2 eV), y en menor medida de los $1e$ (1.1 eV). Además, la formación del compuesto **4'b** tampoco supone un cambio en el estado de oxidación de los centros metálicos de titanio y la participación de sus orbitales d en los orbitales moleculares ocupados es incluso menor que en el aducto **4'**.

También es importante resaltar en este sistema la repulsión que existe entre los orbitales ocupados π del haluro de cobre y los $1e$ del ligando tridentado; esta interacción se alivia cuando el haluro metálico incorporado se desvía del eje C_3 que cruza la molécula, tal y como queda patente en las estructuras de los complejos **11-13**. Por ejemplo, y como ya vimos en la figura 3.9 (pág. 87), esa desviación del derivado de cobre en el nitruro apical del complejo $[\text{BrCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_4\text{-N})(\text{CuBr})\}]$ (**11'**), el cual pasa de simetría C_{3v} a C_s , origina una disminución de su contenido energético de $4.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Por otro lado se han evaluado las energías de formación de los compuestos que resultan de la coordinación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1'**) a derivados de cobre(I) $[\text{CuX}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), tanto por los grupos imido basales como por el nitruro apical (tabla 3.16). Los resultados indican que la formación de los aductos $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]$ [$X = \text{Cl}$ (**3'**), Br (**4'**), I (**5'**)], corresponden a procesos claramente exotérmicos (entre -207 y $-205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y son prácticamente independientes del haluro de cobre empleado.

Tabla 3.16. Energías calculadas (ΔE , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para la coordinación de **1'** y $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]$ a haluros CuX , y distancias de enlace Cu-N (\AA).

| | | 1' + MX | | XM(1') + MX |
|-------------|------------|----------------|---------------|--------------------|
| | | basal | apical | apical |
| CuCl | ΔE | -207 | -189 | -184 |
| | d(Cu-N) | 2.168 | 1.829 | 1.817 |
| CuBr | ΔE | -206 | -184 | -179 |
| | d(Cu-N) | 2.178 | 1.836 | 1.830 |
| CuI | ΔE | -205 | -174 | -167 |
| | d(Cu-N) | 2.169 | 1.821 | 1.835 |

En la tabla 3.17 se comparan estos resultados con los obtenidos para otros aductos similares sintetizados en nuestro grupo de investigación.^[41,42,47] La energía de formación del compuesto **4'** es análoga a la encontrada para el complejo con el fragmento $[\text{TiCl}_2(\text{NPh})]$ y bastante inferior a las del resto de aductos que se muestran en la tabla. Este hecho se debe a que en los aductos con Cr, Mo, W, Rh, e Ir hay una importante cesión de densidad electrónica de estos centros metálicos a los orbitales *d* vacíos de los átomos de titanio del ligando **1**. Sin embargo, en el complejo que contiene la unidad $[\text{TiCl}_2(\text{NPh})]$ ($\text{Ti}^{\text{IV}} d^0$) la cesión de densidad electrónica metal-metal no es posible y la energía de formación del aducto se debe únicamente a interacciones ligando-metal.^[47] Como ya hemos comentado antes, en el complejo **4'** la transferencia de densidad electrónica del cobre ($\text{Cu}^{\text{I}}, d^{10}$) al núcleo Ti_3N_3 es pequeña y por tanto es lógico que las energías de formación de los derivados **3'-5'** sean similares a la del aducto con $\text{Ti}^{\text{IV}}(d^0)$.

Tabla 3.17. Energías de formación (ΔE) para $[L_nM\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]$.

| L_nM | M | ΔE (kJ·mol ⁻¹) | Referencia |
|------------------------------|----------------------|------------------------------------|------------|
| Cl₂(PhN)Ti | Ti(d ⁰) | -203 | 47 |
| (CO)₃M | Cr(d ⁶) | -376 | 41 |
| | Mo(d ⁶) | -351 | |
| | W(d ⁶) | -445 | |
| (cod)M⁺ | Rh(d ⁸) | -378 | 42 |
| | Ir(d ⁸) | -445 | |
| BrCu (4') | Cu(d ¹⁰) | -206 | |

Si volvemos a la tabla 3.16, también observaremos que las energías de coordinación del nitruro apical a los haluros de cobre para formar los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_3\text{-NH})\}_3\{(\mu_4\text{-N})(\text{CuX})\}]$ [$X = \text{Cl}$ (**3'b**), Br (**4'b**), I (**5'b**)] son menores (-189, -184, y -174 kJ·mol⁻¹) que las obtenidas para la coordinación de los nitrógenos basales NH. Curiosamente, la diferencia de energía entre la coordinación del ligando nitruro apical y la de los grupos imido basales no es muy grande (~25 kJ·mol⁻¹), a pesar de que el índice de coordinación (i.c. = 4) que presenta el cobre en los complejos **3'-5'** es mucho más común y estable.^[63a,118]

Llegados a este punto, se pensó que las diferencias de energía entre la coordinación basal y apical podrían ser mayores si se tuvieran en cuenta los sustituyentes metilo de los anillos ciclopentadienilo, ya que así la posición apical estaría más impedida estéricamente y la situación sería más parecida a la real. De esta forma, los cálculos DFT se combinaron con métodos híbridos mecánica cuántica/ mecánica molecular (QM/MM) para

el ligando $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ y revelaron que, tras la introducción de los efectos estéricos debidos a los sustituyentes metilo en los ligandos ciclopentadienilos, la energía de formación para la coordinación apical no varía significativamente; los valores anteriores de -189, -184 y -174 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pasan a ser con los nuevos cálculos -195, -191 y -183 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $X = \text{Cl}$, Br y I , respectivamente. Además, las diferencias de energía entre la coordinación apical y basal se mantienen; por ejemplo, en el caso de los aductos con CuBr , la diferencia de energía sólo varía de 22 a 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. De este modo podemos concluir que la preferencia del haluro de cobre por la posición basal debe tener un origen electrónico y no estérico, y podría estar relacionada con la mayor energía de los orbitales moleculares correspondientes a los pares de electrones libres de los nitrógenos basales respecto a los del nitrógeno apical (ver figura 3.17).

Una vez discutida la preferencia de la coordinación de los nitrógenos basales, analizamos la incorporación de un fragmento $[\text{CuX}]$ sobre el nitruro apical de los aductos $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})\}]$ [$X = \text{Cl}$ (**3'**), Br (**4'**), I (**5'**)] para dar los complejos modelo $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_4\text{-N})(\text{CuX})\}]$ [$X = \text{Cl}$ (**10'**), Br (**11'**), I (**12'**)]. Las energías de formación calculadas para estos compuestos se recogen también en la tabla 3.16 y se puede observar cómo los valores son sólo ligeramente menores que los calculados para la coordinación del nitruro $\mu_3\text{-N}$ del precubano **1'** a una unidad $[\text{CuX}]$ (**3'b**, **4'b**, **5'b**). De hecho, el diagrama de interacciones de orbitales moleculares entre el fragmento $[\text{CuX}]$ y los correspondientes metalocubanos **3'-5'**, a través del nitruro apical para dar los complejos

10'-**12'**, son muy similares a los que se describieron anteriormente en la formación del derivado **4'b** (figura 3.17).

Finalmente, también se realizó un estudio teórico sobre las interacciones de los ligandos μ_3 -N del complejo azametalocubano **2** con una o más unidades [MX]. Los cálculos DFT se llevaron a cabo sobre el complejo modelo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2'**), al que se incorporan uno, dos, tres y hasta cuatro fragmentos [CuX] (X = OSO₂CF₃, Cl, Br, I) o [AgX] (X = OSO₂CF₃, Cl).

La figura 3.18 muestra claramente que todos los procesos son exotérmicos (de -98 a -233 kJ·mol⁻¹) y en el caso del CuOTf los valores que se obtienen son mayores que para los haluros de cobre y dentro de éstos el proceso es menos exotérmico al bajar en el grupo de los halógenos. Además, resulta interesante destacar que las energías de formación de los derivados con una unidad de haluro de cobre, entre -194 y -180 kJ·mol⁻¹, son análogas a las calculadas en la coordinación del nitruro apical del ligando **1'** (ver tabla 3.16), lo que pone de manifiesto la similitud de las interacciones en ambos casos.

Los cálculos teóricos concuerdan con la tendencia encontrada experimentalmente, ya que a mayor energía de formación, Cu(OSO₂CF₃) > CuCl > CuBr > CuI, mayor es el número de fragmentos [CuX] que se pueden incorporar al metaloligando **2** (3, 2, 1 y 0 para Cu(OSO₂CF₃), CuCl, CuBr, y CuI, respectivamente).

Por otro lado, ya comentamos en el estudio preparativo que los derivados de plata [AgX] presentan menor tendencia a unirse al complejo **2** (una o ninguna molécula de AgOTf y AgCl respectivamente) y como

vemos en la figura 3.18, las energías de formación calculadas son mucho menores aunque continúan siendo procesos exotérmicos.

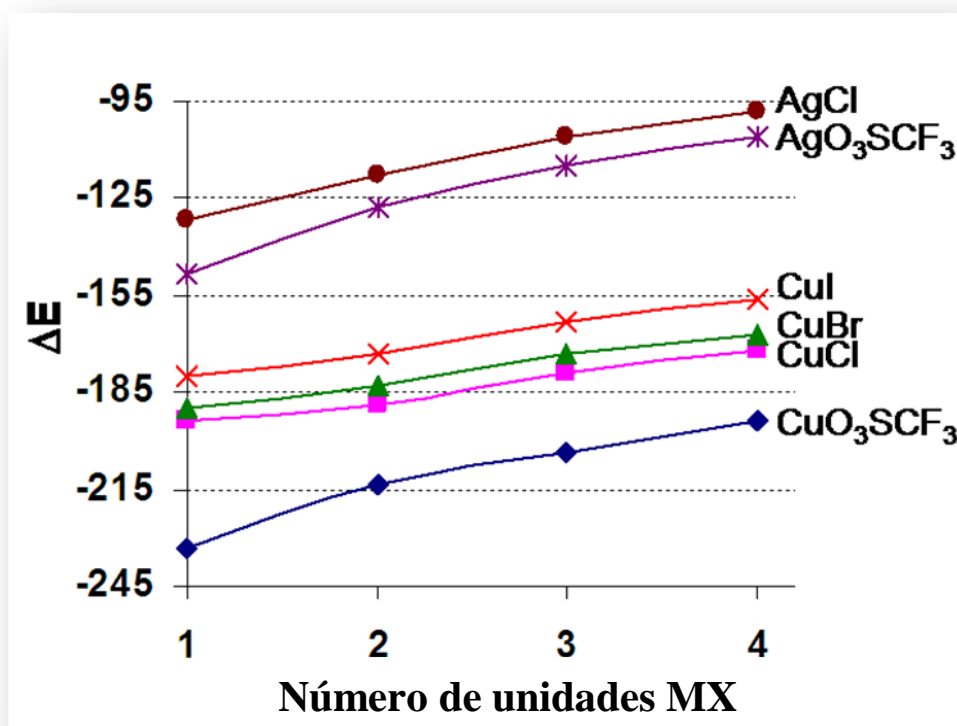


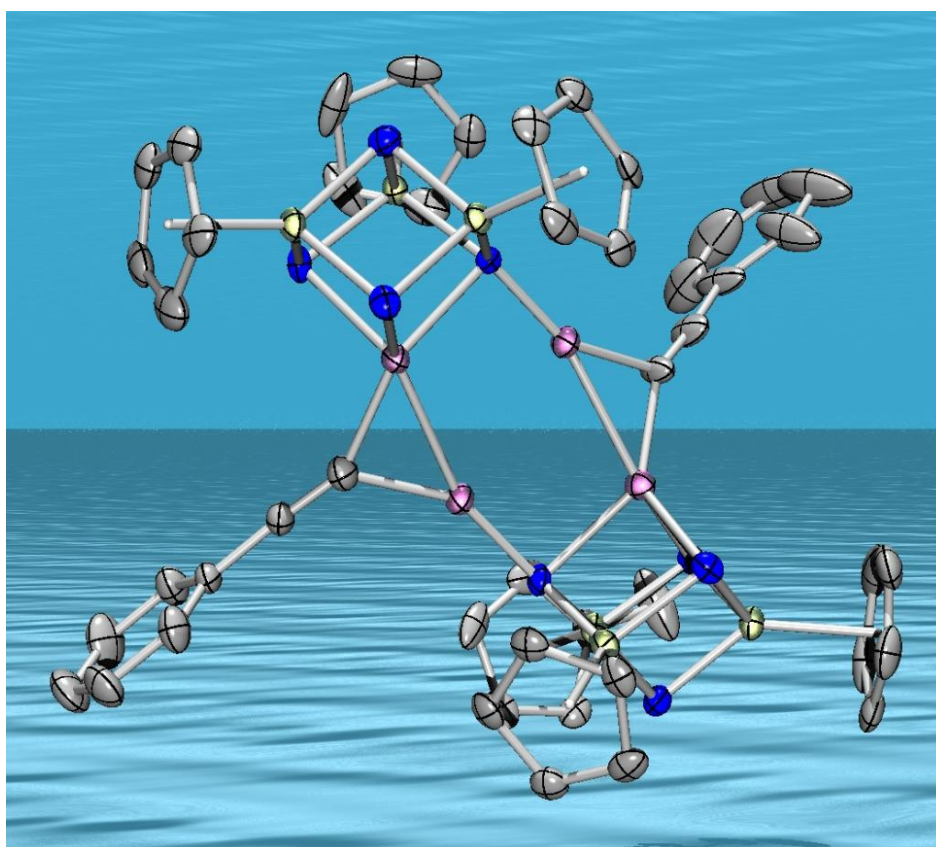
Figura 3.18. Energías de formación (ΔE , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculadas para la sucesiva incorporación de unidades [MX] ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OSO}_2\text{CF}_3$) a $2'$.

También se puede observar en el diagrama cómo la energía desprendida en estas reacciones disminuye al aumentar el número de unidades [MX] incorporadas. Sin embargo, las diferencias de energía entre dos adiciones sucesivas de fragmentos inorgánicos es muy pequeña ($7\text{-}10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), excepto para la segunda adición de MOTf que es de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por tanto, la coordinación del complejo **2** a través de los grupos nitruro no reduce drásticamente la basicidad de Lewis de los demás ligandos nitruro del azametalocubano.

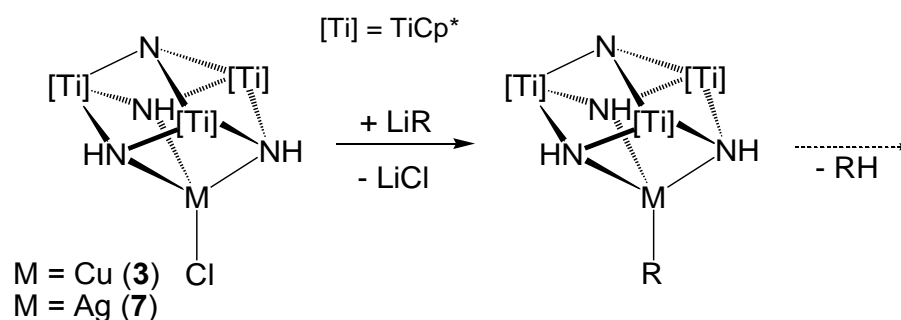
No obstante, y aunque la energía calculada para la coordinación del cuarto ligando nitruro corresponde también a un proceso muy exotérmico (de -194 a -156 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para cobre y de -106 a -98 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para plata), sólo hemos podido incorporar hasta tres unidades [MX]. Esta discrepancia puede entenderse si tenemos en cuenta que los cálculos de energías se realizan sobre procesos a vacío. Sin embargo, experimentalmente las reacciones se llevaron a cabo con los reactivos de cobre y plata en estado sólido y por tanto su disolución debería considerarse en el balance energético. Por ello, las reacciones en disolución serían menos exotérmicas o incluso endotérmicas.^[44] De todas formas, las tendencias observadas con los distintos fragmentos inorgánicos [MX] nos proporcionan la valiosa información que hemos destacado.

CAPÍTULO 4

Reactividad de azametalocubanos de titanio
que contienen cobre o plata



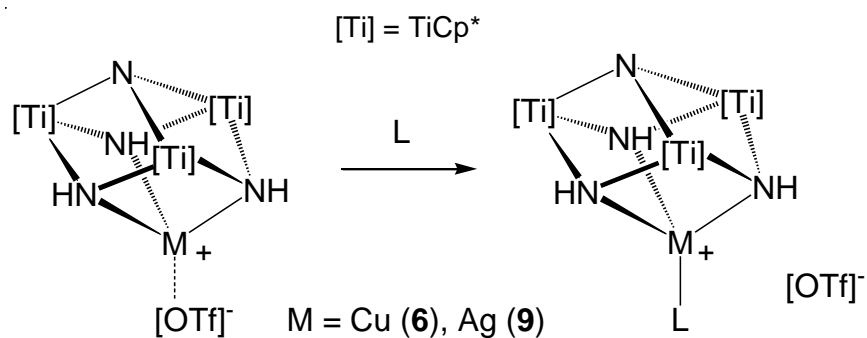
Después de comprobar que el sistema trinuclear $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) podía actuar como ligando tridentado frente a derivados de cobre y plata, decidimos estudiar la reactividad de algunos de los complejos sintetizados y que hemos comentado en el capítulo anterior. En primer lugar, **apartado 4.A**, vamos a describir la reactividad de los complejos haluro $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**) y $[\text{ClAg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**7**) con distintos derivados de litio $[\text{LiR}]$. Estas reacciones de metátesis transcurren (esquema 4.1) con la formación de LiCl como subproducto y, dependiendo de la basicidad del grupo R utilizado (amido, alquilo, ciclopentadienilo o alquínilo), se produce la deprotonación más o menos controlada de uno de los grupos imido del sistema heterocubano y la eliminación de la correspondiente amina, alcano, ciclopentadieno o acetileno, para dar lugar a distintas especies.



Esquema 4.1.

En la segunda parte del capítulo, **apartado 4.B**, se estudia la reactividad de los complejos trifluorometanosulfonato de cobre y plata(I) $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**6**) y $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**) con fosfanos, isocianuros o especies que poseen

nitrógeno como átomo dador y que pueden desplazar a los grupos triflato de la esfera de coordinación del metal (esquema 4.2).



Esquema 4.2.

Lógicamente, comentaremos la vía de formación de los compuestos obtenidos, su caracterización estructural por espectrofotometría infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear si los compuestos son solubles y, cuando fue posible obtener monocristales adecuados, su estudio por difracción de rayos-X.

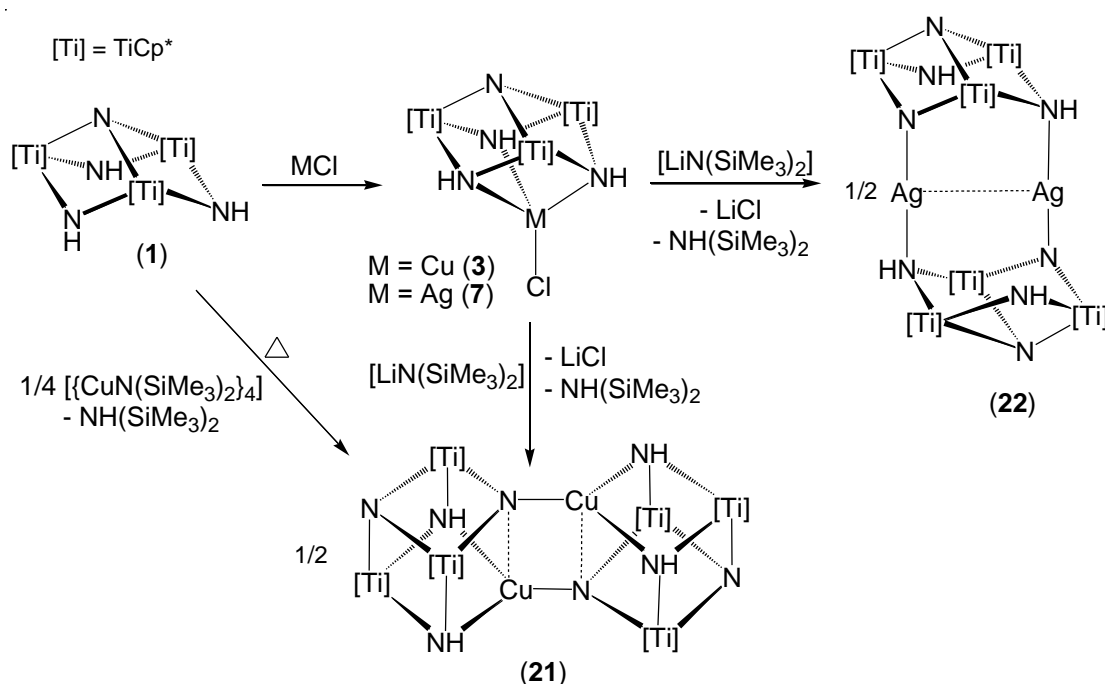
4.A. REACTIVIDAD DE AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO QUE CONTIENEN HALUROS DE COBRE O PLATA

4.A.1. ESTUDIO PREPARATIVO

Inicialmente se investigó el comportamiento de los complejos $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**) y $[\text{ClAg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**7**) en procesos de metátesis con amidos y alquilos de litio en benceno- d_6 como disolvente. De esta manera pudo detectarse mediante resonancia magnética nuclear de protón, la formación de la amina o el alcano correspondiente y la aparición de un precipitado.

A escala preparativa, se adicionó una disolución de bis(trimetilsilil)amida de litio en tolueno sobre otra disolución del aducto inicial correspondiente en el mismo disolvente, y se dejaron difundir ambas lentamente. De esta forma se obtuvieron los complejos $[\text{Cu}_2\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (**21**· $2\text{C}_7\text{H}_8$) y $[\text{Ag}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})(\mu_3\text{-N})\}_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**22**· C_7H_8) como cristales rojos con rendimientos moderados (52 y 42% respectivamente) (esquema 4.3).

El compuesto **21**· $2\text{C}_7\text{H}_8$ también se puede obtener con un mayor rendimiento (73%) por reacción directa del precubano **1** con el amido de cobre(I) en tolueno a 150 °C. Posiblemente, este tratamiento térmico sea necesario para romper la estructura tetranuclear del reactivo de partida $[\{\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$.^[119]

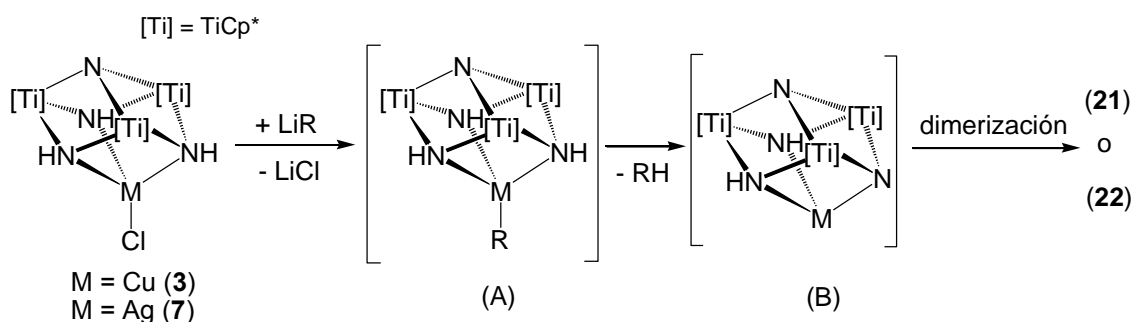


Esquema 4.3.

Los compuestos **21** y **22** son insolubles en los disolventes habituales por lo que no pudieron ser caracterizados por espectroscopía de RMN en disolución; en cambio, sí fue posible determinar sus estructuras mediante difracción de rayos-X. Ambos son sensibles a la humedad aunque pueden almacenarse durante largos periodos de tiempo si se mantienen en atmósfera inerte, con la precaución de guardar el complejo **22** en recipientes de color topacio.

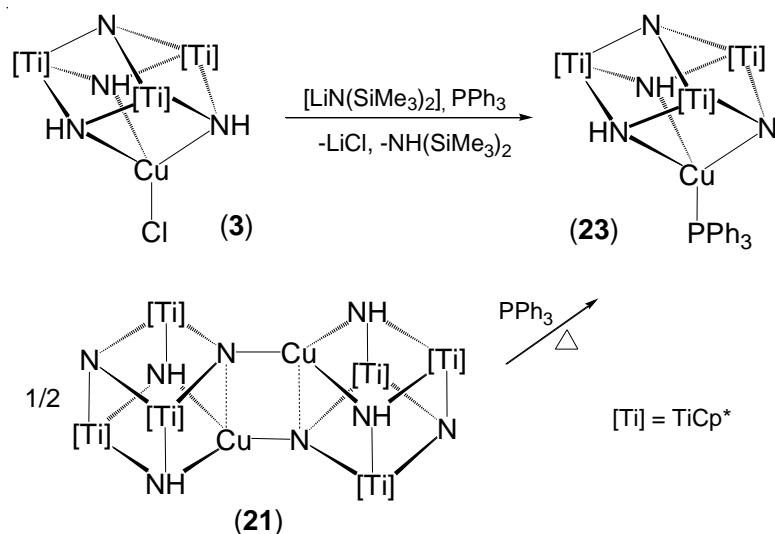
En la formación de los derivados **21** y **22**, que proponemos en el esquema 4.4, el primer paso debe ser la reacción de metátesis en la que se obtiene LiCl y el derivado amido correspondiente (intermedio A). A continuación, tiene lugar la deprotonación inmediata de uno de los grupos imido del metaloligando (intermedio B), con eliminación de bis(trimetilsilil)amina $[\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2]$ y finalmente, la dimerización de dos unidades metalocubanas deprotonadas conduciría a los productos

aislados. Como ya comentamos, el tratamiento de los aductos **3** o **7** con algunos derivados amido y alquilo de litio se monitorizó por resonancia magnética nuclear de protón; sin embargo, los intermedios propuestos (A y B) no fueron observados y sólo se obtuvieron los complejos **21** o **22** y la correspondiente amina o alcano.



Esquema 4.4.

Para comprobar la formación del intermedio propuesto (B), donde el sistema tridentado unido al centro metálico está monodeprotonado, se llevó a cabo la reacción del aducto **3** con la misma amida de litio, pero esta vez en presencia de trifenilfosfano para evitar la dimerización final. Así obtuvimos el complejo cubano $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**23**) (esquema 4.5), como un sólido naranja con un rendimiento del 87% y muy soluble en tolueno y benceno. Las disoluciones de este compuesto se mantienen estables a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte durante largos periodos de tiempo.

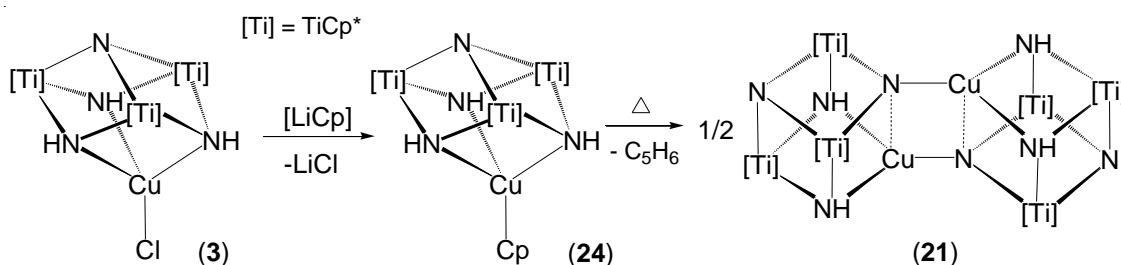


Esquema 4.5.

El compuesto **23** también se observó por RMN- ^1H en la reacción del dicubano **21** con trifenilfosfano en benceno- d_6 a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el tratamiento directo del complejo **22** con este ligando o la reacción de **7** con la amida de litio en presencia de PPh_3 no permitieron obtener el derivado de plata análogo al complejo **23**.

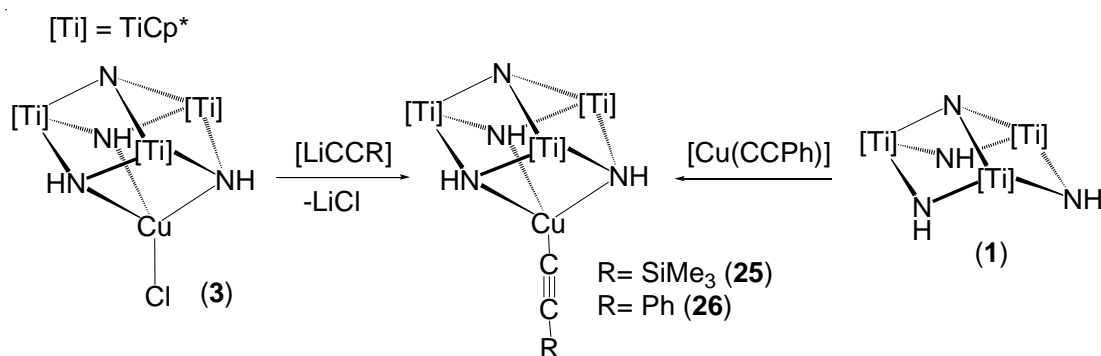
Además, con la idea de evitar la eliminación de las moléculas orgánicas RH y detectar el intermedio A propuesto en el esquema 4.4, se utilizaron sustituyentes R menos básicos que amidos y alquilo. Por este motivo se enfrentó el complejo $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**) con ciclopentadienuro de litio en benceno- d_6 , y se pudo confirmar la formación de un intermedio con un grupo ciclopentadienilo coordinado al átomo de cobre (**24**), aunque éste evoluciona a temperatura ambiente para dar ciclopentadieno y un precipitado de color rojo oscuro que fue identificado como el compuesto **21** (esquema 4.6). La reacción a escala preparativa se realizó en tolueno como disolvente, a temperatura ambiente y durante 30 minutos para minimizar la evolución al

metalodicubano **21**. Después de cristalizar en una mezcla tolueno/hexano a baja temperatura se aisló el complejo $[(C_5H_5)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**24**) con un 22% de rendimiento.



Esquema 4.6.

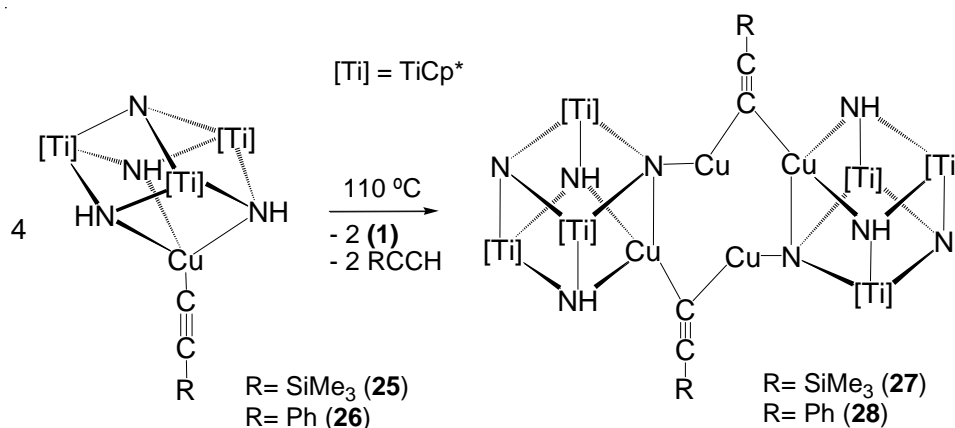
También realizamos ensayos de reactividad similares con trimetilsilil- y fenilacetiluro de litio. Así, la reacción del complejo **3** con los derivados de litio correspondientes, en tolueno a temperatura ambiente, conduce a los compuestos $[(Me_3SiCC)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**25**) y $[(PhCC)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**26**) (esquema 4.7). No obstante, estos complejos evolucionan en disolución a temperatura ambiente, y aunque mayoritarios, siempre se encuentran impurificados con otros productos. Así, después de muchos intentos, sólo se pudieron aislar unos pocos monocristales del complejo **25** que se estudiaron por difracción de rayos-X. El compuesto **26** se sintetizó como un sólido marrón-rojizo con un rendimiento moderado (68%) al hacer reaccionar directamente el ligando trinuclear **1** con el reactivo comercial $[Cu(CCPH)]$ (esquema 4.7).



Esquema 4.7.

Por otro lado, el complejo **26** también se ha detectado en resonancia magnética nuclear de protón cuando los derivados $[Cu(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2$ (**21**) y $[(Ph_3P)Cu\{(\mu_3-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**23**) reaccionan con fenilacetileno, en lo que se puede interpretar como el proceso inverso a la dimerización y deprotonación descritas en el esquema 4.4.

Los compuestos **24** y **26** son solubles en tolueno y benceno deuterado y se pueden almacenar en estado sólido si se mantienen en atmósfera inerte. Las disoluciones de estos compuestos evolucionan rápidamente y de forma diferente al subir la temperatura. Así, al calentar una disolución del complejo **24** obtenemos el compuesto dicubano de arista unida **21** (esquema 4.6). Sin embargo, en el caso de **26**, se observó la formación del metaloligando **1**, PhCCH y un nuevo derivado. Al llevar a cabo este proceso a escala preparativa en tolueno a 110 °C, se obtuvieron monocristales rojos con un rendimiento del 65%, que fueron válidos para su estudio mediante difracción de rayos-X y revelaron la sorprendente estructura del complejo $[Cu(\mu-\eta^1:\eta^1-CCPh)Cu(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2$ (**28**) (esquema 4.8).

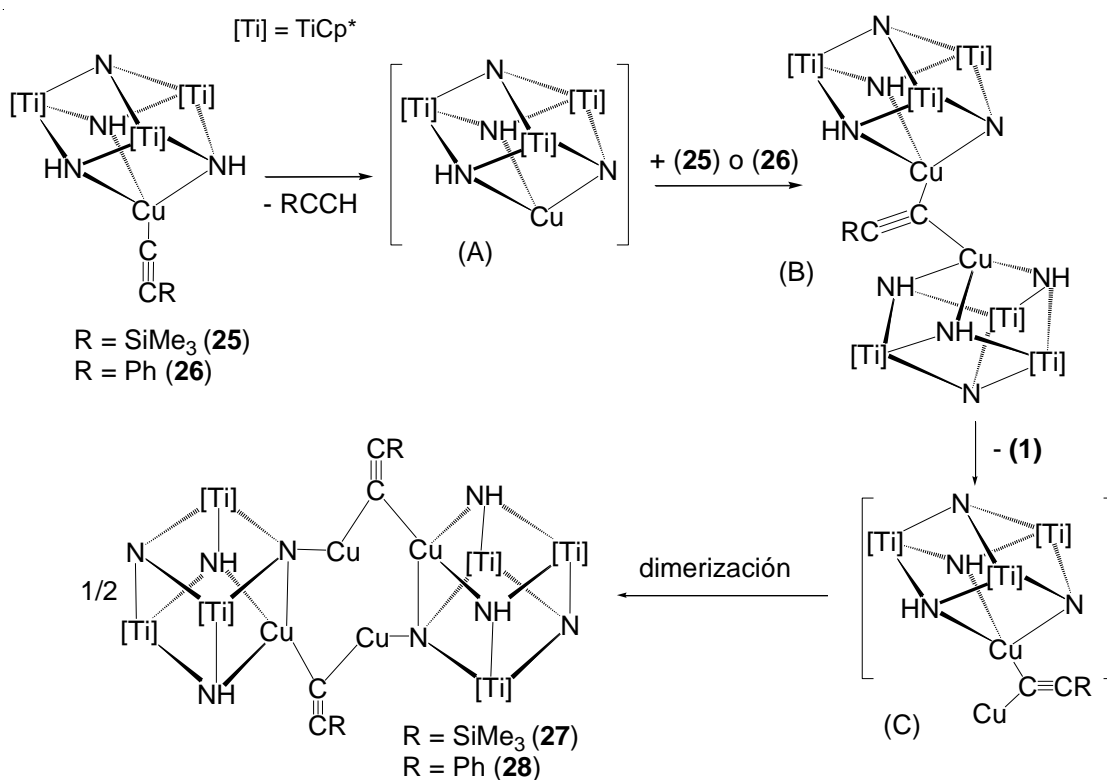


Esquema 4.8.

Posteriormente, y mediante el tratamiento térmico de la disolución obtenida en la reacción del derivado **3** con [Li(CCSiMe₃)], también pudimos aislar (17% de rendimiento) el complejo $[\{Cu(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-CCSiMe}_3)Cu(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**27**), cuya estructura determinada por difracción de rayos-X es análoga a la del compuesto **28**.

Una vez aislado en estado sólido, el complejo **28** es poco soluble en disolventes apolares, como tolueno y benceno-d₆, y descompone en cloroformo-d₁, lo cual dificulta su caracterización por RMN en disolución. Sin embargo, el derivado **27** es soluble en tolueno y benceno deuterado, por lo que se ha podido caracterizar adecuadamente. La disposición estructural de los complejos **27** y **28**, que será comentada ampliamente en el apartado correspondiente (pág. 143), puede interpretarse como resultado de la incorporación de dos unidades de acetiluro de cobre al compuesto **21**. Por ello, se intentó la reacción directa del derivado comercial [Cu(CCPH)] con $[\{Cu(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**21**) en benceno-d₆, pero ésta no tiene lugar incluso calentando a 150 °C. La falta de reactividad podría estar relacionada con la exigua solubilidad de ambos compuestos en el disolvente de reacción.^[120]

El esquema 4.9 recoge una propuesta para la formación de estas dos novedosas especies metalodicubanas. En primer lugar, se produciría la deprotonación del complejo **25** o **26**, con formación del alquino correspondiente y el intermedio (A), que reaccionaría a su vez con el heterocubano inicial para dar una especie dicubana con un puente alquinilo (B).^[121] A continuación, la disociación del ligando **1** y posterior dimerización del intermedio (C) conduciría al complejo final **27** o **28**.



Esquema 4.9.

También, y de forma paralela, se ensayaron las reacciones del complejo de plata **7** con [LiCp] y [Li(CCR)], pero obtuvimos mezclas complicadas de productos que no pudimos separar ni identificar.

4.A.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

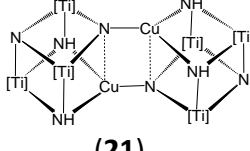
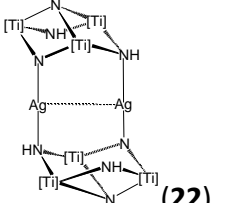
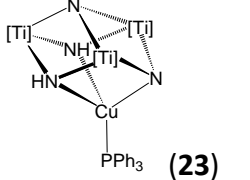
La caracterización estructural de los complejos obtenidos se ha realizado mediante análisis elemental de C, H y N (ver *Capítulo 5. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja (IR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en disolución, cuando las especies eran solubles. Además, el complejo **23** se ha estudiado por espectrometría de masas (ver *Capítulo 5. Parte experimental*) y en el caso de los complejos **21**, **22**, **24**, **25**, **27** y **28** también fue posible analizar sus estructuras cristalinas por difracción de rayos-X.

4.A.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Las principales bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de los complejos **21-28**, así como su asignación tentativa, se recogen en las tablas 4.1 y 4.2. En los espectros descritos en este apartado aparecen las bandas propias del ligando preorganizado **1**, analizadas con detalle en el capítulo anterior. Todos los compuestos exhiben una o dos bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H, cercanas y a menudo en rangos ligeramente superiores al que se observa en el ligando de partida **1** ($\approx 3352\text{ cm}^{-1}$).^[27]

Además, al igual que en el complejo **1** y generalmente en todos los complejos sintetizados a partir de éste, también aparecen las bandas típicas de los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y la vibración de tensión de los enlaces Ti-Cp*,^[103,104] así como las correspondientes a los sistemas Ti-N-Ti y Ti-N-M.^[105,122,123]

Tabla 4.1. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de **21**, **22** y **23**.^a

| Compuesto | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | Otras |
|--|--------|---|--------|---|--|
|  (21) | 3357 m | 2902 f, 2854 f, 2716 d, 1494 m, 1431 f, 1373 f, 1023 m | 464 m | 729 mf, 671 mf, 629 mf, 617 mf | 1604 d, 1080 d, 509 f, 478 d |
|  (22) | 3369 d | 2907 m, 2855 m, 1494 d, 1436 m, 1374 m, 1023 d | 455 d | 749 f, 708 mf, 645 mf, 604 mf | 807 f, 515 m, 415 d, 393 d |
|  (23) | 3362 m | 2907 f, 2855 f, 1481 m, 1434 f, 1374 m, 1026 m | 423 m | 744 m, 707 mf, 667 mf, 613 mf | 3050 m, 1587 d, 1573 d, 1185 d, 1096 m, 997 d, 518 f, 492 m, 387 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Para el complejo **23**, los grupos aromáticos del ligando trifenilfosfano originan una absorción a 3050 cm^{-1} debida a $\nu(\text{C-H})$ y otras más débiles a 1587 y 1573 cm^{-1} asignadas a la vibración de esqueleto C-C.^[124]

Por otra parte, en los complejos **24-28** (tabla 4.2) se observan las vibraciones características de los distintos grupos R unidos a cobre. De esta forma, en el derivado **24** podemos asignar de manera prudente y de acuerdo a la bibliografía, una absorción a 3051 cm^{-1} propia de la vibración de tensión $\nu(\text{C-H})$ y a 991 cm^{-1} la vibración de flexión $\delta(\text{CH})$ de los anillos ciclopentadienilo.^[43] El resto de vibraciones C-C y C-H solapan con las correspondientes a los grupos Cp* unidos a titanio o con las absorciones generadas por los enlaces M-N y Ti-N.

En el espectro del compuesto **27** se pueden resaltar las bandas de absorción debidas a la deformación asimétrica (γ) del enlace C-H, a 851 y

836 cm^{-1} , y la absorción a 1243 cm^{-1} , correspondiente a la vibración simétrica $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$, ambas características del grupo SiMe_3 .^[53,125] Además, en los compuestos **26** y **28** podemos observar las bandas de los grupos fenilo, ya comentadas en el caso del complejo **23**.

Tabla 4.2. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos $[\text{RCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**24** y **26**) y $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-CCR})\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**27** y **28**).^a

| | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | R | Otras |
|--|------------------|---|--------|---|---|---|
| (24) R = C ₅ H ₅ | 3357 m 3310 m | 2910 f, 2856 f, 1489 m, 1428 f, 1376 f, 1065 d, 1023 m | 429 f | 740 mf, 695 f, 683 f, 643 mf | 3051 m, 991 m | 892 d, 789 m, 518 m, 475 d, 399 m |
| (26) R = CPh | 3364 m 3293 d | 2909 f, 2857 f, 1482 f, 1429 f, 1377 f, 1067 d, 1024m | 432 m | 754 f, 742 f, 693 f, 673 f, 651 mf, 641 mf | 2072 f , 1593 m | 1205 d, 1171 d, 908 d, 525 m, 478 d, 404 m |
| (27) R=SiMe ₃ | 3366 m | 2906 mf, 2855 f, 1492 d, 1431 m, 1375 f, 1309 d, 1024 d | 421 m | 778 f, 756 f, 733 f, 710 f, 665 mf, 623 mf | 1971 mf , 1243 mf, 851 mf, 836 mf | 1129 d, 984 d, 519 m, 469 d, 397 m |
| (28) R = Ph | 3359 d | 2905 mf, 2854 f, 2721 d, 1494 d, 1482 m, 1431 f, 1375 f, 1067 d, 1024 m | 420 m | 754 f, 729 f, 714 m, 691 m, 665 mf, 629 f | 3023 d, 2038 m , 1591 m | 1203 d, 905 d, 784 m, 592 d, 519 m, 465 d, 445 m, 398 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr.

Si nos centramos en el ligando alquinilo, es importante destacar que se conocen varios modos de coordinación a un centro metálico (ver figura 4.1). En el caso de cobre, son más habituales las estructuras polinucleares soportadas por grupos alquinilo puente,^[121,126] mientras que los complejos

mononucleares son difíciles de preparar y aislar^[127] y por ello se conocen pocos ejemplos.^[128]

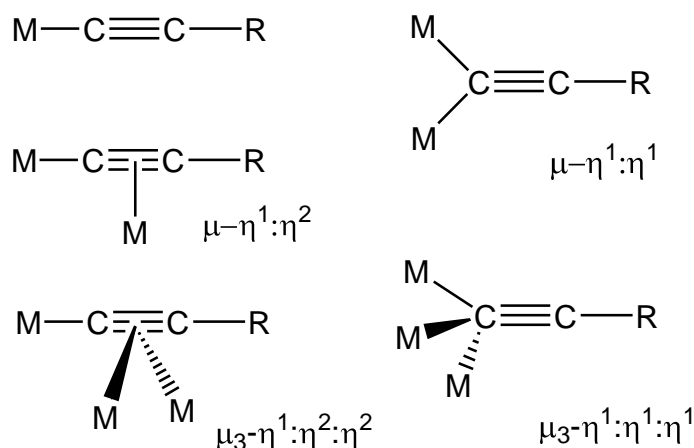


Figura 4.1. Modos de coordinación del ligando alquinilo a metales de transición.

En nuestros complejos hemos observado dos tipos de coordinación, en los derivados **25** y **26** el alquinilo actúa como ligando terminal y en los compuestos **27** y **28** como puente entre dos centros metálicos ($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). Los espectros de infrarrojo de estos sistemas ponen de manifiesto una banda asociada a la vibración de tensión del triple enlace $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del grupo alquinilo, a 2072 cm^{-1} en el complejo **26**, típica de acetiluros terminales,^[129] y a 1971 y 2038 cm^{-1} para los compuestos **27** y **28** respectivamente. Como es habitual estas bandas aparecen a números de onda menores que en el ligando libre ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$, 2111 cm^{-1}).^[102]

Además, la banda de absorción correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ del complejo **26**, con el ligando alquinilo en situación terminal, aparece a mayor número de onda (34 cm^{-1} de diferencia) que en el compuesto **28**, puesto que en este caso los grupos alquinilo actúan como puente entre dos átomos de cobre.

4.A.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los datos de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de los compuestos **23-28** aparecen reflejados en la tabla 4.3.

El espectro de protón del complejo **23** nos muestra dos señales para los ligandos Cp* en proporción 2:1, y una única resonancia para los grupos imido. Estos datos son coherentes con una estructura tipo cubo de simetría C_3 en disolución para dicho compuesto.

Por otra parte, los espectros de protón y carbono de **24-26** ponen de manifiesto la equivalencia de los tres grupos Cp* en los complejos y están de acuerdo con estructuras de elevada simetría que implican la coordinación tridentada de **1** al centro metálico y/o la existencia de un proceso dinámico en disolución.^[44,46,47] Los complejos presentan una señal ancha en el intervalo de 11 a 12 ppm del espectro de protón, característica de los grupos imido NH. Esta resonancia aparece a campo más intenso que la correspondiente al ligando **1** (13.78 ppm) y en el mismo rango que para el complejo de partida **3**. En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales pertenecientes a los carbonos *ipso* de los ligandos pentametilciclopentadienilo se encuentran a campo más débil que para el compuesto **1**. Todos estos desplazamientos son análogos a los que se dan con otros derivados azaheterometalocubanos descritos previamente por nuestro grupo de investigación y permiten proponer la coordinación del ligando **1** al metal incorporado a través de los tres grupos NH.

Tabla 4.3. Datos de RMN de los compuestos **23-28** en benceno-d₆ a 20 °C.^a

| Compuesto | Asignación | ¹ H | ¹³ C{ ¹ H} |
|---|--|--|--|
| (23) | NH C₅Me₅ C₅Me₅ ipso-C ₆ H ₅ <i>o</i> -C ₆ H ₅ <i>p</i> -C ₆ H ₅ <i>m</i> -C ₆ H ₅ | 11.08 (sa, 2H) 2.13 (s, 30H), 1.96 (s, 15H) 7.56 (m, 6H) 7.03-7.15 (m, 9H, <i>p</i> - y <i>m</i> -) | 116.6, 115.8 11.9, 11.8 135.5 (d, ¹ J(C,P) = 33.7) 134.3 (d, ² J(C,P) = 15.4) 129.8 (d, ⁴ J(C,P) = 1.4) 128.5 (d, ³ J(C,P) = 9.5) |
| (24) (25) (26) | R = C ₅ H ₅ (24) | NH C₅Me₅ C₅Me₅ C₅H₅ 11.14 (sa, 3H) 1.88 (s, 45H) 6.40 (s, 5H) | 119.1 11.6 103.1 |
| | R = CCSiMe ₃ (25) | NH C₅Me₅ C₅Me₅ C≡CSiMe₃ 11.77 (sa, 3H) 1.85 (s, 45H) 0.34 (s, 9H) | 119.0 11.6 2.5 ^b |
| | R = CCPh (26) | NH C₅Me₅ C₅Me₅ C≡CC₆H₅ 11.94 (sa, 3H) 1.91 (s, 45H) 7.70 (m, 2H; <i>o</i> -C ₆ H ₅), 6.97 (m, 2H; <i>m</i> -C ₆ H ₅), 6.85 (m, 1H; <i>p</i> -C ₆ H ₅) | 119.2 11.7 137.8, 131.9, 124.2 ^{b,c} |
| (27) | NH C₅Me₅ C₅Me₅ C≡CSiMe₃ | 11.40 (sa, 4H) 2.23 (s, 60H), 2.03 (s, 30H) 0.48 (s, 18H) | 117.8, 117.7 12.8, 12.0 1.7 ^b |
| (28) | NH C₅Me₅ C₅Me₅ C≡CC₆H₅ | 11.65 (sa, 4H) 2.22 (s, 60H), 1.97 (s, 30H) 7.72 (m, 4H; <i>o</i> -C ₆ H ₅), 7.22 (m, 4H; <i>m</i> -C ₆ H ₅), 7.02 (m, 2H; <i>p</i> -C ₆ H ₅) | |

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

^b Resonancias de los carbonos alquinilo C≡CR no observadas.

^c Una señal no se observa por coincidencia con las del disolvente.

Además, en los espectros de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente del compuesto **24** aparece una resonancia a 6.40 y 103.1 ppm respectivamente, que podrían asignarse a un grupo ciclopentadienilo coordinado de forma pentahapto (η^5),^[130] o un modo de coordinación de menor hapticidad con un proceso dinámico en disolución. Como veremos más tarde, la geometría de este aducto fue determinada en estado sólido mediante difracción de rayos-X y establece que el anillo ciclopentadienilo se une al átomo de cobre de forma $\eta^2(\pi)$, por ello volveremos a considerar este apartado posteriormente (pág. 135).

Por otra parte, los espectros de RMN de los compuestos **25** y **26** muestran, junto con las resonancias originadas por los ligandos Cp* e imido que hemos comentado anteriormente, las señales de los fragmentos correspondientes a los sustituyentes fenilo (Ph) o SiMe₃ del grupo alquinilo. Sin embargo, no fue posible observar las señales debidas a los carbonos que forman el triple enlace en los fragmentos C \equiv CR.

La evolución térmica del complejo **26** en benceno-d₆ para dar el derivado **28**, fue monitorizada por RMN y se muestra en la figura 4.2. Así, al dejar la disolución 16 horas a temperatura ambiente, el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H muestra la presencia mayoritaria del aducto **26** [figura 4.2(a)] y pequeñas señales debidas al complejo **28** y al metaloligando **1**. Cuando la disolución se calienta a 110 °C durante siete días [figura 4.2(b)], los espectros ponen de manifiesto un aumento considerable de las resonancias características del nuevo complejo **28** y la lógica disminución de las correspondientes al compuesto **26**.

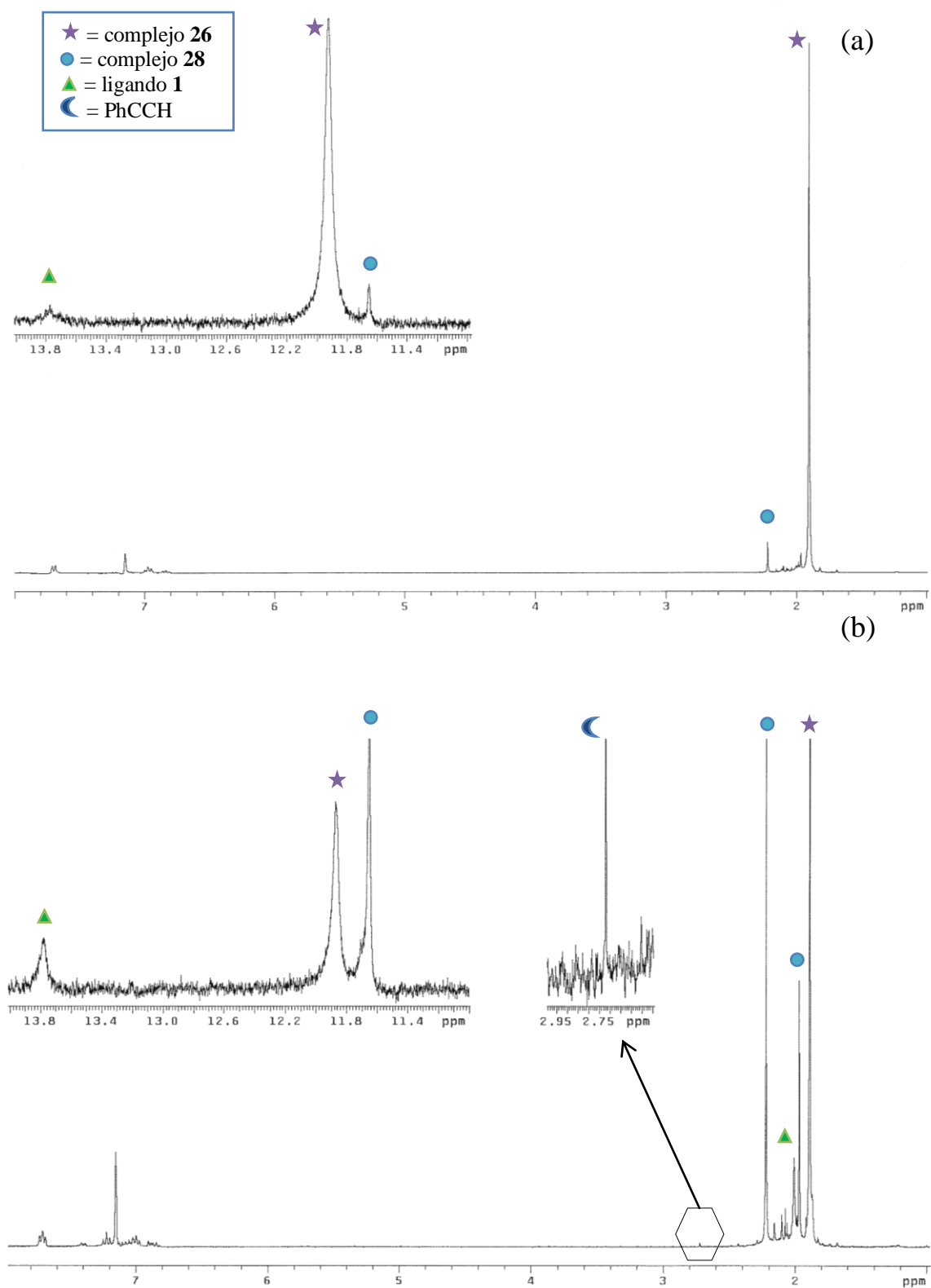


Figura 4.2. Evolución térmica de **26** seguida por espectroscopía de RMN-¹H en benceno-d₆. (a) 16 h a temperatura ambiente. (b) después de 7 días a 110 °C.

Por último, debemos comentar que los espectros de RMN de los complejos **27** y **28** en disolución están en concordancia con una simetría molecular C_5 . En concreto, los espectros de protón registran dos singletes en proporción 2:1 para los ligandos pentametilciclopentadienilo, las resonancias debidas al sustituyente del fragmento alquinilo en cada caso y una señal ancha para los grupos imido.

4.A.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El estudio de las estructuras en estado sólido de los compuestos **21**, **22**, **24**, **25**, **27** y **28** se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Los cristales obtenidos para estas especies son de color rojo intenso o marrón. Las redes cristalinas de los complejos **21**, **22** y **25** alojan en su estructura una molécula de benceno o tolueno, y el compuesto **28** cristaliza con dos moléculas de tolueno por unidad asimétrica.

4.A.2.3.1. Estudio de $[\text{Cu}_2\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**21**)

Los monocristales del complejo **21**· C_6D_6 se obtuvieron a partir de una disolución en benceno- d_6 de los reactivos de partida que se utilizan en su preparación, el compuesto **3** con $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$, en un tubo de RMN a temperatura ambiente. La estructura cristalina se muestra en la figura 4.3 y en la tabla 4.4 se recoge una selección de distancias y ángulos más importantes.

Esta especie está formada por dos cubos $[\text{CuTi}_3\text{N}_4]$ unidos a través de dos aristas mediante enlaces Cu-N, en una disposición similar a los dicubanos de arista unida con elementos del grupo 1 $[\text{M}_2\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-$

$(\text{NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$),^[50,51] y con ángulos de enlace próximos a 90° en cada unidad metalocubana. Además, como ocurría también en estos dicubanos con metales alcalinos, las dos unidades “ $\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\{\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ ” se sitúan en una disposición relativa alternada que minimiza la repulsión estérica entre los ligandos pentametilciclopentadienilo.

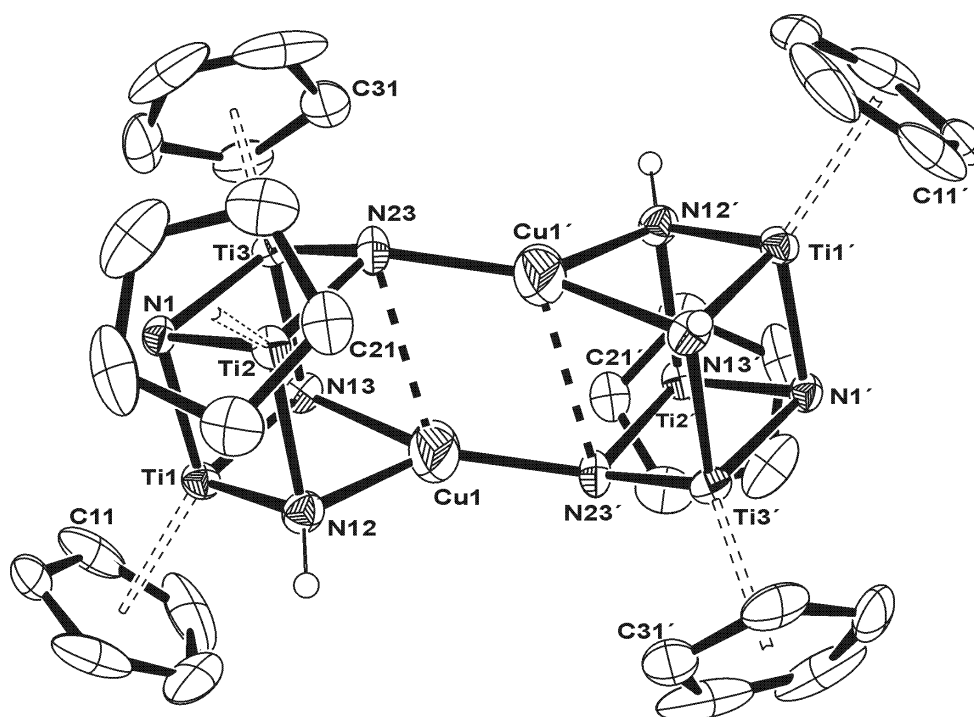


Figura 4.3. Estructura cristalina del complejo **21**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

La estructura cristalina de este compuesto posee un centro de inversión, localizado en el punto medio del segmento que une los dos átomos de cobre. Cada uno de estos centros metálicos posee un entorno tetracoordinado con ángulos de enlace entre $76.4(2)$ y $140.2(2)^\circ$. En cuanto a las distancias Cu-N dentro del cubo, las dos menores [$2.101(5)$ y $2.218(5)$ Å] son similares a las que solemos tener cuando el metaloligando **1** actúa de manera tridentada a este metal, pero algo más grandes que las

encontradas en la bibliografía para los derivados tris(pirazolil)borato de cobre(I) $[(Tp^x)Cu]_2$ (figura 2.9, pág. 37).^[77c,78b-c,79b] En cambio, la distancia mayor [2.690(5) Å] exhibe un valor bastante elevado e indicativo de una interacción más débil.

Tabla 4.4. Parámetros estructurales del complejo **21**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|----------|--------------|----------|
| Cu1-N12 | 2.218(5) | Cu1-N13 | 2.101(5) |
| Cu1-N23' | 1.912(5) | Cu1...N23 | 2.690(5) |
| Cu1...Cu1' | 2.614(2) | N1-Ti1 | 1.916(4) |
| N1-Ti3 | 1.947(4) | N1-Ti2 | 1.952(4) |
| N12-Ti1 | 1.968(5) | N12-Ti2 | 2.007(5) |
| N13-Ti1 | 1.975(5) | N13-Ti3 | 1.987(5) |
| N23-Ti2 | 1.882(5) | N23-Ti3 | 1.891(5) |
| N12-Cu1-N13 | 89.4(2) | N13-Cu1-N23 | 77.6(2) |
| N12-Cu1-N23 | 76.4(2) | N23'-Cu1-N13 | 140.2(2) |
| N23'-Cu1-N12 | 130.0(2) | N23'-Cu1-N23 | 113.2(2) |
| Ti1-N1-Ti2 | 95.4(2) | Ti1-N1-Ti3 | 95.2(2) |
| Ti2-N1-Ti3 | 90.8(2) | Ti1-N12-Ti2 | 92.0(2) |
| Ti1-N13-Ti3 | 92.1(2) | Ti2-N23-Ti3 | 94.8(2) |
| N1-Ti1-N12 | 87.1(2) | N1-Ti1-N13 | 86.8(2) |
| N12-Ti1-N13 | 100.8(2) | N1-Ti2-N23 | 87.1(2) |
| N1-Ti2-N12 | 85.0(2) | N23-Ti2-N12 | 103.6(2) |
| N1-Ti3-N23 | 87.0(2) | N1-Ti3-N13 | 85.6(2) |
| N23-Ti3-N13 | 103.1(2) | | |

Si tenemos en cuenta que la suma de ángulos N13-Cu1-N23', N12-Cu1-N23' y N12-Cu1-N13 [359.6°] es prácticamente 360°, podemos sugerir un entorno trigonal plano para el átomo de cobre y una

interacción débil con N23. De esta forma, los átomos Cu1, N12, N13 y N23' se encontrarían en la base de una pirámide trigonal distorsionada con el vértice apical ocupado por N23.

Los cubos de la estructura cristalina del complejo **21** se asocian mediante dos enlaces cobre-nitrógeno, cuyas distancias [1.912(5) Å] son menores que dentro de cada cubo, aunque no difieren de las determinadas en otros derivados de cobre, como en la estructura tetranuclear del amido de partida [$\{\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$] [1.917 - 1.925°].^[119]

El resto de distancias y ángulos medios 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 respecto al ligando de partida neutro: Ti-N = 1.95(5) Å [1.924 Å en **1**], Ti-N-Ti = 93.4(2)° [93.7° en **1**], N1-Ti-N = 87.0(2)° [85.9° en **1**] y N-Ti-N = 102.5(2)° [107.5° en **1**].

Finalmente, la estructura de este dicubano **21** recuerda a la que presenta el complejo heterometálico con puentes sulfuro descrito en 1988 por Shibahara y colaboradores y que mostramos en la figura 4.4.^[131]

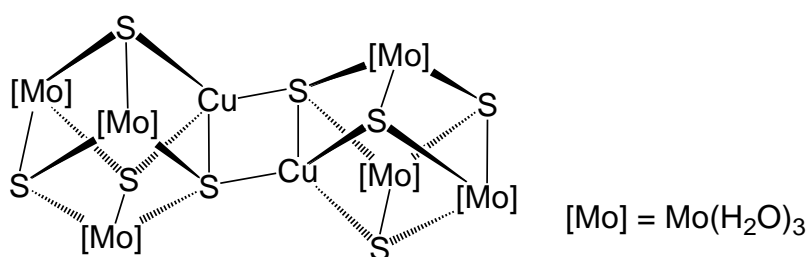


Figura 4.4. Complejo $[\text{Cu}_2\{(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-S})\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$.

4.A.2.3.2. Estudio de $[\text{Ag}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**22**)

Los monocristales del compuesto **22**·C₇H₈ resultaron de la difusión lenta a temperatura ambiente de una disolución en tolueno del derivado de litio $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ sobre otra del aducto **7** en el mismo disolvente. En la figura 4.5 se representa la estructura de este complejo, en la que se observan dos unidades $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$ conectadas a través de dos átomos de plata. Los fragmentos $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$ presentan en su periferia tres ligandos Cp* coordinados a los centros metálicos.

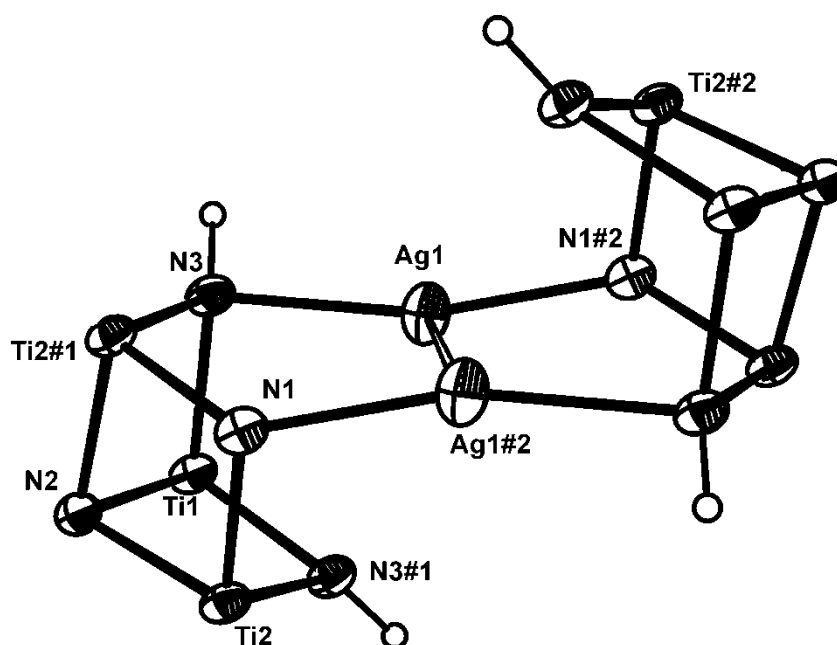


Figura 4.5. Estructura cristalina del complejo **22**. Los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

La estructura cristalina posee un centro de inversión situado en el punto medio del segmento que une los dos átomos de plata. Además, la geometría de este compuesto permite distinguir un ciclo $[\text{Ag}_2\text{Ti}_2\text{N}_4]$ de ocho eslabones con una disposición que recuerda a la conformación *silla* del ciclohexano, en la que los átomos de titanio y los grupos imido (NH) están fuera del plano que forman Ag1, Ag1#2, N1 y N1#2. Por otro lado,

los átomos de nitrógeno que intervienen en el ciclo actúan como puente entre tres metales: dos átomos de titanio y uno de plata.

Las distancias y ángulos más significativos se recogen en la tabla 4.5. Los átomos de plata presentan un entorno lineal, con un ángulo N-Ag-N de $165.1(1)^\circ$. Las distancias Ag-N difieren entre sí significativamente; con los grupos nitruro (N1 y N1#2) es de $2.096(4)$ Å, mientras que con los ligandos imido (N3 y N3#2) es más larga, $2.200(3)$ Å. En este mismo sentido, también es reseñable la diferencia de las distancias de enlace de los nitrógenos N1 y N3 con el átomo de titanio (Ti2#1) que comparten, $1.874(2)$ y $1.998(3)$ Å respectivamente.

Tabla 4.5. Parámetros estructurales del complejo **22**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) | | | |
|--|----------|---------------|----------|
| Ag1-N1#2 | 2.096(4) | Ag1-N3 | 2.200(3) |
| Ti2#1-N3 | 1.998(3) | Ti2#1-N1 | 1.874(2) |
| Ti2#1-N2 | 1.950(2) | Ti1-N3 | 1.951(3) |
| Ti1-N2 | 1.945(3) | Ti1...Ti2#1 | 2.856(1) |
| Ag...Ag | 2.966(1) | Ti2#1...Ti2 | 2.780(2) |
| N1#2-Ag1-N3 | 165.1(1) | Ag1-N3-Ti2#1 | 108.5(2) |
| Ag1#2-N1-Ti2#1 | 131.9(2) | Ag1-N3-Ti1 | 93.6(1) |
| Ag1#2-N1-Ti2 | 108.4(1) | Ti2#1-N1-Ti2 | 95.8(1) |
| Ti1-N2-Ti2 | 94.3 (2) | Ti2-N2-Ti2#1 | 90.9 (2) |
| Ti1-N3-Ti2 | 92.6 (2) | N3-Ti2#1-N1 | 106.6(2) |
| N3-Ti1-N3#1 | 105.1(2) | N1-Ti2#1-N2 | 86.4(2) |
| N2-Ti2#1-N3 | 85.4(2) | N2-Ti-N3 | 86.8(1) |
| Ti2-Ti1-Ti2#1 | 58.3(1) | Ti2-Ti2#1-Ti1 | 60.9(2) |

Para finalizar, la distancia Ag...Ag [2.966(1) Å], que no es muy diferente a la determinada en el clúster **15** [2.978(3) Å], es mayor que en la plata metálica (2.89 Å) pero claramente inferior a la suma de los radios de van der Waals de los centros metálicos (3.44 Å).^[116] En la bibliografía podemos encontrar otros derivados dinucleares de plata(I) con una distancia entre los centros metálicos similar a la especificada en nuestro complejo.^[132] Esta distancia Ag...Ag en el compuesto **22** es más corta que la existente entre N1 y N3 (3.100 Å) en el núcleo [Ti₃N₄], lo que produce un ángulo N1#2-Ag1-N3 de 165.1(1)° y avala la presencia de cierta interacción metalofílica.^[133]

En la figura 4.6.b se representa una estructura análoga con mercurio donde se descarta la interacción metal-metal y, a diferencia del complejo con plata (figura 4.6.a), los átomos de mercurio se alejan entre sí.^[53,54]

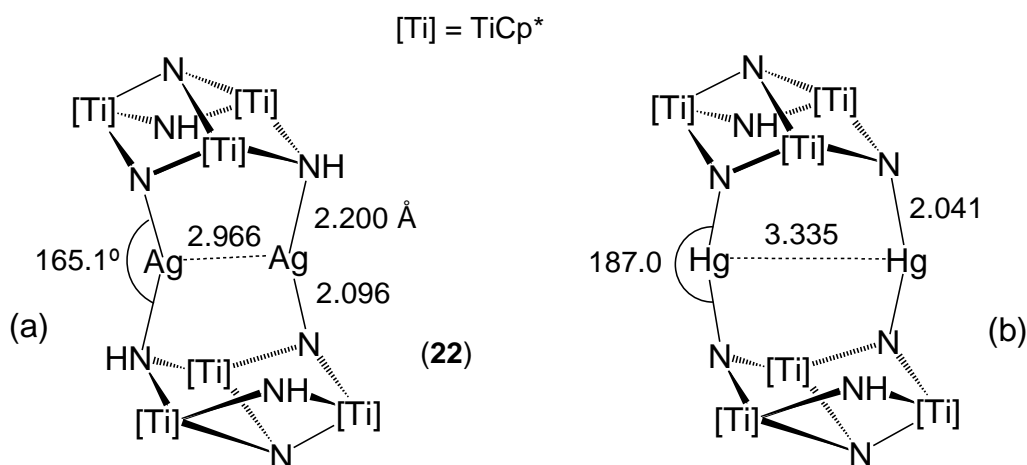


Figura 4.6.

4.A.2.3.3. Estudio del complejo [(Cp)Cu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**)

El derivado **24** se aisló en forma de monocristales mediante enfriamiento a -20 °C de una disolución concentrada del compuesto en

tolueno a la que se le añade hexano. La figura 4.7 muestra la estructura cristalina del complejo y en la tabla 4.6 se ha realizado una selección de las distancias y ángulos más significativos.

En la estructura de este compuesto se distingue la unidad $[\text{CuTi}_3\text{N}_4]$ con geometría de cubo y de nuevo destaca el comportamiento del complejo **1** como ligando tridentado frente a cobre. El cubo se halla rodeado por tres grupos orgánicos pentametilciclopentadienilo y un ligando ciclopentadienilo. La estructura presenta un plano de simetría que pasa por los átomos Cu1, Ti2, N11 y N1 del cubo y el átomo de carbono C3 del grupo C_5H_5 . 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 **1**.

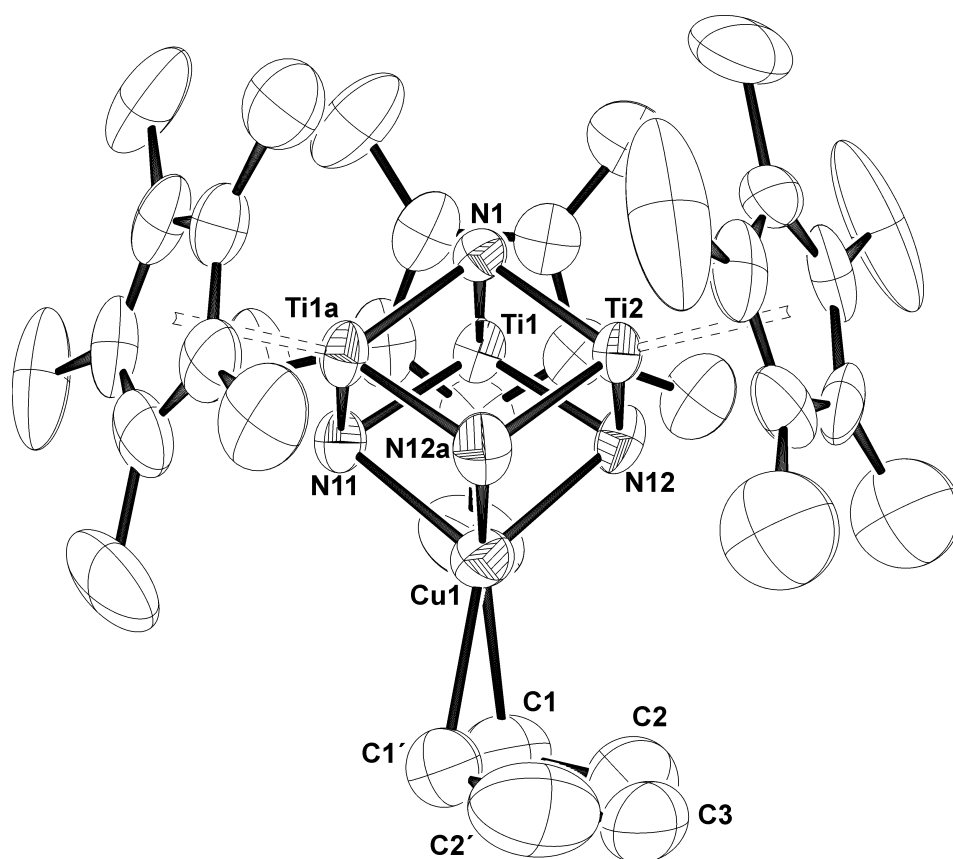


Figura 4.7. Estructura del complejo **24**.

El átomo de cobre está unido a los tres grupos imido del metaloligando **1** y a dos átomos de carbono C1 y C1' del ligando ciclopentadienilo. De esta forma, si consideramos un centroide (Cm) entre esos dos carbonos, el entorno geométrico que exhibe el átomo de cobre es tetraédrico distorsionado, donde los ángulos N-Cu-N son de 90.5(2)°, mientras que los ángulos N-Cu-Cm son de 122.0 y 126.4°. Las distancias de enlace Cu-N [2.137(4) - 2.156(5) Å] son similares a las encontradas en otros aductos de cobre en los que el metaloligando **1** también actúa de manera tridentada.

Tabla 4.6. Parámetros estructurales del complejo **24**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|------------------------|-----------|
| Cu-N12 | 2.137(4) | Cu-N11 | 2.156(5) |
| Cu-C1 | 2.263(6) | Cu...C2 | 2.953(9) |
| Cu...C3 | 3.299(11) | C1-C2 | 1.410(11) |
| C1-C1' | 1.317(14) | C2-C3 | 1.317(11) |
| Ti-N1 | 1.941(2)* | Ti-N | 1.954(4)* |
| Ti...Ti | 2.840(1)* | Cu-Cm ^a | 2.166 |
| N11-Cu-N12 | 90.5(1) | N12-Cu-N12' | 90.5(2) |
| N11-Cu-C1 | 120.5(2) | N12-Cu-C1 | 111.1(2) |
| N12'-Cu-C1 | 140.7(2) | C1-Cu-C1' | 33.8(4) |
| N11-Cu-Cm ^a | 122.0 | N12-Cu-Cm ^a | 126.4 |
| Cu-C1-C2 | 104.6(5) | Cu-C1-C1' | 73.1(2) |
| C2-C1-C1' | 107.6(6) | C1-C2-C3 | 106.7(9) |
| C2-C3-C2' | 111.1(11) | Cu-Cm-C2 ^a | 98.0 |
| Cu-Cm-C3 ^a | 101.8 | Cu-N-Ti | 83.6(2)* |
| Ti-N-Ti | 93.2(2)* | N-Ti-N | 102.3(1)* |
| N-Ti-N1 | 86.2(2)* | Ti-N1-Ti | 94.0(1)* |

*Valores medios. ^a Cm = centroide entre los átomos C1 y C1'.

Por otro lado, las distancias entre el centro metálico y los átomos de carbono del grupo ciclopentadienilo [2.263(6) Å a C1, 2.953(9) Å a C2 y 3.299(11) Å a C3] y el ángulo diedro entre los planos formados por Cu1-C1-C1' y el anillo C₅H₅ [101.3°] son coherentes con la existencia de una coordinación tipo $\eta^2(\pi)$ para este grupo. No obstante, el valor del ángulo diedro que acabamos de destacar se aleja del teórico y más adecuado de 90°, debido posiblemente al impedimento estérico que se establece entre el ciclopentadienilo y el ligando Cp* enlazado a Ti2. Dicho impedimento podría relacionarse también con la orientación no paralela del anillo C₅H₅ y del plano que forman los átomos N11-N12-N12' (ángulo diedro de 14.0°).

Al mismo tiempo, merece la pena destacar las longitudes de enlace carbono-carbono en el anillo η^2 -C₅H₅. Así, por ejemplo, la distancia C1-C1' [1.317(14) Å] es muy similar a la de los enlaces C=C en el ciclopentadieno [1.344 (experimental) y 1.328 (calculado) Å]^[134] y en el etileno [1.313 (experimental) y 1.333 (calculado) Å]^[135] libres. Por otro lado, la longitud de enlace C1-C2 [1.410(11) Å] es algo más corta que la distancia C(sp²)-C(sp²) en el derivado libre C₅H₆ [1.460 (experimental) y 1.476 (calculado) Å].^[134] Por último, la distancia de enlace C2-C3 [1.317(11) Å] es muy similar a la típica para un doble enlace.

Estudios teóricos realizados recientemente sugieren que el enlace entre una olefina y cobre(I) es en gran parte de naturaleza electrostática y con poca contribución covalente.^[136] En estos casos la interacción covalente se debe principalmente a la donación σ de la olefina al orbital s del cobre, puesto que la retrodonación π del metal al orbital π^* del

alqueno es escasa o nula. Si ahora trasladamos esta descripción a la situación de enlace entre el ligando ciclopentadienilo y el átomo de cobre en el complejo **24**, podríamos proponer las formas resonantes que aparecen en la figura 4.8.

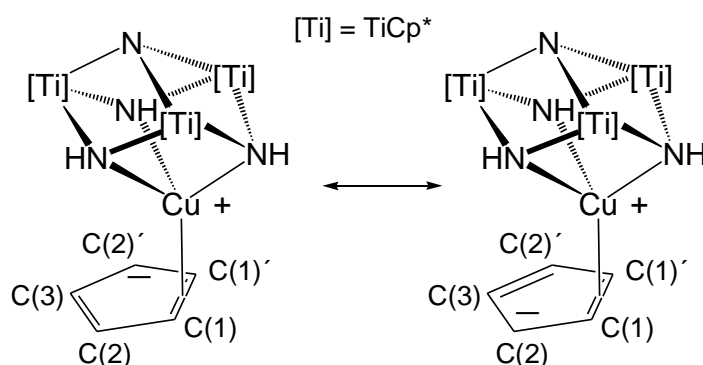


Figura 4.8. Formas resonantes propuestas para el complejo **24**.

Se conocen algunos complejos de cobre(I) con el ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$,^[130] pero a pesar de que este tipo de sistemas son muy estables y comunes para otros metales, en el caso de cobre, el enlace no es suficientemente fuerte y en muchas ocasiones se produce la pérdida del ligando ciclopentadienilo.^[127] Por otro lado, el modo de coordinación $\eta^2(\pi)$ de este grupo a cobre sólo se ha publicado por Jutzi y colaboradores en los fragmentos aniónicos de los complejos $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (figura 4.9a) y $[\text{Li}(12\text{-corona-4})_2][\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\cdot 2\text{THF}$ (figura 4.9b),^[137] que presentan una estructura de “slipped-sandwich”. La distancia Cu1-C1 [2.263(6) Å] en nuestro complejo no es muy distinta a las determinadas en el derivado $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (figura 4.9a), 2.146 - 2.223 Å,^[137] y a las encontradas en la bibliografía para otros complejos de cobre con ligandos areno coordinados de forma $\eta^2(\pi)$.^[138]

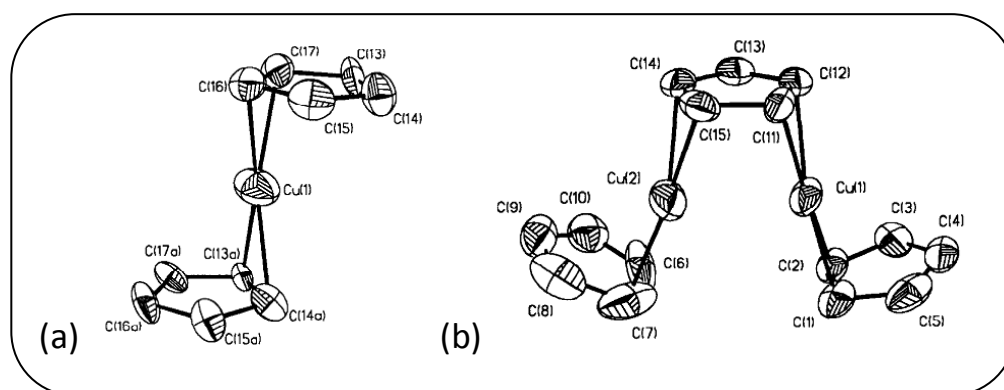


Figura 4.9.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 del complejo $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (figura 4.9a) a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ muestran resonancias para los grupos C_5H_5 , en consonancia con su estructura en estado sólido, mientras que los espectros a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ revelan una única señal para esos ligandos debido a la existencia de un proceso fluxional en disolución. Sin embargo, el espectro de RMN- ^1H del complejo **24** a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ muestra una señal estrecha para el grupo ciclopentadienilo, lo que indica una barrera de energía más pequeña para el proceso dinámico que tiene lugar en nuestro sistema.

Finalmente destacar que aunque no es muy común, este modo de coordinación $\eta^2(\pi)$ también se da en derivados bis(ciclopentadienilo) de otros metales, como zinc y cadmio.^[139,140]

4.A.2.3.4. Estudio de $[(\text{Me}_3\text{SiCC})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**25**)

El derivado **25** pudo caracterizarse mediante difracción de rayos-X de un monocristal obtenido al enfriar a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ una disolución concentrada de la reacción entre el complejo **3** y trimetilsililacetiluro de litio en hexano. La estructura cristalina en estado sólido del complejo se muestra en la

figura 4.10 y está formada por un núcleo $[\text{CuTi}_3\text{N}_4]$ tipo cubo, rodeado por tres ligandos orgánicos Cp^* y un fragmento trimetilsililetinilo.

Si comparamos el *core* metalocubano de este compuesto con el del complejo **24**, veremos que es muy similar y se trata también de un cubo casi perfecto con ángulos N-Cu-N y Ti-N-Ti cercanos a 90° .

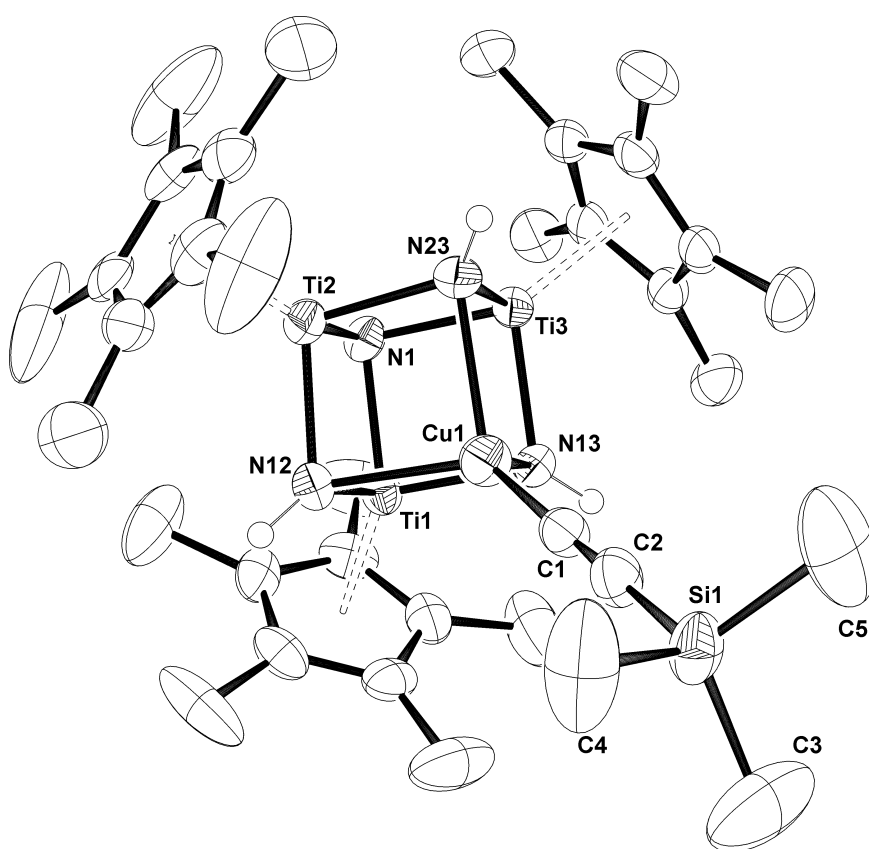


Figura 4.10. Estructura del complejo **25**.

En la tabla 4.7 se recogen los datos más significativos de distancias y ángulos de la estructura del compuesto **25**. El entorno del átomo de cobre es tetraédrico distorsionado con ángulos N-Cu-N en el intervalo $88.4(1)$ - $89.3(1)^\circ$ y N-Cu-C1 de $123.6(1)$ - $127.4(1)^\circ$. Las distancias Cu-N [media: $2.17(2)$ Å] no son muy diferentes a las encontradas en el complejo **24**.

Tabla 4.7. Parámetros estructurales del complejo **25**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|------------|------------|-----------|
| Cu-N12 | 2.163(2) | Cu-N13 | 2.167(2) |
| Cu-N23 | 2.193(2) | Cu-C1 | 1.917(3) |
| C1-C2 | 1.215(4) | C2-Si | 1.831(3) |
| Ti-N1 | 1.940(2)* | Ti-N | 1.962(6)* |
| Ti...Cu | 2.787(12)* | Ti...Ti | 2.846(1)* |
| N12-Cu-N13 | 89.3(1) | N12-Cu-N23 | 88.4(1) |
| N13-Cu-N23 | 89.0(1) | N12-Cu-C1 | 127.0(1) |
| N13-Cu-C1 | 127.4(1) | N23-Cu-C1 | 123.6(1) |
| Cu-C1-C2 | 177.6(3) | C1-C2-Si | 177.7(3) |
| Ti-N-Cu | 84.6(4)* | Ti-N1-Ti | 94.3(1)* |
| N1-Ti-N | 86.2(2)* | Ti-N-Ti | 93.0(4)* |
| N-Ti-N | 101.9(4)* | Ti-Ti-Ti | 60.0(1)* |

*Valores medios.

Por otro lado, si nos fijamos en el valor de la distancia de enlace Cu1-C1 [1.917(3) Å], encontramos que es próximo al de los complejos de cobre con el grupo alquinilo terminal que se describen en la bibliografía y que hemos citado anteriormente [intervalo: 1.88 - 1.91 Å].^[128] Además, la distancia C1-C2 [1.215(4) Å] y los ángulos que contienen el triple enlace [177.6(3) y 177.7(3)°] se hallan en el rango habitual para ligandos alquinilo terminales.^[129]

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

4.A.2.3.5. Estudio de los complejos **27** y **28**.

El complejo $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-CCSiMe}_3)\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**27**) cristalizó en una mezcla de disolventes tolueno/hexano a temperatura ambiente, y la especie $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-CCPh})\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**28**) se obtuvo al dejar enfriar, hasta alcanzar la temperatura ambiente, una disolución en tolueno con los reactivos de partida que había sido previamente calentada a 110 °C durante varios días. En la tabla 4.8 aparece una selección de distancias y ángulos para ambos compuestos, donde se puede observar que presentan una estructura molecular análoga y por lo tanto se comentarán conjuntamente.

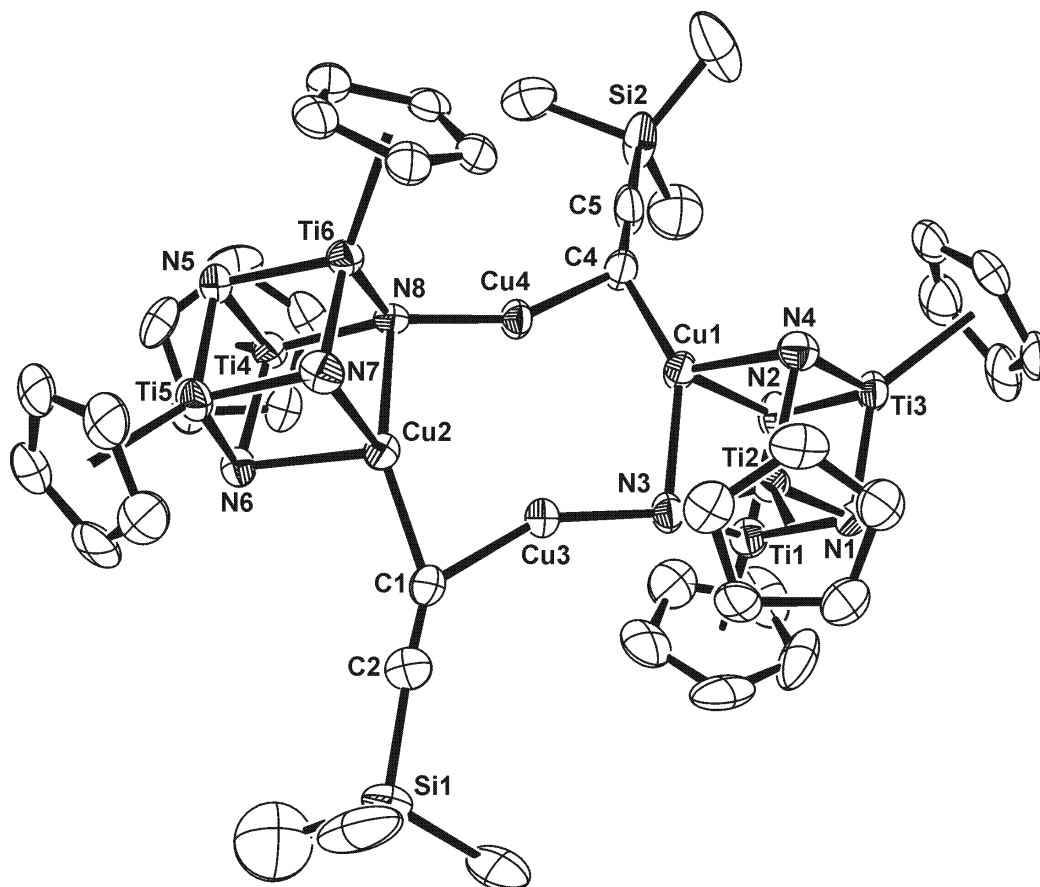


Figura 4.11. Estructura cristalina del complejo **27**. Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

Tabla 4.8. Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos de los complejos **27** y **28**.

| | 27 (R = SiMe ₃) | 28 (R = Ph) |
|--------------|------------------------------------|--------------------|
| Cu1-C4 | 1.949(8) | 1.945(4) |
| Cu1-N | 2.148(7)-2.161(6) | 2.120(3)-2.193(3) |
| Cu1...Cu4 | 2.477(1) | 2.493(2) |
| Cu2-C1 | 1.982(8) | 1.959(5) |
| Cu2-N | 2.161(6)-2.167(6) | 2.128(4)-2.182(3) |
| Cu2...Cu3 | 2.475(2) | 2.513(2) |
| Cu3-C1 | 1.961(8) | 1.937(4) |
| Cu3-N3 | 1.854(6) | 1.858(3) |
| Cu4-C4 | 1.954(8) | 1.942(4) |
| Cu4-N8 | 1.864(6) | 1.865(3) |
| C1-C2 | 1.193(1) | 1.200(6) |
| C4-C5 | 1.233(1) | 1.224(6) |
| N-Cu1-N | 88.4(2)-89.5(3) | 87.8(1)-89.5(1) |
| C4-Cu1-N | 101.9(3)-146.5(3) | 102.5(2)-150.2(2) |
| C4-Cu1-Cu4 | 50.7(2) | 50.1(1) |
| N-Cu2-N | 88.2(2)-89.1(2) | 87.6(2)-88.6(2) |
| C1-Cu2-N | 104.1(3)-148.9(3) | 98.5(2)-136.7(2) |
| C1-Cu2-Cu3 | 50.7(2) | 49.5(1) |
| C1-Cu3-Cu2 | 51.5(2) | 50.2(1) |
| C1-Cu3-N3 | 153.2(3) | 150.8(2) |
| N3-Cu3-Cu2 | 155.3(2) | 158.9(1) |
| C4-Cu4-Cu1 | 50.5(2) | 50.2(1) |
| C4-Cu4-N8 | 153.7(3) | 149.1(2) |
| N8-Cu4-Cu1 | 155.6(2) | 160.3(1) |
| Cu2-C1-Cu3 | 77.8(3) | 80.4(2) |
| Cu2-C1-C2 | 148.0(7) | 146.2(4) |
| Cu3-C1-C2 | 134.0(7) | 132.3(4) |
| C1-C2-Si1/C3 | 173.5(9) | 175.4(6) |
| Cu1-C4-Cu4 | 78.8(3) | 79.8(2) |
| Cu1-C4-C5 | 147.0(7) | 149.5(4) |
| Cu4-C4-C5 | 134.1(7) | 130.7(4) |
| C4-C5-Si2/C6 | 168.6(1) | 175.8(5) |

Las estructuras de estos complejos están constituidas por dos cubos $[\text{CuTi}_3\text{N}_4]$ unidos a través de dos fragmentos $[\text{Cu}(\text{CCR})]$ que actúan como ligandos puente (figura 4.11). Cada átomo de cobre de los sistemas cubanos (Cu1 y Cu2) se enlaza a tres nitrógenos y al carbono- α de un grupo alquinilo. Así, las distancias de enlace Cu-N [2.120(3) - 2.193(3) Å] y los ángulos N-Cu-N [87.8(2) - 89.5(2)°] son similares a los encontrados en los complejos **24** y **25**. Sin embargo, los ángulos N-Cu1/Cu2-C [98.5(2) - 150.2(2)°] y las distancias de enlace Cu1/Cu2-C [1.945(4) - 1.982(8) Å] son diferentes a las del complejo anterior **25** con un acetiluro terminal [123.6(1)-127.4(1)° y 1.917(3) Å] debido a la coordinación puente (μ - $\eta^1:\eta^1$) del ligando alquinilo que contienen estos derivados **27** y **28**.

Si consideramos las interacciones metalofílicas Cu1...Cu4 y Cu2...Cu3, el entorno de los átomos Cu1 y Cu2 se puede describir como bipirámide trigonal distorsionada, donde dos nitrógenos y el otro átomo de cobre (N2, N4 y Cu4 en el caso de Cu1 y N6, N7 y Cu3 para Cu2) ocupan las posiciones ecuatoriales (la suma de ángulos en torno a Cu1 y Cu2 en el plano ecuatorial es cercana a 360°); mientras que el otro nitrógeno y el átomo de carbono- α del grupo alquinilo (N3 y C4 para Cu1, N8 y C1 para Cu2) se encuentran en posiciones axiales.

Por otra parte, los átomos de cobre, Cu3 y Cu4, se unen al carbono- α del alquinilo puente correspondiente y al nitruro de un azametalocubano, con distancias Cu-C de 1.937(4) - 1.961(8) Å y Cu-N de 1.854(6) - 1.865(3) Å. Estas longitudes de enlace cobre-nitrógeno son significativamente inferiores a las determinadas dentro de cada cubo, pero similares a las encontradas para cobre(I) dicoordinado en los

sistemas descritos en el *Capítulo 3* (complejos **11**, **12**, **13**, **17-19**). No obstante, los ángulos de enlace N-Cu₃/Cu₄-C [149.1(2) - 153.7(3)°] se alejan mucho de 180° y la geometría alrededor de esos átomos no es lineal. Sin embargo, si consideramos las interacciones Cu...Cu, la esfera de coordinación se puede describir entonces como trigonal plana (suma de ángulos 359.6 - 360.0°).

La disposición triangular plana también está presente en torno a los carbonos acetilénicos C1 y C4 (suma de ángulos 358.9 - 360.0°) y de esta manera podemos considerar un plano que contiene los átomos N3, Cu3, Cu2, C1 y C2 y otro que incluye a N8, Cu4, Cu1, C4 y C5. Además, el ángulo diedro que existe entre ellos (26.9° para **27** y 45.3° en **28**) pone de manifiesto que el anillo de ocho miembros [Cu₄C₂N₂] presente en estas moléculas no es plano (figura 4.12). Esta disposición podría relacionarse con los requerimientos estéricos de los grupos alquinilo y los ligandos pentametilciclopentadienilo de los complejos. Además, dicho impedimento estérico podría ser también la causa de la orientación casi perpendicular que mantienen los anillos fenilo y los planos Cu₂C₂N que hemos comentado antes en el complejo **28**.

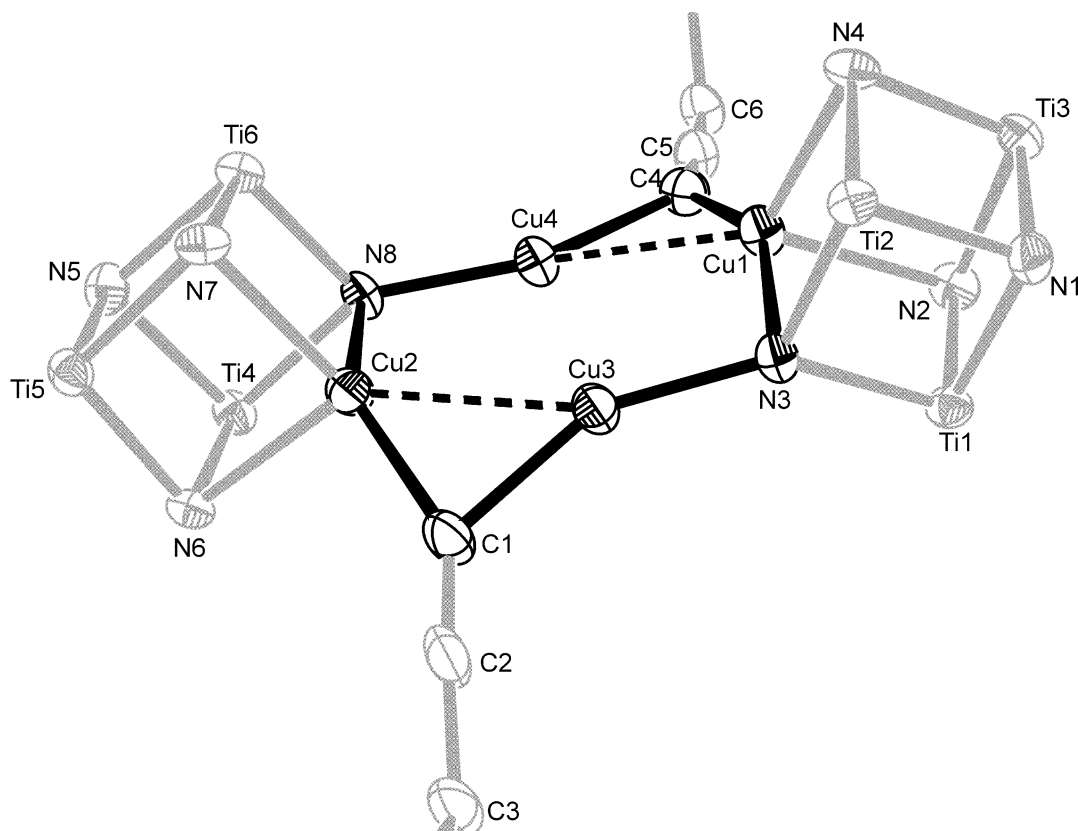


Figura 4.12. Estructura del complejo **28**, donde se resalta el ciclo $[Cu_4C_2N_2]$. Los ligandos Cp* y los anillos fenilo se han omitido para simplificar el dibujo.

Por otro lado, cada ligando alquinilo se coordina de manera $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$ a dos átomos de cobre, con distancias Cu-C1/C4 [1.937(4) - 1.982(8) Å], sólo ligeramente mayores a las encontradas para el compuesto con alquinilo terminal **25**. Además, las distancias entre cobre y los otros átomos de carbono del fragmento acetiluro (C2 y C5) son claramente más largas [2.885-3.063 Å] y descartan las interacciones π con los grupos alquinilo. También confirman este hecho, la distancia $C\equiv C$ [1.193(1) - 1.233(1) Å] y los ángulos de enlace casi lineales de los fragmentos $C\equiv C\text{-Si/C}$ [168.6(1) - 175.8(5)°].

Otro aspecto interesante a destacar es que, aunque las distancias Cu-C1/C4 en estos complejos son prácticamente idénticas, los ángulos Cu3/Cu4- $C\equiv C$ [130.7(4) - 134.1(7)°] son algo más cerrados que Cu1/Cu2-

$C\equiv C$ [146.2(4) - 149.5(4)°]. De esta manera, los fragmentos alquínico quedan orientados hacia regiones donde el impedimento estérico es claramente menor.

Como hemos comprobado, la originalidad y complejidad estructural de los derivados **27** y **28** supone un reto a la hora de discutir los distintos parámetros y situaciones de enlace. Este hecho es más patente si intentamos abordar la posibilidad de interacción metalofílica, enlace metal-metal o contacto entre los átomos de cobre unidos a los ligandos alquínico. Las distancias que separan estos átomos [2.475(2) - 2.513(1) Å] son menores que la determinada en cobre metálico (2.56 Å); lo que es por otra parte, una situación muy común en sistemas organometálicos di- o polinucleares de cobre,^[141] y puede sugerir la presencia de cierta interacción cobre-cobre. Sin embargo, no podemos descartar que la cercanía de los centros metálicos esté condicionada por la eficacia del enlace con el ligando puente.^[142]

4.B. REACTIVIDAD DE AZAMETALOCUBANOS DE TITANIO QUE CONTIENEN TRIFLATOS DE COBRE O PLATA

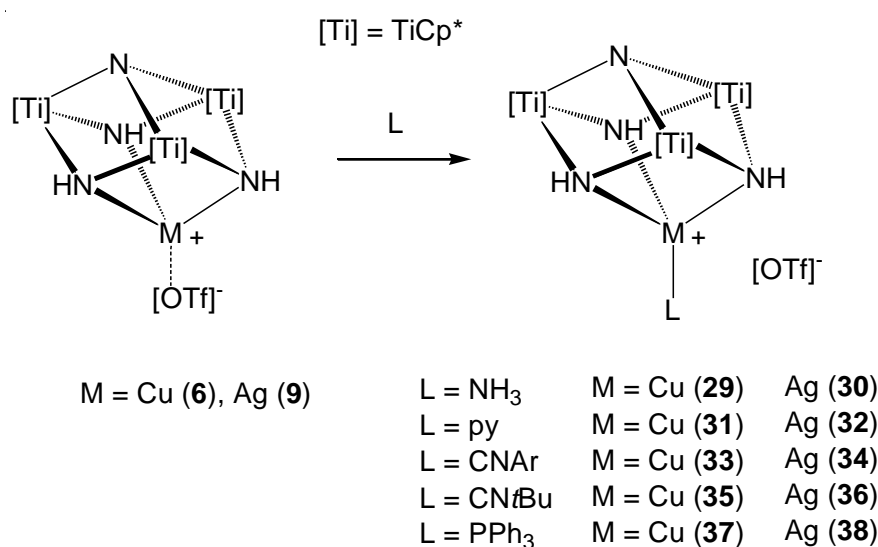
4.B.1. ESTUDIO PREPARATIVO

En este apartado estudiaremos la reactividad de los azaheterometalocubanos $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**6**) y $[(CF_3SO_2O)Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**9**) en procesos de sustitución de un ligando tan lábil como el trifluorometanosulfonato por diversas moléculas dadoras como amoníaco, piridina, isocianuros o fosfanos.

Efectivamente, el tratamiento de los complejos **6** y **9** con exceso de amoníaco en tolueno a temperatura ambiente (esquema 4.10) permite aislar los aductos $[(H_3N)M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ [$M = Cu$ (**29**), Ag (**30**)] con rendimientos moderados (77 y 50%, respectivamente). Estos aductos también se obtienen en pequeñas fracciones cuando intentamos cristalizar los complejos **6** y **9** en tolueno. Posiblemente, la hidrólisis de una cierta cantidad de estos derivados suministra el amoníaco necesario para que tenga lugar el desplazamiento del triflato y la formación de los compuestos **29** y **30**.

Continuando con este estudio, los compuestos **6** y **9** también reaccionan de manera relativamente sencilla con piridina, 2,6-dimetilfenilisocianuro, *terc*-butilisocianuro y trifenilfosfano en tolueno a temperatura ambiente, para dar los correspondientes aductos **31-38** con buenos rendimientos (60 - 90%) y en forma de sólidos pulverulentos de color naranja, verde o amarillo. Además, se realizaron estudios

preliminares dirigidos a la incorporación de otras especies que pueden actuar como ligandos (THF, MeCN, COD y PhCCH) en diferentes condiciones, pero en estos casos no se pudieron aislar los aductos correspondientes y recuperamos los compuestos de partida **6** y **9** al eliminar el disolvente.



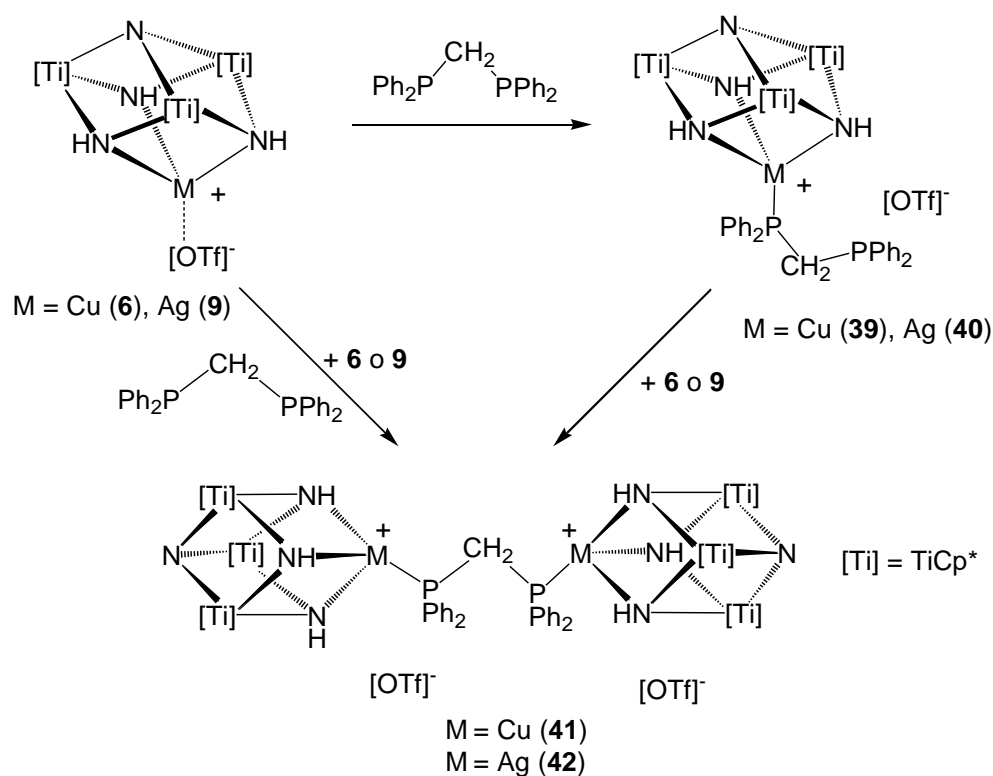
Esquema 4.10.

Los complejos **29-38** son solubles en disolventes halogenados como diclorometano y cloroformo, insolubles en hexano y poco solubles en benceno y tolueno. Todos los aductos sintetizados son estables en estado sólido o en disolución bajo atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo, aunque los derivados de plata son fotosensibles y deben guardarse en ausencia de luz.

Mediante diversas experiencias seguidas por resonancia magnética nuclear, se observó que la adición de trifenilfosfano a los complejos **29-36** en cloroformo- d_1 conseguía el desplazamiento de los ligandos NH_3 , py o CNR de la esfera de coordinación de cobre o plata para dar inmediatamente los complejos $[(Ph_3P)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$

(**37**) y $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**38**). Como era de esperar los enlaces Cu/Ag-P son especialmente fuertes, y por ello pensamos en la posibilidad de unir dos unidades azametalocubanas “ $\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}$ ” ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) mediante ligandos bidentados de tipo bisfosfano $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$.

Así, la adición del ligando metilenobis(difenil)fosfano (dppm) a los complejos **6** y **9** en proporción molar 1:1 con tolueno como disolvente y a temperatura ambiente, lleva a la obtención, como en casos anteriores, de los aductos monocubanos $[(\text{dppm})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**39**) y $[(\text{dppm})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**40**) (esquema 4.11) como sólidos amarillos con buenos rendimientos (80 y 76%). Por otro lado, al realizar la reacción del compuesto **9** con dppm en proporción molar 2:1 a temperatura ambiente en tolueno, se sintetizó y caracterizó el dicubano con plata $[\{\text{Ag}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2(\mu\text{-dppm})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**42**), en el que el ligando bisfosfano coordina cada fósforo a un centro metálico diferente, uniendo así las dos unidades cubanas a través de los átomos de plata. El compuesto **42** se obtiene como un sólido amarillo con un 60% de rendimiento y es estable en estado sólido o en disolución durante largos periodos de tiempo.



Esquema 4.11.

Sin embargo, la reacción análoga en proporción 2:1 entre el derivado de cobre **6** y dppm no es completa, y se obtiene un sólido cuyo espectro de RMN de protón muestra resonancias debidas al complejo $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2(\mu\text{-dppm})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**41**), el aducto de partida **6** y el monocubano **39**. Una mezcla de productos similar se observó por RMN-¹H al tratar una disolución del derivado **39** en cloroformo-d₁ con un equivalente del compuesto **6**. Sólo después de añadir un ligero exceso de **6** a esta mezcla, el espectro de RMN nos confirma la desaparición de las señales del complejo **39** y permite la caracterización por resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 del compuesto **41**.

Al analizar los resultados obtenidos, se pensó que quizás el ligando bisfosfano elegido tenía una cadena hidrocarbonada tan corta que podía no ser la más adecuada, por motivos estéricos, para unir dos unidades

mezcla, el bisfosfano libre desaparece y podemos caracterizar el aducto **43** mediante espectroscopía de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Por último, nos propusimos probar la estabilidad de los aductos con fosfano frente a reactivos nucleófilos más energéticos como las amidas de litio. Así, la reacción en tubo de RMN del aducto $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**37**) con $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ en benceno- d_6 a temperatura ambiente, proporcionó espectros con señales correspondientes al complejo neutro $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**23**) junto con resonancias debidas a la amina y un sólido fino en el fondo del tubo, posiblemente triflato de litio. Lógicamente, este proceso debe transcurrir mediante la deprotonación directa de uno de los grupos imido puente del metaloligando coordinado. La reacción similar con el aducto iónico **38** origina también amina, pero no permite obtener el complejo neutro con plata.

4.B.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

El estudio estructural de los aductos azaheterometalocubanos sintetizados se llevó a cabo mediante análisis elemental de C, H, N y S (ver *Capítulo 5. Parte experimental*), espectrofotometría infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear en disolución de protón, carbono-13, flúor-19 y de fósforo-31 cuando corresponde. Además las estructuras de los complejos **29**, **30**, **35**, **39**, **40** y **43** han sido establecidas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

4.B.2.1. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Las señales más significativas de los espectros de infrarrojo en estado sólido (KBr) de los compuestos **29-36** se muestran en las tablas 4.9 y 4.10. Por otro lado, las principales bandas de absorción encontradas para los complejos que contienen ligandos fosfano (**37-40**, **42** y **44**) se recogen en la tabla 4.11.

Los espectros de todos los complejos revelan las bandas características de los sistemas Ti-N-Ti, el grupo Cp*, así como las correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces Ti-Cp*.

En el espectro de IR de los aductos **29** y **30** podemos observar múltiples bandas en la región de 3380 a 3180 cm⁻¹ debidas a la presencia de NH₃ y de los grupos imido (μ -NH). Naturalmente, esta parte del espectro se simplifica para el resto de aductos puesto que sólo aparecen dos absorciones originadas por la vibración de tensión de los ligandos imido puente, $\nu_{st}(\text{NH})$.

Por otra parte, también se pueden destacar las absorciones a 1620 (29) y 1617 (30) cm^{-1} correspondientes a la vibración de deformación $\delta(\text{HNH})$ del amoniaco coordinado.^[102,143]

Tabla 4.9. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de $[(\text{L})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (29-32).^a

| | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | OTf | Otras (L) |
|---------------------------------------|---|--|--------|---------------------------------------|---|--|
| M = Cu L = NH ₃ (29) | 3383 d, 3355 d, 3346 m, 3306 f, 3266 d, 3223 d, 3184 d | 2910 f, 2859 m, 1490 d, 1429 m, 1378 f, 785 m | 433 m | 729 f, 695 m, 646 mf | 1266 mf, 1223 f, 1156 mf, 1031 mf | 1620 m, 572 d, 517 m, 476 d, 406 m |
| M = Ag L = NH ₃ (30) | 3376 m, 3340 m, 3325 m, 3275 m, 3220 d, 3183 d | 2947m, 2910 f, 2859 m, 1496 d, 1452 m, 1430 m, 1380 f, 766 m | 428 m | 742 f, 653 mf, 638 mf | 1278 mf, 1256 mf, 1222 f, 1153 mf, 1030 mf | 1617d, 1604 d ^b , 571 m, 517 m, 477 m, 403 m |
| M = Cu L = py (31) | 3348 d, 3308 m | 2910 f, 2859 m, 1495 d, 1487 d, 1445 f, 1378 f, 1066 d, 753 f | 431 m | 733 f, 699 m, 665 f, 638 mf | 1276 mf, 1259 mf, 1223 mf, 1152 mf, 1031 mf | 3024 d, 1603 m ^b , 571 d, 517 m, 476 m, 404 m |
| M = Ag L = py (32) | 3358 d, 3313 m | 2911 f, 2859 m, 1495 m, 1445 f, 1379 f, 786 f | 428 m | 733 f, 702 f, 654 mf, 637 mf | 1279 mf, 1261 mf, 1222 f, 1148 mf, 1031 mf | 3026 d, 1602 m ^b , 1051 m, 571 m, 517 m, 477 m, 402 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr. ^b Absorciones debidas al tolueno.

Tabla 4.10. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de $[(\text{RNC})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ **33-36**.^a

| | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | OTf | Otras(L) |
|--|-------------------|---|--------|---------------------------------------|---|--|
| M = Cu R = Ar (33) | 3364 m, 3282 m | 2912 f, 2859 m, 1495 m, 1448 m, 1428 m, 1379 m, 783 m | 437 m | 736 m, 711 m, 648 mf, 636 mf | 1275 mf, 1260 mf, 1222 m, 1149 f, 1031 mf | 2160 mf , 1603 d ^b , 571 d, 516 d, 506 d, 479 d, 407 m |
| M = Ag R = Ar (34) | 3358 d, 3291 m | 2911 f, 2859 m, 1490 d, 1448 m, 1428 m, 1379 f, 783 f | 430 m | 733 f, 654 mf, 636 mf | 1275 mf, 1261 mf, 1222 f, 1146 mf, 1031 mf, | 2177 f , 1603 d ^b , 571 d, 516 m, 478 m, 430 m, 403 m |
| M = Cu R = <i>t</i> Bu (35) | 3362 m, 3288 m | 2911 f, 2860 m, 1490 m, 1452 m, 1428 m, 1379 m, 752 m | 434 m | 739 m, 669 m, 648 mf, 637 mf | 1277 mf, 1260 mf, 1222 m, 1147 f, 1031 f | 2185 mf , 1603 d ^b , 571 d, 517 m, 479 d, 407 m |
| M = Ag R = <i>t</i> Bu (36) | 3360 m, 3295 m | 2913 f, 2859 m, 1490 m, 1453 m, 1429 m, 1379 f, 791 m | 430 m | 752 m, 731 m, 655 mf, 637 mf | 1276 mf, 1262 mf, 1222 m, 1149 mf, 1032 mf | 2202 f , 1603 d ^b , 1200 m, 880 d, 571 d, 517 m, 478 d, 404 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr. ^b Absorciones debidas al tolueno.

Los complejos **33** y **34** muestran fuertes absorciones debidas a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del ligando 2,6-dimetilfenilisocianuro a 2160 y 2177 cm^{-1} , mientras que para los derivados con el grupo *terc*-butilisocianuro, **35** y **36**, las bandas aparecen a 2185 y 2202 cm^{-1} respectivamente. Estos valores están dentro del rango encontrado en la bibliografía para complejos similares de cobre(I) y plata(I);^[83b,89,144] por ejemplo, el derivado $[(\text{tBuNC})\text{Ag}\{\text{HC}(\text{3-}t\text{Bupz})_3\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ^[89] (ver esquema 2.8, pág. 42) y el compuesto **36** presentan una absorción a 2202 cm^{-1} para la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

En nuestros aductos, dicha vibración aparece a mayor número de onda que en los isocianuros libres (2122 cm^{-1} para 2,6-dimetilfenilisocianuro y 2138 cm^{-1} en el caso de *terc*-butilisocianuro),^[102] lo cual indica claramente que estos ligandos actúan como dadores σ . Así, la coordinación del par libre del isocianuro suprime su carácter antienlazante y refuerza la unión carbono-nitrógeno; por ello aumenta el valor de la frecuencia de vibración $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$.^[145] Además, en los complejos **33-36** no es viable la retrodonación π al isocianuro, puesto que los centros metálicos M^I ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$), poseen una configuración d^{10} .^[88]

Por otro lado, en cuanto a los ligandos fosfano (tabla 4.11), son reseñables una o dos bandas débiles en el rango $3054\text{-}3069\text{ cm}^{-1}$ para la $\nu(\text{C-H})$ y otras entre $1571\text{-}1586\text{ cm}^{-1}$ debidas a la vibración de esqueleto C-C, todas ellas correspondientes a los grupos aromáticos.^[124]

Para finalizar, también destacamos la presencia de bandas con intensidad notable entre 1279 y 1030 cm^{-1} , que corresponden al fragmento triflato (CF_3SO_3).^[106] En concreto, la vibración de tensión [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$], que aparece como una sola banda a 1270 cm^{-1} en el anión libre, se desdobra en dos absorciones entre 1279 y 1256 cm^{-1} , lo que podría indicar la existencia de interacciones en estado sólido, que conducen a la pérdida de simetría del anión triflato.

Efectivamente, las estructuras de los aductos **29** y **30**, que describiremos con detalle en el apartado correspondiente, ponen de manifiesto la presencia de enlaces de hidrógeno entre el ligando NH_3 y un átomo de oxígeno del grupo trifluorometanosulfonato.

Tabla 4.11. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm⁻¹) de los complejos **37-40**, **42** y **44**.^a

| | N-H | Cp* | Ti-Cp* | Ti-N-Ti Ti-N-M | OTf | Otras |
|-----------|-------------------|--|--------|---|--|---|
| 37 | 3361 m, 3348 m | 2910 f, 2858 m, 1479 m, 1436 f, 1378 f | 438 m | 747 f, 695 f, 669 m, 646 mf, 637 mf | 1275 mf, 1263 mf, 1221 f, 1144 mf, 1030 mf | 3054 d, 1586 d , 1182 d, 1095 m, 571 d, 520 f, 496 m, 410 m |
| 38 | 3356 d, 3291 m | 2908 f, 2858 m, 1481 m, 1436 f, 1379 m, 761 m | 433 m | 749 f, 707 f, 696 f, 654 mf, 636 mf | 1277 mf, 1259 mf, 1223 f, 1147 mf, 1030 mf | 3069 d, 3043 d , 1603 d ^b , 1585 d , 1571 d , 1097 m, 999 d, 572 d, 516 f, 511 f, 496 m, 478 d, 405 m |
| 39 | 3352 m, 3289 m | 2912 f, 2859 m, 1482 m, 1434 f, 1379 f, 778 m | 434 m | 742 mf, 694 f, 647 mf, 636 mf | 1278 f, 1263 mf, 1223 f, 1146 mf, 1031 mf | 3055 d , 1604 d ^b , 1586 d, 1574 d , 1099 m, 998 d, 571 d, 516 f, 476 m, 406 m |
| 40 | 3352 m, 3299 m | 2910 f, 2859 m, 1482 m, 1436 f, 1380 m, 774 m | 430 m | 742 mf, 713 f, 695 f, 660 mf, 636 mf | 1279 mf, 1258 mf, 1222 m, 1148 mf, 1031 mf | 3054 d, 1586 d , 1571 d , 1101 m, 999 d, 571 d, 516 m, 478 m, 404 m |
| 42 | 3349 m, 3296 m | 2910 f, 2859 m, 1485 m, 1435 f, 1379 f, 786 m | 429 m | 736 mf, 694 f, 656 mf, 636 mf | 1276 mf, 1259 mf, 1222 f, 1149 mf, 1030 mf | 3054 d , 1603 d ^b , 1586 d, 1572 d , 1100 m, 999 d, 571 d, 516 m, 478 m, 404 m |
| 44 | 3356 m, 3304 m | 2910 f, 2859 m, 1485 m, 1452 m, 1435 f, 1379 m, 794 m | 431 m | 738 mf, 696 f, 663 mf, 655 mf, 636 mf | 1278 mf, 1263 mf, 1222 f, 1148 mf, 1030 mf | 3054 d , 1603 d ^b , 1586 d, 1571 d , 1100 m, 1070 d, 999 d, 884 d, 571 d, 515 f, 479 m, 464 d, 405 m |

^a Espectros realizados en pastillas de KBr. ^b Absorciones debidas al tolueno.

4.B.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F a temperatura ambiente para los complejos **29-36** en cloroformo- d_1 están recogidos en la tabla 4.12.

Todos estos aductos muestran una resonancia en el espectro de protón para los ligandos Cp^* y otra para los grupos imido, lo que concuerda con una simetría molecular C_{3v} en disolución. Además, los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a estos grupos no difieren mucho de los encontrados para los complejos de partida **6** y **9**.

Acompañando a las resonancias propias del ligando tridentado, pueden distinguirse aquellas que se asignan al grupo (L) unido al centro metálico incorporado. Sin embargo, en los complejos con isocianuro sólo se observa la señal del carbono **CN** en el aducto **36** (139.9 ppm). Este valor está dentro del rango encontrado en la bibliografía para otros compuestos de cobre y plata con ese isocianuro (130 - 140 ppm).^[144a,83b,146] Además, la resonancia aparece a campo claramente más intenso que para el *terc*-butilisocianuro libre ($\delta = 152.3$); hecho que algunos autores relacionan con el carácter esencialmente dador σ del isocianuro en complejos donde la retrodonación π es débil o no se da.^[147]

Tabla 4.12. Datos de RMN de los compuestos 29-36 a 20 °C en CDCl₃.^a

| [(L)M{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] | | | | |
|--|--|--|--|-----------------|
| Compuesto | Asignación | ¹ H | ¹³ C{ ¹ H} | ¹⁹ F |
| L = NH ₃ M = Cu (29) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ NH ₃ | 11.71 (sa, 3H) 2.02 (s, 45H) 2.12 (sa, 3H) | 120.2 11.6 | -78.1 |
| L = NH ₃ M = Ag (30) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ NH ₃ | 12.33 (sa, 3H) 2.05 (s, 45H) 1.94 (sa, 3H) | 120.8 11.8 | -78.1 |
| L = py M = Cu (31) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ py | 11.78 (sa, 3H) 2.05 (s, 45H) 8.07 (ma, 2H; <i>o</i> -py), 7.78 (m, 1H; <i>p</i> -py), 7.44 (m, 2H; <i>m</i> -py) | 120.6 11.7 150.9, 138.3, 125.8 | -78.0 |
| L = py M = Ag (32) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ py | 12.32 (sa, 3H) 2.05 (s, 45H) 8.31 (ma, 2H; <i>o</i> -py), 7.74 (m, 1H; <i>p</i> -py), 7.37 (m, 2H; <i>m</i> -py) | 120.7 11.8 151.3, 137.6, 124.9 | -77.8 |
| L = CNAr M = Cu (33) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ C ₆ H ₃ Me ₂ C ₆ H ₃ Me ₂ | 11.74 (sa, 3H) 2.07 (s, 45H) 7.27-7.08 (m, 3H) 2.27 (s, 6H) | 121.3 11.8 135.2, 130.1, 128.2 18.7 | -77.9 |
| L = CNAr M = Ag (34) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ C ₆ H ₃ Me ₂ C ₆ H ₃ Me ₂ | 12.31 (sa, 3H) 2.07 (s, 45H) 7.29-7.11 (m, 3H) 2.32 (s, 6H) | 121.2 11.9 135.7, 130.7, 128.3 18.7 | -77.9 |
| L = CNtBu M = Cu (35) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ CMe ₃ CMe ₃ | 11.69 (sa, 3H) 2.04 (s, 45H) 1.42 (s, 9H) | 121.0 11.7 57.5 30.1 | -77.9 |
| L = CNtBu M = Ag (36) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ CMe ₃ CMe ₃ CN | 12.25 (sa, 3H) 2.04 (s, 45H) 1.46 (s, 9H) | 121.1 11.8 58.3 30.0 139.9 | -77.9 |

^a Desplazamiento químico (δ).

A continuación, se muestran los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 20 °C del resto de aductos monocubanos de este capítulo **37-40** (tabla 4.13). Aparte de las señales propias del ligando organometálico **1**, que no son muy diferentes a las encontradas en los demás aductos ya comentados, se distinguen las resonancias de los ligandos fosfano unidos a cobre o plata. Así, podemos observar en estos compuestos las señales de protón y carbono-13 de los grupos fenilo, y en los aductos con dpmm las resonancias adicionales debidas al fragmento $-\text{CH}_2-$, cuyos desplazamientos químicos sólo varían levemente respecto a los encontrados en el ligando libre [$\delta_{\text{H}}= 2.78$ y $\delta_{\text{C}}= 28.0$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$].

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **37** y **38** revelan resonancias a 8.8 (s) y 21.0 (dd) ppm respectivamente, que aparecen a campo bastante más bajo que la del trifenilfosfano libre (-5.5 ppm). El espectro del complejo **38** muestra a temperatura ambiente un par de dobletes bien definidos con constantes de acoplamiento $^1J(^{31}\text{P}, ^{109}\text{Ag}) = 698$ Hz y $^1J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag}) = 604$ Hz, típicas de complejos de plata con el centro metálico enlazado a un único átomo de fósforo y, como es habitual, mayores que las encontradas en especies con varios átomos de fósforo coordinados al mismo metal.^[148,149] Además, el cociente $J(^{31}\text{P}, ^{109}\text{Ag})/J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag}) = 1.156$ es análogo a la relación existente entre las constantes giromagnéticas $\gamma(^{109}\text{Ag})/\gamma(^{107}\text{Ag}) = 1.149$.^[148]

Tabla 4.13. Datos de RMN de los compuestos **37-40** a 20 °C en CDCl₃.^{a,b}

| [(L)M{(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)}][CF ₃ SO ₃] | | | | |
|--|---|---|--|--|
| | Asignación | ¹ H | ¹³ C{ ¹ H} | ³¹ P{ ¹ H} |
| L = PPh ₃ M = Cu (37) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ m-C ₆ H ₅ p-C ₆ H ₅ o-C ₆ H ₅ ipso-C ₆ H ₅ | 11.67 (sa, 3H) 1.92 (s, 45H) 7.07-7.00 (m, 6H) 7.52-7.38 (m, 9H, o- y p-) | 121.2 11.7 129.2 (d, ³ J(C,P) = 9.5) 131.0 (d, ⁴ J(C,P) = 1.5) 132.8 (d, ² J(C,P) = 14.7) 131.6 (d, ¹ J(C,P) = 38.8) | 8.8 (s) |
| L = PPh ₃ M = Ag (38) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ m-C ₆ H ₅ p-C ₆ H ₅ o-C ₆ H ₅ ipso-C ₆ H ₅ | 12.38 (sa, 3H) 1.98 (s, 45H) 7.16-7.08(m,6H) 7.53-7.40 (m, 9H, o- y p-) | 121.3 11.8 129.3 [d, ³ J(C,P) = 10.5] 131.4 [d, ⁴ J(C,P) = 1.8] 133.2 [dd, ² J(C,P) = 16.4, ³ J(C,Ag) = 2.8] 131.0 [dd, ¹ J(C,P) = 37.0, ² J(C,Ag) = 3.7] | 21.0 [dd, ¹ J(³¹ P, ¹⁰⁷ Ag) = 604, ¹ J(³¹ P, ¹⁰⁹ Ag) = 698] |
| L = dppm M = Cu (39) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ PCH ₂ P m-C ₆ H ₅ p-C ₆ H ₅ o-C ₆ H ₅ ipso-C ₆ H ₅ | 11.65 (sa, 3H) 1.96 (s, 45H) 2.81 [dd, 2H, ² J(H,P) = ² J(H,P) = 6.6] 7.31-7.09 (m, 20H, C ₆ H ₅) | 121.2 11.8 29.0 (ma) 128.8 [da, ³ J(C,P) = 8.8] 130.2 (sa) 132.3 [da, ² J(C,P) = 17.6] No observado | 2.7 [sa, CuPCH ₂ P] -24.1 [sa, CuPCH ₂ P] |
| L = dppm M = Ag (40) | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ PCH ₂ P m-C ₆ H ₅ p-C ₆ H ₅ o-C ₆ H ₅ ipso-C ₆ H ₅ | 12.32 (sa, 3H) 1.99 (s, 45H) 2.83 [dt, 2H, ³ J(H,Ag) = ² J(H,P) = 6.0] 7.35-7.09 (m, 20H, C ₆ H ₅) | 121.1 11.9 28.2 (ma) 128.9 (m) 130.3 (s) 132.4 (m) 134.3 (m) | -2.9 [dd, J(³¹ P, ¹⁰⁷ Ag) = 305, J(³¹ P, ¹⁰⁹ Ag) = 352] |

^a Desplazamiento químico (δ). Constantes de acoplamiento espín-espín (J) en Hz.^b Todos ellos presentan una señal a -77.9 ppm en el espectro de RMN-¹⁹F.

Más interesante es comentar los datos espectroscópicos de los complejos **39** y **40**. Así, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dppm})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**39**) en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente muestra dos señales anchas, que se asignan a un átomo de fósforo coordinado (2.7 ppm) y a otro libre (-24.1 ppm).^[150] Al enfriar la disolución a $-55\text{ }^\circ\text{C}$ se observan dos dobletes a 2.7 y -26.1 ppm con $^2J(\text{P,P}) \approx 150\text{ Hz}$. En concreto, es muy significativa la cercanía de la señal que aparece a campo alto con la del ligando dppm libre (-22.4 ppm). Estos datos están de acuerdo con una coordinación monodentada (η^1) del ligando dppm y sugieren la existencia de un proceso fluxional. Por otra parte, el grupo metileno del bisfosfano origina en el espectro de RMN- ^1H a temperatura ambiente un doblete de dobletes [$^2J(\text{H,P}) = 6.6\text{ Hz}$, $^2J(\text{H,P}) = 6.6\text{ Hz}$] mientras que en el espectro de carbono-13 aparece como una señal ancha ($\delta = 29.0$), al igual que ocurre con las resonancias debidas a los carbonos de los grupos fenilo.

Sorprendentemente, el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del aducto $[(\text{dppm})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**40**) a $20\text{ }^\circ\text{C}$ sólo muestra un par de dobletes bien definidos a -2.9 ppm con constantes de acoplamiento $J(^{31}\text{P}, ^{109}\text{Ag}) = 352$ y $J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag}) = 305\text{ Hz}$, cuyos valores son aproximadamente la mitad de los encontrados en el aducto con PPh_3 (**38**) [$^1J(^{31}\text{P}, ^{109}\text{Ag}) = 698\text{ Hz}$ y $^1J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag}) = 604\text{ Hz}$].

Para investigar este hecho y determinar el modo de coordinación del ligando dppm al átomo de plata en el compuesto **40**, se registró el espectro de fósforo-31 de una disolución de dicho complejo en diclorometano- d_2 a diferentes temperaturas en un espectrómetro de 500

MHz (figura 4.13). A temperatura ambiente, y como ya hemos comentado, se observó un par de dobletes bien definidos por acoplamiento con los isótopos de plata. La simplicidad de estas señales excluye la formación de un sistema dicubano con los ligandos bisfosfano coordinados de forma puente, ya que en este caso obtendríamos un espectro más complejo, como veremos más tarde para los aductos **42** y **44**. Al enfriar la disolución a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ las señales se ensanchan y a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtenemos dos resonancias anchas a 12.2 ppm (d, $^1J(\text{P},\text{Ag}) \approx 592\text{ Hz}$) y -22.1 ppm , que coalescen a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta situación espectral a baja temperatura es similar a la que registramos en el caso del aducto de cobre **39** a temperatura ambiente y estaría de acuerdo con la coordinación η^1 del bisfosfano encontrada en estado sólido para estos complejos (pág. 177).

El comportamiento fluxional observado en el complejo **40** es coherente con el intercambio intramolecular (“end over end”)^[151] de los átomos de fósforo coordinado y libre de los ligandos η^1 -dppm a través de un intermedio pentacoordinado (esquema 4.13).^[152] Además, este proceso de intercambio explicaría los valores de las constantes de acoplamiento $J(\text{P},\text{Ag})$ a temperatura ambiente, ya que sería el resultado del valor medio entre $^1J(\text{P},\text{Ag})$ y $^3J(\text{P},\text{Ag})$.^[150]

Por otra parte, el grupo metileno del ligando dppm origina un doblete de tripletes [$\delta = 2.83$, $^3J(\text{H},\text{Ag}) = ^2J(\text{H},\text{P}) = 6.0\text{ Hz}$] en el espectro de RMN- ^1H y un multiplete ancho a 28.2 ppm en el de carbono-13.

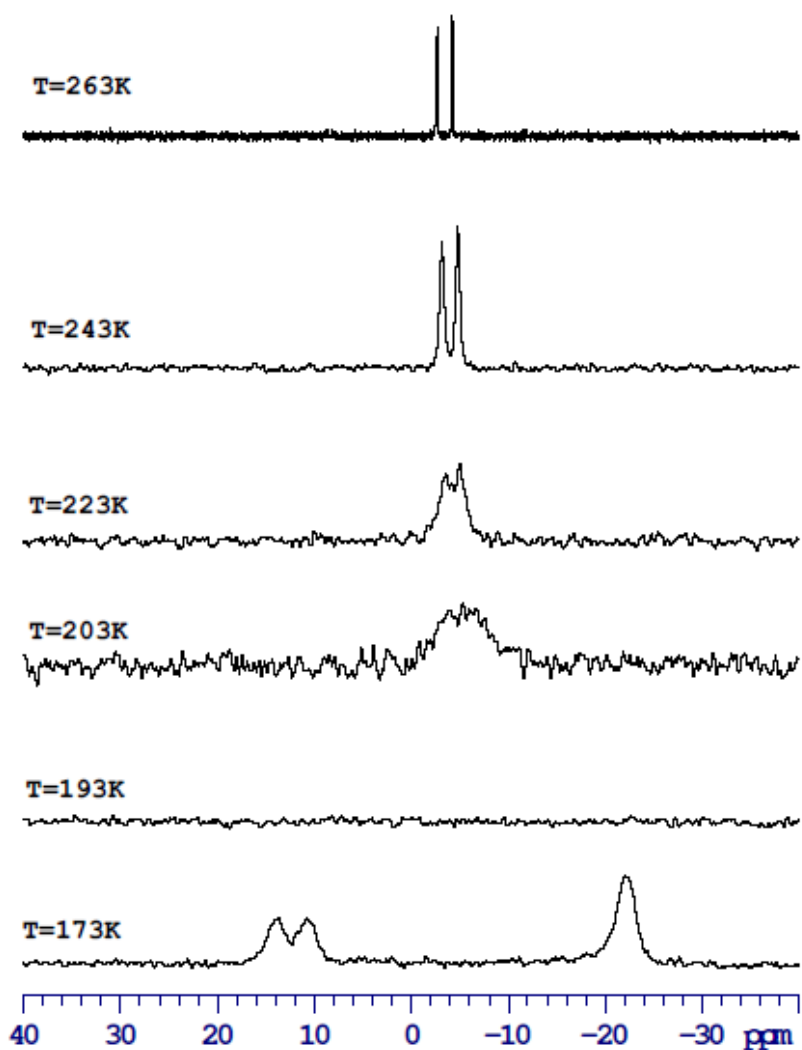
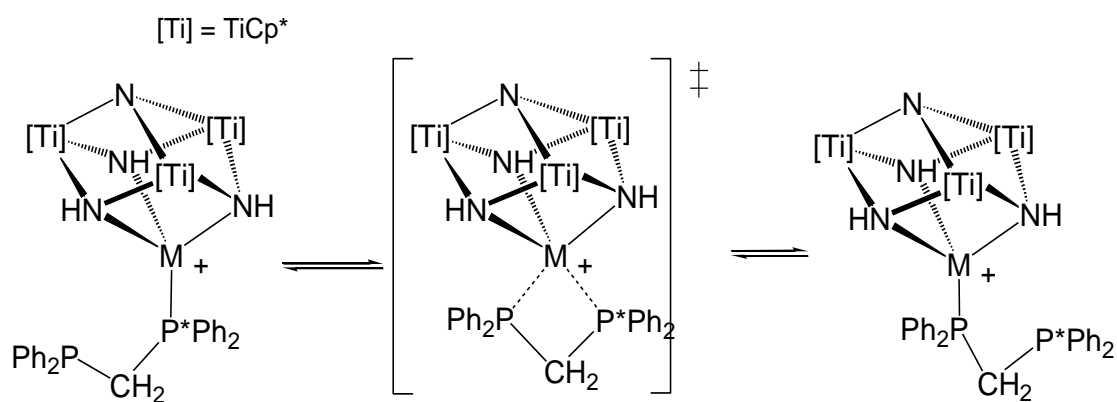


Figura 4.13. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **40** en CD_2Cl_2 .



Esquema 4.13. Proceso dinámico propuesto para los complejos **39** y **40** en disolución.

Los datos de RMN de los aductos **41-44** en cloroformo deuterado a temperatura ambiente se recogen en la tabla 4.14. Como ya comentamos en el estudio preparativo, la caracterización por resonancia magnética nuclear de los complejos de cobre **41** y **43**, se pudo realizar al añadir un ligero exceso del derivado $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**6**) a la mezcla resultante en la reacción (proporción 2:1) de este último con dppm o dppe en cloroformo- d_1 .

En los espectros de protón y carbono-13 de estos dicubanos aparecen las resonancias características del metaloligando **1** a valores de desplazamiento químico similares a los que se registran para los aductos vistos anteriormente. Además, también muestran señales debidas a un ligando dppm o dppe por cada dos unidades de $[M(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$. El grupo metileno de los ligandos dppm aparece en RMN- 1H como un triplete [$^2J(H,P) = 5.0$ Hz] a 3.33 ppm en el caso del derivado de cobre **41**, o un multiplete centrado a 3.52 ppm en el espectro del complejo de plata **42**. Dichos valores de desplazamiento químico son claramente mayores que los encontrados para el ligando dppm libre ($\delta_H = 2.78$) o en los aductos monocubanos **39** y **40** ($\delta_H = 2.81$ y 2.83 respectivamente). Por su parte, las resonancias de estos carbonos ($\delta_C = 23.7$ y 23.2) se sitúan a campo significativamente más alto que en la especie dppm sin coordinar ($\delta_C = 28.0$) o en los complejos **39** y **40** ($\delta_C = 29.0$ y 28.2).

Tabla 4.14. Datos de RMN de los compuestos **41-44** a 20 °C en CDCl₃.^{a,b}

| [(Ph ₂ P(CH ₂) _x PPh ₂){M(μ ₃ -NH) ₃ Ti ₃ Cp* ₃ (μ ₃ -N)} ₂][CF ₃ SO ₃] ₂ | | | | |
|--|---|--|--|---|
| | Asignación | ¹ H | ¹³ C{ ¹ H} | ³¹ P{ ¹ H} |
| 41 M = Cu x = 1 | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ PCH ₂ P <i>m</i> -C ₆ H ₅ <i>p</i> -C ₆ H ₅ <i>o</i> -C ₆ H ₅ <i>ipso</i> -C ₆ H ₅ | 11.62 (sa, 6H) 1.88 (s, 90H) 3.33 [t, 2H, ² J(H,P) = 5.0] 6.92 (m, 8H) 7.41 (m, 4H) 7.28 (m, 8H) | 121.3 11.8 23.7 (ma) 129.0 [d, ³ J(C,P) = 11.0] 130.6 (s) 132.6 [d, ² J(C,P) = 14.6] 132.0 [d, ¹ J(C,P) = 38.1] | |
| 42 M = Ag x = 1 | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ PCH ₂ P <i>m</i> -C ₆ H ₅ <i>p</i> -C ₆ H ₅ <i>o</i> -C ₆ H ₅ <i>ipso</i> -C ₆ H ₅ | 12.19 (sa, 6H) 1.91 (s, 90H) 3.52 (m, 2H) 7.02 (m, 8H) 7.45 (m, 4H) 7.32 (m, 8H) | 121.1 11.8 23.2 (ma) 129.1 (m, ³ J(C,P) = 10.4) 131.1 (s) 132.7 (d, ² J(C,P) = 15.1) 130.8 (d, ¹ J(C,P) = 34.4) | 3.1 [m, ¹ J(P,Ag) = 670] |
| 43 M = Cu x = 2 | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ PCH ₂ CH ₂ P <i>m</i> -C ₆ H ₅ <i>p</i> -C ₆ H ₅ <i>o</i> -C ₆ H ₅ <i>ipso</i> -C ₆ H ₅ | 11.56 (sa, 6H) 1.86 (s, 90H) 1.72 (ma, 4H) 7.26-7.07 (m, 8H) 7.55 (ma, 12H, <i>o</i> - y <i>p</i> -) | 121.2 11.8 23.0 (m) 129.7 (m) 131.2 (s) 132.2 (m) 131.8 [d, ¹ J(C,P) = 35.9] | |
| 44 M = Ag x = 2 | NH C ₅ Me ₅ C ₅ Me ₅ PCH ₂ CH ₂ P <i>m</i> -C ₆ H ₅ <i>p</i> -C ₆ H ₅ <i>o</i> -C ₆ H ₅ <i>ipso</i> -C ₆ H ₅ | 12.47 (sa, 6H) 1.95 (s, 90H) 2.02 (ma, 4H) 7.45-7.01 (m, 20H, C ₆ H ₅) | 120.9 11.8 23.5 (ma) 129.2 [d, ³ J(C,P) = 9.8] 131.0 (s) 132.5 [m, ² J(C,P) = 13.4] No observado | 15.7 [m, ¹ J(P,Ag) = 660] |

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

^b RMN-¹⁹F: -77.7 ppm (**42**) y -77.6 ppm (**44**).

Por otro lado, los grupos etileno de los ligandos dppe en los complejos **43** y **44** aparecen en RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como señales anchas a valores de desplazamiento químico ($\delta_{\text{H}} = 1.72$ y 2.02 , $\delta_{\text{C}} = 23.0$ y 23.5) no muy diferentes a los encontrados en el bisfosfano libre ($\delta_{\text{H}} = 2.07$, $\delta_{\text{C}} = 23.8$).

Además, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los aductos **42** y **44** consiste en un par de multipletes centrados a 3.1 y 15.7 ppm respectivamente (ver Apéndice), resonancias que aparecen a campo bajo respecto a los bisfosfanos sin coordinar $\delta = -22.4$ (dppm) y -12.6 (dppe). Dichos espectros son de gran complejidad debido a la existencia de los pares de isotopómeros $^{109}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$, $^{109}\text{Ag}^{107}\text{Ag}$, y $^{107}\text{Ag}^{107}\text{Ag}$ en la estructura dinuclear $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dppx})_x]$, $x = m, e$. Sin embargo, la separación entre los centros de cada multiplete permite estimar las constantes de acoplamiento $^1J(\text{P,Ag}) \approx 670$ Hz para **42** y $^1J(\text{P,Ag}) \approx 660$ Hz en **44**;^[153] valores análogos al encontrado en el azaheterometalocubano **38** y en otros complejos que contienen un centro metálico de plata unido a un solo átomo de fósforo.^[148,149] En la bibliografía se han descrito espectros similares para varios complejos de plata con ligandos bisfosfano puente y la situación espectral se ha analizado en detalle mediante la simulación de estos complicados sistemas de espines.^[154]

Para finalizar, los espectros de RMN- ^{19}F en cloroformo- d_1 a temperatura ambiente de los complejos que se recogen en este apartado nos proporcionan en todos los casos un singlete que aparece en un rango muy estrecho: entre -77.6 y -78.1 ppm. Dichos valores son semejantes a los encontrados en la bibliografía para otros compuestos que contienen el

anión trifluorometanosulfonato, y como hemos podido observar, no dependen del catión presente.^[107] Además, en la mayoría de los casos, el carbono del grupo (CF₃SO₃) no aparece en el espectro de resonancia de carbono-13, como es bastante habitual en complejos que contienen este fragmento, y solamente en el caso del compuesto [{Ag(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}₂(μ-dppm)][CF₃SO₃]₂ (**42**) se pudo detectar esta señal como un cuartete a 121.1 ppm [¹J(C,F) = 322 Hz].* Dichos valores son coherentes con los pocos datos publicados en la bibliografía.^[155]

4.B.2.3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Las estructuras de los complejos **29**, **30**, **35**, **39**, **40** y **43** se han determinado mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Los monocristales de color naranja de los aductos **29** y **30** se obtuvieron en la descomposición de los complejos de partida **6** y **9** en tolueno a -25 °C.

Por otro lado, los cristales aptos para el estudio por difracción del resto de complejos, de color amarillo, se aislaron a partir de la lenta difusión de una fracción de hexano sobre otra disolución concentrada de los aductos en fluorobenceno (**35** y **40**) o diclorometano (**39** y **43**) como disolvente.

* El experimento se realizó en un espectrómetro Varian Unity-500 Plus durante cuatro días.

4.B.2.3.1. Estudio de $[(\text{H}_3\text{N})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, M= Cu (29) y Ag (30)

Las estructuras cristalinas de los complejos **29** y **30** se muestran en las figuras 4.14 y 4.15 respectivamente. Estos aductos cristalizan con una molécula de tolueno por cada dos unidades monocubanas y presentan dimensiones de celda unidad análogas. La tabla 4.15 recoge una selección de los parámetros estructurales más significativos de ambos complejos.

Dentro de cada cubo el metaloligando **1** se coordina de manera tridentada a los átomos de cobre o plata con distancias de enlace M-N en el rango 2.090(2) - 2.157(2) Å para M = Cu y 2.364(5) - 2.500(5) Å para M = Ag. Estas distancias y el valor medio de los ángulos de enlace N-M-N de 91.4° (M = Cu) y 79.5° (M = Ag) son similares a los del resto de azametallocubanos de titanio con cobre o plata descritos en esta Memoria, y a los encontrados en complejos catiónicos de Cu^I/Ag^I con ligandos tris(pirazolil)metano [(Tpm)ML]⁺.^[87,88,89,90] La geometría tetraédrica distorsionada alrededor de cobre o plata en los complejos **29** y **30** se completa con el ligando NH₃ coordinado al centro metálico, cuyas distancias de enlace son de 1.991(2) y 2.185(6) Å respectivamente. Estos valores son significativamente menores que los existentes entre el átomo metálico y los grupos imido del ligando triaza **1**, pero similares a los encontrados en la bibliografía para complejos de cobre y plata con amoníaco.^[143,156]

Por otra parte, los cationes tipo cubo $[(H_3N)M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]^+$ están asociados mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre los ligandos NH_3 y un átomo de oxígeno de cada anión trifluorometanosulfonato (figura 4.14).

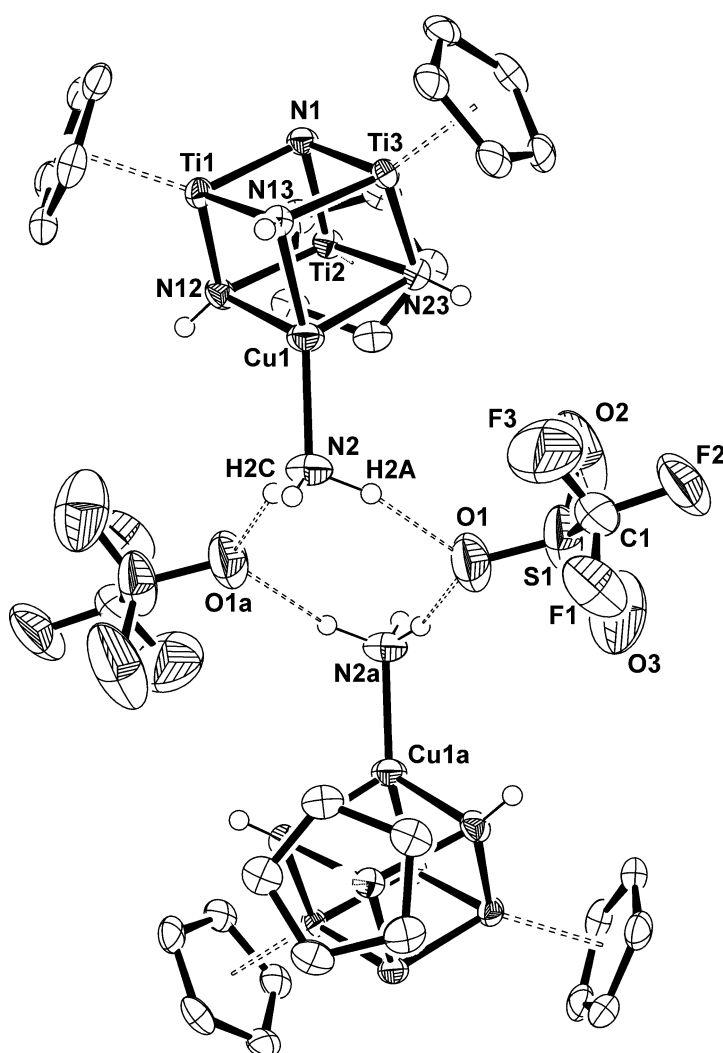


Figura 4.14. Estructura cristalina simplificada del aducto **29** donde se muestran las interacciones por enlace de hidrógeno entre el ligando NH_3 y el anión triflato.

Tabla 4.15. Parámetros estructurales de los complejos **29** y **30**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|--------------------|-----------|
| Complejo 29 | | Complejo 30 | |
| Cu-N2 | 1.991(2) | Ag-N2 | 2.185(6) |
| Cu-N13 | 2.090(2) | Ag-N13 | 2.364(5) |
| Cu-N23 | 2.157(2) | Ag-N23 | 2.499(5) |
| Cu-N12 | 2.157(2) | Ag-N12 | 2.500(5) |
| Ti-N1 | 1.939(6)* | Ti-N1 | 1.933(2)* |
| Ti-N | 1.97(2)* | Ti-N | 1.97(2)* |
| Ti...Ti | 2.848(7)* | Ti...Ti | 2.854(8)* |
| Cu...Ti | 2.73(2) | Ag...Ti | 3.06(5)* |
| N2-Cu-N13 | 137.9(1) | N2-Ag-N13 | 149.9(2) |
| N2-Cu-N23 | 118.2(1) | N2-Ag-N23 | 122.4(2) |
| N2-Cu-N12 | 114.8(1) | N2-Ag-N12 | 121.1(2) |
| N13-Cu-N23 | 91.9(1) | N13-Ag-N23 | 80.2(2) |
| N13-Cu-N12 | 91.9(1) | N13-Ag-N12 | 80.3(2) |
| N23-Cu-N12 | 90.6(1) | N23-Ag-N12 | 78.1(2) |
| Ti-N1-Ti | 94.5(2)* | Ti-N1-Ti | 95.1(3)* |
| Ti-N-Ti | 92.9(3)* | Ti-N-Ti | 92.9(6)* |
| Ti-N-Cu | 83.2(6)* | Ti-N-Ag | 86.9(14)* |
| N1-Ti-N | 86.2(2)* | N1-Ti-N | 85.7(3)* |
| N-Ti-N | 102.1(4)* | N-Ti-N | 105.8(3)* |

*Valores medios.

En la figura 4.15 observamos claramente la inclinación que presenta el ligando NH₃ respecto al eje que pasa por el nitruro apical μ_3 -N1 y el átomo de cobre o plata incorporado, con ángulos de enlace N-M-N2 en el rango 114 - 138° (Cu) y 121 - 150° (Ag). Esta desviación podría relacionarse con las interacciones por enlace de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de amoníaco y los aniones triflato, como se muestra en la figura 4.14.

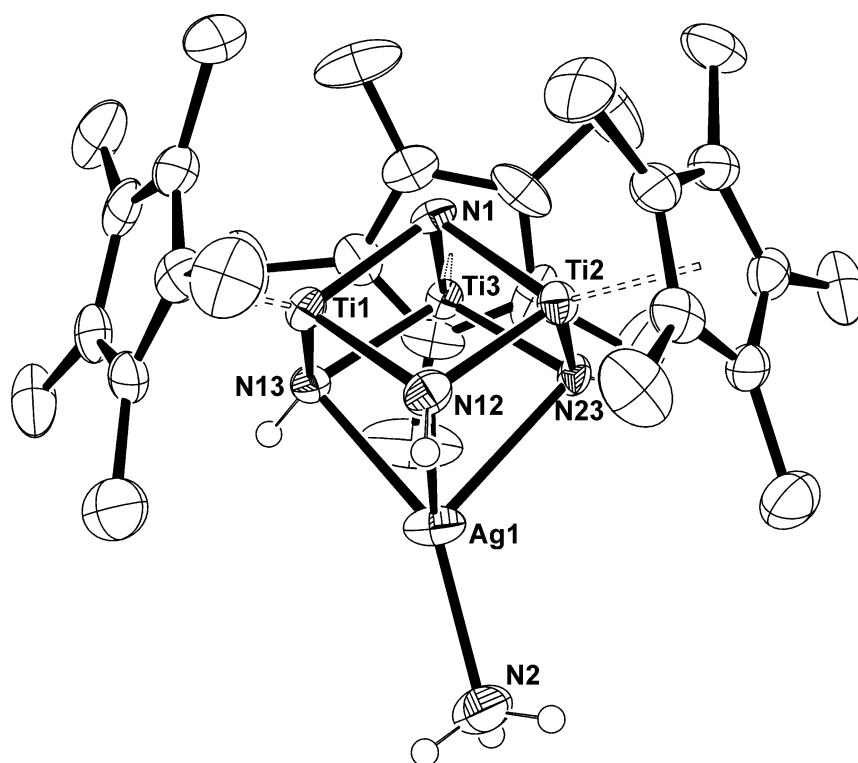


Figura 4.15. Estructura cristalina del catión en el complejo **30**.

La tabla 4.16 recoge las distancias N2...O1 para estos aductos y, como los datos de difracción para el complejo **29** eran suficientemente buenos, también la separación entre los hidrógenos del ligando NH₃ y los átomos de oxígeno que interaccionan con ellos. En función de las distancias dador-aceptor, los enlaces de hidrógeno en estado sólido pueden catalogarse como fuertes (2.2 a 2.5 Å, predominantemente covalentes, con energías de 167 a 63 kJ·mol⁻¹), moderados (2.5 a 3.2 Å, principalmente electrostáticos, de 63 a 17 kJ·mol⁻¹) y débiles (3.2 a 4.0 Å, electrostáticos/dispersión, menores de 17 kJ·mol⁻¹).^[157] De acuerdo con esta clasificación, los enlaces de hidrógeno en nuestros complejos estarían en el límite de moderados a débiles.

El catión de este derivado está constituido por un núcleo [CuTi₃N₄] en forma de cubo que se encuentra rodeado por tres ligandos orgánicos Cp* y un grupo isocianuro. El anión trifluorometanosulfonato no se representa en la figura para simplificar el dibujo.

El entorno del átomo de cobre es tetraédrico distorsionado con ángulos que varían entre 90 y 130°. Además, se encuentra prácticamente equidistante a los tres nitrógenos basales del sistema **1**, con distancias Cu-N [2.100(3) - 2.156(3) Å] semejantes a las descritas para otros aductos similares que aparecen en esta Memoria.

Tabla 4.17. Parámetros estructurales del complejo **35**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|-------------|-----------|
| Cu1-C1 | 1.861(4) | Cu1-N12 | 2.102(3) |
| Cu1-N23 | 2.100(3) | Cu1-N13 | 2.156(3) |
| C1-N2 | 1.144(5) | C2-N2 | 1.490(8) |
| N1-Ti | 1.948(3)* | N-Ti | 1.964(8)* |
| Ti...Cu | 2.731(9)* | Ti...Ti | 2.847(6)* |
| C1-Cu1-N23 | 128.8(2) | N23-Cu1-N12 | 91.6(1) |
| C1-Cu1-N12 | 130.1(1) | N23-Cu1-N13 | 90.9(1) |
| C1-Cu1-N13 | 112.8(1) | N12-Cu1-N13 | 91.1(1) |
| Cu(1)-C(1)-N(2) | 171.9(4) | Ti-N1-Ti | 93.9(3)* |
| Ti-N-Ti | 92.9(2)* | N-Ti-N1 | 86.5(2)* |
| N-Ti-N | 101.0(6)* | Ti-N-Cu1 | 93.9(5)* |

*Valores medios.

Por otro lado, la distancia Cu-C1 [1.861(4) Å] es análoga a las encontradas para otros complejos de cobre con un ligando isocianuro,^[158] como por ejemplo [(1,4-CNC₆H₄NC)Cu{HC(3,5-Me₂pz)₃}] [BF₄] [1.819 Å]^[88] y

$[(t\text{BuNC})\text{Cu}\{\text{HB}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz})_3\}][\text{BF}_4]$ [1.827 Å]^[144a] (figura 4.17). Además, el isocianuro de nuestro complejo queda ligeramente doblado con un ángulo Cu-C1-N2 de 171.9(4)° y una distancia C≡N [1.144(5) Å] típica para este grupo y propia de un enlace triple,^[159] lo cual confirma su carácter predominantemente dador.

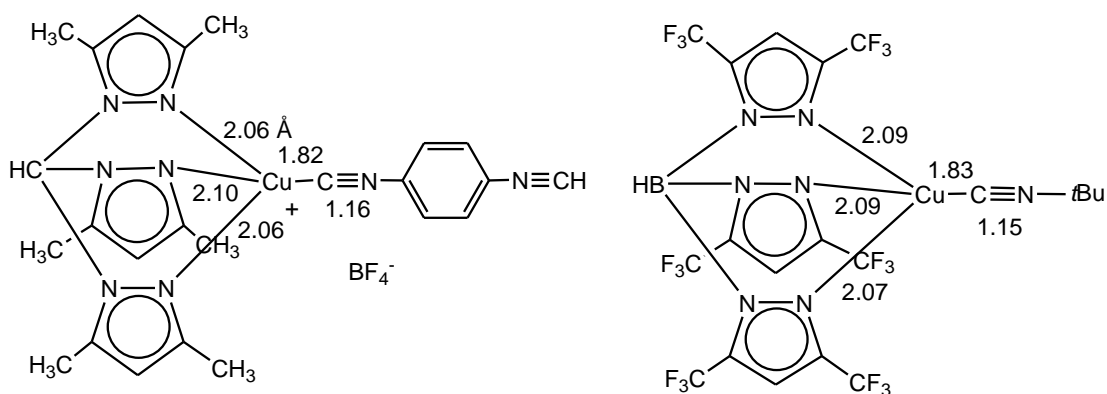


Figura 4.17.

4.B.2.3.3. Estudio de $[(\text{dppm})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, M = Cu (39) y Ag (40)

La estructura del catión de los complejos **39** y **40** se muestra en la figura 4.18 y en la tabla 4.18 se recoge una selección de distancias y ángulos para ambos derivados. El aducto **39** cristalizó con una molécula de hexano por unidad cubana, mientras que los cristales del compuesto **40** no contienen disolvente. El catión de estas especies está formado por un núcleo azaheterometalocubano $[\text{MTi}_3\text{N}_4]$ donde el metaloligando **1** queda coordinado de forma tridentada al centro metálico del grupo 11.

La geometría molecular alrededor de cobre o plata se describe como tetraédrica distorsionada, con valores medios de los ángulos N-M-N

de 90.6° en **39** y 79.5° en **40**, mientras que los ángulos N-M-P1 se sitúan en el rango $117 - 138^\circ$ y $129 - 135^\circ$ respectivamente.

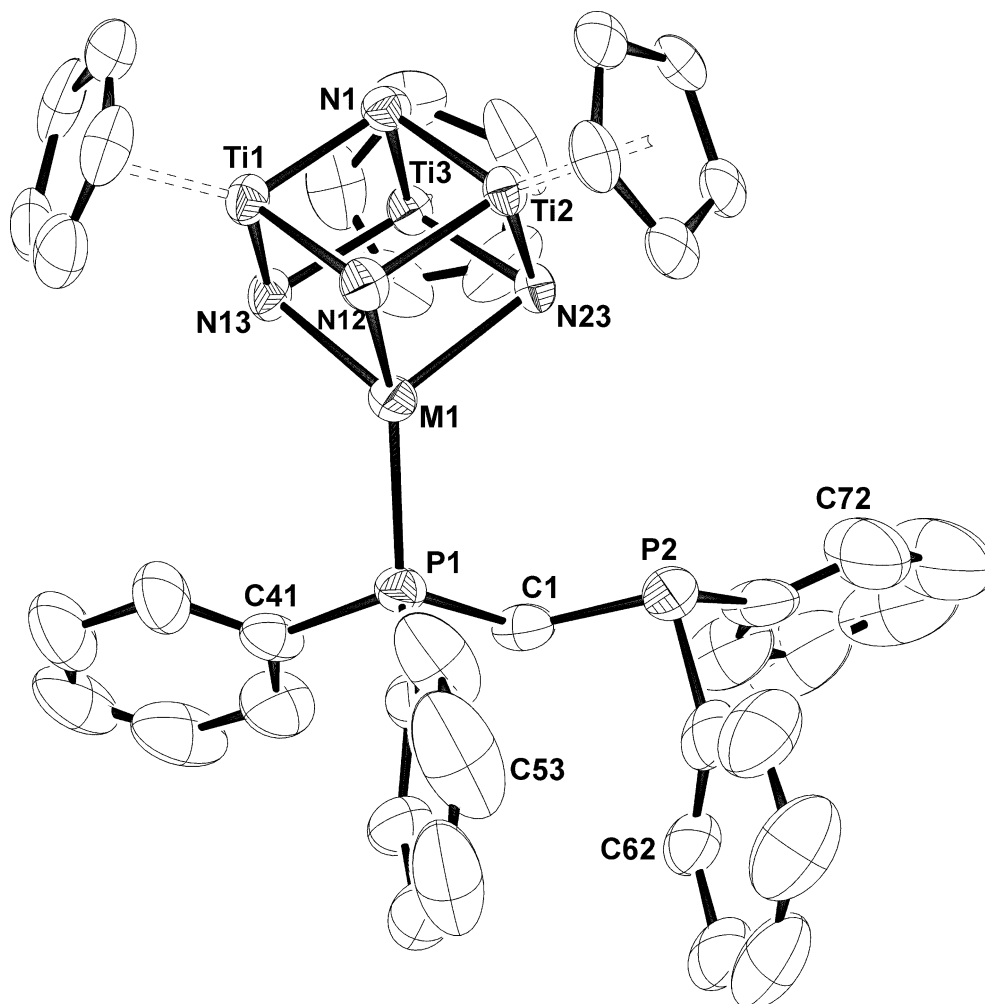


Figura 4.18. Estructura cristalina del catión en el complejo **39** (M = Cu) y **40** (M = Ag). Los grupos metilo de los ligandos Cp* se han omitido para simplificar el dibujo.

Las distancias cobre-nitrógeno en el aducto **39** varían entre 2.105(3) y 2.169(3) Å y son similares a las descritas para los compuestos **29** y **35**. Por su parte, las distancias plata-nitrógeno [2.421(3) - 2.468(3) Å] en **40** son análogas a las del aducto **30** y ligeramente mayores a las encontradas en complejos tris(pirazolil)metano de plata [(Tpm)AgL]⁺.^[89,90]

Tabla 4.18. Parámetros estructurales de los complejos 39 y 40.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|-------------|------------|
| Complejo 39 | | Complejo 40 | |
| Cu-P1 | 2.205(1) | Ag-P1 | 2.369(1) |
| Cu...P2 | 3.921(2) | Ag...P2 | 4.054(1) |
| Cu-N13 | 2.169(3) | Ag-N13 | 2.421(3) |
| Cu-N23 | 2.151(3) | Ag-N23 | 2.438(3) |
| Cu-N12 | 2.105(3) | Ag-N12 | 2.468(3) |
| P1-C1 | 1.844(4) | P1-C1 | 1.844(5) |
| P2-C1 | 1.871(5) | P2-C1 | 1.869(5) |
| P1...P2 | 3.080(2) | P1...P2 | 3.062(2) |
| Ti-N1 | 1.941(6)* | Ti-N1 | 1.934(1)* |
| Ti-N | 1.972(8)* | Ti-N | 1.965(11)* |
| Ti...Ti | 2.855(3)* | Ti...Ti | 2.850(8)* |
| Cu...Ti | 2.760(6)* | Ag...Ti | 3.061(6)* |
| Cu1-P1-C1 | 113.9(1) | Ag1-P1-C1 | 113.7(2) |
| Cu1-P1...P2 | 94.3(1) | Ag1-P1...P2 | 95.7(1) |
| P1-C1-P2 | 112.0(2) | P1-C1-P2 | 111.1(2) |
| N12-Cu1-P1 | 137.5(1) | N12-Ag1-P1 | 129.1(1) |
| N13-Cu1-P1 | 117.0(1) | N13-Ag1-P1 | 134.4(1) |
| N23-Cu1-P1 | 118.6(1) | N23-Ag1-P1 | 133.7(1) |
| N12-Cu1-N23 | 91.1(1) | N23-Ag1-N12 | 79.3(1) |
| N13-Cu1-N23 | 90.1(1) | N23-Ag1-N13 | 79.8(1) |
| N12-Cu1-N13 | 90.6(1) | N12-Ag1-N13 | 79.3(1) |
| Ti-N-Ti | 92.8(4)* | Ti-N-Ti | 93.0(2)* |
| Ti-N1-Ti | 94.7(2)* | Ti-N1-Ti | 94.9(4)* |
| N-Ti-N | 101.0(8)* | N-Ti-N | 105.2(5)* |
| N-Ti-N1 | 86.2(3)* | N-Ti-N1 | 85.8(3)* |
| Ti-N-Cu1 | 84.2(5)* | Ti-N-Ag1 | 87.3(7)* |

*Valores medios.

El catión de este aducto está formado por dos unidades cubanas [CuTi₃N₄] asociadas a través de un ligando dppe que actúa de puente entre los átomos de cobre. La estructura presenta un centro de inversión en el punto medio del enlace carbono-carbono del grupo etileno puente en el ligando bisfosfano. Los fenilos unidos a los átomos de fósforo se colocan en lados opuestos y los grupos pentametilciclopentadienilo de los cubos se sitúan de forma alternada respecto a ellos, evitando de este modo cierta congestión estérica.

En la tabla 4.19 se han seleccionado los parámetros estructurales más representativos del aducto **43**. La esfera de coordinación alrededor de los átomos de cobre es tetraédrica distorsionada; cada uno de ellos se encuentra coordinado a tres grupos imido y un átomo de fósforo del ligando dppe, con ángulos N-Cu-N de 89.8° (valor medio) y N-Cu-P en el rango 114 - 134°.

Tabla 4.19. Parámetros estructurales del complejo **43**.

| Selección de distancias (Å) y ángulos (°) | | | |
|---|-----------|-------------|------------|
| Cu-P1 | 2.220(1) | Cu-N12 | 2.132(3) |
| Cu-N13 | 2.158(3) | Cu-N23 | 2.166(3) |
| P1-C71 | 1.856(4) | Cu...Ti | 2.776(14)* |
| Ti-N1 | 1.943(7)* | Ti...Ti | 2.860(10)* |
| Ti-N | 1.969(5)* | | |
| Cu1-P1-C71 | 115.1(1) | N12-Cu1-N23 | 90.3(1) |
| N12-Cu1-P1 | 134.2(1) | N13-Cu1-N23 | 89.8(1) |
| N13-Cu1-P1 | 126.6(1) | N12-Cu1-N13 | 89.4(1) |
| N23-Cu1-P1 | 114.1(1) | N-Ti-N | 101.0(8)* |
| Ti-N-Ti | 92.8(2)* | N-Ti-N1 | 86.0(5)* |
| Ti-N1-Ti | 94.8(4)* | Ti-N-Cu1 | 84.6(6)* |

*Valores medios.

Por otro lado, las distancias de enlace cobre-nitrógeno [2.132(3)-2.166(3) Å] son similares a las encontradas para los aductos **29**, **35** y **39** anteriormente descritos. La distancia cobre-fósforo [2.220(1) Å] es ligeramente mayor a la del aducto monocubano con dppm **39**, pero prácticamente idéntica a la hallada en los complejos dinucleares representados en la figura 4.20, que contienen un ligando dppe puente entre dos átomos de cobre.^[161]

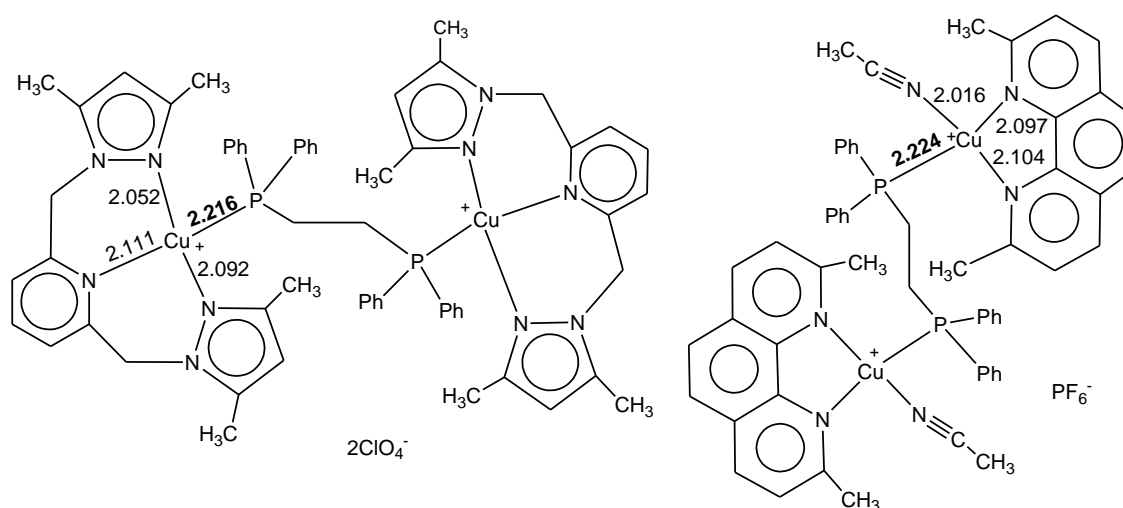


Figura 4.20.

Por último, y al igual que sucede en los complejos anteriores de este apartado, los parámetros estructurales del metaloligando [$\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})$] (**1**) sufren poca variación con la coordinación al centro metálico; como también ocurre en la mayoría de las estructuras que se han descrito en la presente Memoria.

CAPÍTULO 5

Parte experimental



5.1. 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_2 y $H_2O \leq 3$ ppm, empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. Cuando la sensibilidad de los productos así lo requiriera, su manipulación y caracterización se llevó a cabo en caja seca (MBraun, modelo MB 150-GII y MBraun, modelo MB 200G) con un contenido de O_2 y de H_2O inferior a 1 ppm.^[162]

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 5.1, siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte antes de su utilización.^[162,163]

Tabla 5.1. Disolventes y agentes desecantes empleados.

| Disolvente | Desecante |
|------------------------|----------------|
| tolueno | Na |
| hexano | Na/K |
| tetrahidrofurano (THF) | Na/benzofenona |
| diclorometano | P_2O_5 |
| pentano | Na/K |
| fluorobenceno (PhF) | CaH_2 |

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

El material de color topacio utilizado cubre longitudes de onda entre 300-800 nm.

5.2. TÉCNICAS ESTRUCTURALES Y DE ANÁLISIS

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

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

5.2.2. 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.

5.2.3. 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 380 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr bajo atmósfera inerte en una caja seca.

5.2.4. 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 ^1H , 75 MHz para ^{13}C MHz, 121 MHz para ^{31}P y 282 MHz para ^{19}F) y Unity-500 Plus (500 MHz

para ^1H , 126 MHz para ^{13}C y 202 MHz para ^{31}P). Excepto casos concretos en los que se especifica la temperatura de registro, los espectros fueron realizados a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm respecto al TMS, tomando como referencia interna los disolventes deuterados para los espectros de ^{13}C o el resto no deuterado de los mismos para los espectros de ^1H : *benceno- d_6* > 99.6% D, $\delta_{\text{H}} = 7.15$, $\delta_{\text{C}} = 128.0$; *cloroformo- d_1* > 99.8% D, $\delta_{\text{H}} = 7.24$, $\delta_{\text{C}} = 77.0$. En los espectros de ^{19}F y ^{31}P se toma como referencia externa los compuestos CFCl_3 y H_3PO_4 al 85%, respectivamente.

Los disolventes deuterados empleados fueron: *benceno- d_6* , suministrado por la empresa SDS en envases de 100 mL y destilado sobre aleación Na/K, y *cloroformo- d_1* suministrado por la empresa SDS en envases de 100 mL, destilado y previamente secado con CaH_2 . Para los estudios de RMN- ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura se ha utilizado *diclorometano- d_2* (> 99.6% D, $\delta_{\text{H}} = 5.32$). Todos los disolventes se mantuvieron y utilizaron bajo atmósfera inerte.

5.2.5. Difracción de rayos-X

Los datos de difracción de rayos-X para la determinación de todas las estructuras cristalinas se tomaron a 200 K en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD en la Universidad de Alcalá. Las muestras se extrajeron directamente del correspondiente Schlenk o vial, bajo corriente de argón, recubiertas por una capa de un perfluoropoliéter viscoso (Fomblin[®] Y). Con ayuda de un microscopio se seleccionó un monocristal adecuado y, pegado a una fibra de vidrio, se dispuso inmediatamente en el difractómetro bajo una corriente de N_2 a baja temperatura.

Los datos cristalográficos de las estructuras resueltas aparecen recogidos en las tablas 5.2-5.5.

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos **7**, **11**, **12**, **13**, **17**, **18**, **19**, **22** y **28** fue realizada por la Dra. Marta. E. González Mosquera. Las estructuras cristalinas restantes fueron resueltas y estudiadas por los Dres. Avelino Martín y Adrián Pérez Redondo.

5.3. ESTUDIOS TEÓRICOS

Los estudios teóricos mencionados en la presente Memoria han sido realizados por el Prof. J.-M. Poblet y el Dr. J. J. Carbó en el Departament de Química Física i Inorgànica e Institut d'Estudis Avançats de la Universidad de Rovira i Virgili. Para ello emplearon cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el programa ADF.^[164]

Tabla 5.2. Datos cristalográficos de los complejos 7, 11, 12 y 13.

| Compuesto | 7·2C ₇ H ₈ | 11·C ₇ H ₈ | 12·3C ₇ H ₈ | 13 |
|-------------------------------------|--|--|---|---|
| Fórmula empírica | C ₄₄ H ₆₄ AgClN ₄ Ti ₃ | C ₃₇ H ₅₆ Br ₂ Cu ₂ N ₄ Ti ₃ | C ₅₁ H ₇₂ Cu ₂ I ₂ N ₄ Ti ₃ | C ₃₂ H ₄₈ Cu ₂ F ₆ N ₄ O ₆ S ₂ Ti ₃ |
| M | 936.01 | 987.46 | 1265.71 | 1033.64 |
| Simetría | Triclínico | Triclínico | Triclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | P-1 | P-1 | P-1 | P2 ₁ /c |
| Volumen (Å ³) | 2334.6(7) | 2113.2(8) | 2784.9(9) | 4262.4(11) |
| a (Å) | 11.549(3) | 11.734(2) | 12.143(3) | 11.310(2) |
| α (°) | 75.13(1) | 78.26(2) | 71.98(2) | 90 |
| b (Å) | 13.123(2) | 12.342(4) | 14.377(2) | 19.545(4) |
| β (°) | 74.61(1) | 83.47(2) | 79.19(2) | 96.38(1) |
| c (Å) | 17.273(2) | 15.103(4) | 17.140(3) | 19.402(2) |
| γ (°) | 70.23(1) | 82.16(2) | 82.08(2) | 90 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 4 |
| Dcalc. (g·cm ⁻³) | 1.332 | 1.552 | 1.509 | 1.611 |
| F(000) | 972 | 1000 | 1272 | 2104 |
| μ (mm ⁻¹) | 0.997 | 3.452 | 2.306 | 1.688 |
| Reflexiones únicas | 10490 | 9539 | 12498 | 7468 |
| Reflexiones observadas [F>4σ(F)] | 5858 | 4873 | 7781 | 4776 |
| R1 | 0.097 | 0.0466 | 0.0573 | 0.0743 |
| wR2 | 0.327 | 0.1167 | 0.1686 | 0.2098 |
| GOF | 1.100 | 0.918 | 1.029 | 1.130 |

Tabla 5.3. Datos cristalográficos de los complejos **15**, **16**, **17**, **18** y **19**.

| Compuesto | 15 ·C ₇ H ₈ | 16 | 17 ·C ₇ H ₈ | 18 ·C ₇ H ₈ | 19 ·2C ₇ H ₈ |
|----------------------------------|--|---|--|--|---|
| Fórmula empírica | C ₇₀ H ₁₀₄ Ag ₃ F ₉ N ₈ O ₉ S ₃ Ti ₆ | C ₆₁ H ₉₆ AgF ₃ N ₈ O ₃ STi ₆ | C ₄₇ H ₆₈ BrCuN ₄ Ti ₄ | C ₄₇ H ₆₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ Ti ₄ | C ₅₇ H ₇₆ Cu ₃ F ₉ N ₄ O ₉ S ₃ Ti ₄ |
| M | 2079.8 | 1473.79 | 1024.10 | 1078.63 | 1610.62 |
| Simetría | Monoclínico | Triclínico | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo especial | P2 ₁ /c | P-1 | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c |
| Volumen (Å ³) | 12434(5) | 1690.8(4) | 9908(7) | 12554(6) | 6904(2) |
| a (Å) | 16.058(3) | 11.602(2) | 23.786(9) | 21.393(5) | 12.065(3) |
| α (°) | 90 | 109.26(1) | 90 | 90 | 90 |
| b (Å) | 20.694(6) | 11.619(1) | 21.132(11) | 15.004(6) | 21.989(3) |
| β (°) | 93.96(2) | 111.74(1) | 116.89(2) | 92.09(2) | 102.83(2) |
| c (Å) | 37.507(11) | 14.743(2) | 22.103(7) | 39.138(11) | 26.689(6) |
| γ (°) | 90 | 95.19(1) | 90 | 90 | 90 |
| Z | 4 | 1 | 8 | 8 | 4 |
| Dcalc. (g·cm ⁻³) | 1.111 | 1.447 | 1.373 | 1.141 | 1.550 |
| F(000) | 4216 | 764 | 4240 | 4464 | 3288 |
| μ (mm ⁻¹) | 0.927 | 1.042 | 1.880 | 1.263 | 1.513 |
| Reflexiones únicas | 28264 | 7597 | 22435 | 28124 | 15833 |
| Reflexiones observadas [F>4σ(F)] | 16649 | 5044 | 11778 | 12144 | 9379 |
| R1 | 0.051 | 0.064 | 0.0805 | 0.0876 | 0.0660 |
| wR2 | 0.146 | 0.237 | 0.2284 | 0.2434 | 0.1501 |
| GOF | 0.944 | 1.066 | 1.035 | 0.960 | 1.031 |

Tabla 5.4. Datos cristalográficos de los complejos **21**, **22**, **24**, **25**, **27** y **28**.

| Compuesto | 21 ·C ₆ D ₆ | 22 ·C ₇ H ₈ | 24 | 25 ·C ₇ H ₈ | 27 | 28 ·2C ₇ H ₈ |
|----------------------------------|---|---|--|--|---|---|
| Fórmula empírica | C ₆₆ H ₁₀₀ Cu ₂ N ₈ Ti ₆ | C ₆₇ H ₁₀₂ Ag ₂ N ₈ Ti ₆ | C ₃₅ H ₅₃ CuN ₄ Ti ₃ | C ₄₂ H ₆₅ CuN ₄ SiTi ₃ | C ₇₀ H ₁₁₂ Cu ₄ N ₈ Si ₂ Ti ₆ | C ₉₀ H ₁₂₀ Cu ₄ N ₈ Ti ₆ |
| M | 1420.02 | 1522.7 | 737.05 | 861.31 | 1663.42 | 1855.50 |
| Simetría | Monoclínico | Ortorrómbico | Monoclínico | Monoclínico | Ortorrómbico | Monoclínico |
| Grupo especial | P2 ₁ /c | Pnmm | C2/m | P2 ₁ /c | Iba2 | Pn |
| Volumen (Å ³) | 3429.3(9) | 3827.0(2) | 3663.6(8) | 4655(2) | 16331(3) | 4525(4) |
| a (Å) | 12.397(2) | 14.923(3) | 17.563(2) | 18.177(6) | 18.459(3) | 11.320(2) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| b (Å) | 14.963(3) | 15.546(3) | 18.771(3) | 14.088(3) | 30.104(8) | 17.216(7) |
| β (°) | 123.56(1) | 90 | 106.81(1) | 113.94(1) | 90 | 91.95(2) |
| c (Å) | 22.185(2) | 16.496(3) | 11.609(1) | 19.891(3) | 29.388(7) | 23.233(15) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Z | 2 | 2 | 4 | 4 | 8 | 2 |
| Dcalc. (g·cm ⁻³) | 1.375 | 1.321 | 1.336 | 1.229 | 1.353 | 1.362 |
| F(000) | 1484 | 1572 | 1544 | 1816 | 6912 | 1928 |
| μ (mm ⁻¹) | 1.312 | 1.133 | 1.231 | 1.003 | 1.643 | 1.465 |
| Reflexiones únicas | 7908 | 4541 | 4343 | 10681 | 18687 | 20367 |
| Reflexiones observadas [F>4σ(F)] | 5418 | 3401 | 2754 | 7093 | 11644 | 14044 |
| R1 | 0.096 | 0.051 | 0.0624 | 0.0457 | 0.0635 | 0.0447 |
| wR2 | 0.307 | 0.141 | 0.1794 | 0.1247 | 0.1625 | 0.0884 |
| GOF | 1.087 | 1.046 | 1.056 | 1.025 | 1.077 | 0.935 |

Tabla 5.5. Datos cristalográficos de los complejos **29**, **30**, **35**, **39**, **40** y **43**.

| Compuesto | 29 ·0.5C ₇ H ₈ | 30 ·0.5C ₇ H ₈ | 35 ·C ₆ H ₅ F | 39 ·C ₆ H ₁₄ | 40 | 43 ·2CH ₂ Cl ₂ |
|------------------------------|---|---|---|--|--|---|
| Fórmula empírica | C _{34.5} H ₅₅ CuF ₃ N ₅ O ₃ STi ₃ | C _{34.5} H ₅₅ AgF ₃ N ₅ O ₃ STi ₃ | C ₄₂ H ₆₂ CuF ₄ N ₅ O ₃ STi ₃ | C ₆₂ H ₈₄ CuF ₃ N ₄ O ₃ P ₂ STi ₃ | C ₅₆ H ₇₀ AgF ₃ N ₄ O ₃ P ₂ STi ₃ | C ₉₀ H ₁₂₄ Cl ₄ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₆ P ₂ S ₂ Ti ₆ |
| M | 884.14 | 928.47 | 1000.27 | 1291.57 | 1249.73 | 2210.31 |
| Simetría | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico | Triclínico | Monoclínico | Triclínico |
| Grupo especial | C2/c | C2/c | P2 ₁ /n | P-1 | P2 ₁ /c | P-1 |
| Volumen (Å ³) | 8279(4) | 8447(2) | 4920.1(16) | 3197.5(11) | 6012.6(15) | 2602.9(8) |
| a (Å) | 35.874(7) | 36.798(6) | 11.236(1) | 11.416(2) | 19.617(2) | 12.530(3) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 88.82(1) | 90 | 89.02(1) |
| b (Å) | 12.173(4) | 12.156(2) | 17.283(4) | 14.482(3) | 14.188(3) | 12.621(3) |
| β (°) | 120.40(1) | 121.82(1) | 94.77(1) | 88.81(1) | 98.49(1) | 71.72(1) |
| c (Å) | 21.981(3) | 22.225(3) | 25.424(6) | 19.792(3) | 21.844(2) | 18.703(2) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 77.81(2) | 90 | 68.81(1) |
| Z | 8 | 8 | 4 | 2 | 4 | 1 |
| Dcalc. (g·cm ⁻³) | 1.419 | 1.460 | 1.350 | 1.341 | 1.381 | 1.410 |
| F(000) | 3672 | 3816 | 2080 | 1352 | 2576 | 1142 |
| μ (mm ⁻¹) | 1.167 | 1.104 | 0.993 | 0.826 | 0.846 | 1.071 |
| Reflexiones únicas | 9512 | 9637 | 11283 | 14673 | 13812 | 11946 |
| Reflexiones obs [F>4σ(F)] | 7160 | 5604 | 7727 | 10232 | 8420 | 7170 |
| R1 | 0.045 | 0.077 | 0.056 | 0.074 | 0.056 | 0.057 |
| wR2 | 0.127 | 0.227 | 0.1746 | 0.2427 | 0.1712 | 0.1611 |
| GOF | 1.092 | 1.084 | 1.090 | 1.111 | 1.037 | 0.941 |

5.4. PRODUCTOS DE PARTIDA

En las tablas 5.6 y 5.7 se recogen los reactivos comerciales utilizados con las respectivas marcas que los suministran y los compuestos de partida que se han sintetizado en el laboratorio, junto con las referencias bibliográficas donde se detalla el método de preparación. La purificación de reactivos sólidos mediante secado o sublimación se llevó a cabo por calentamiento en un horno Büchi B-580 (20-300 °C) conectado a una línea de vacío.

Tabla 5.6. Reactivos de partida adquiridos comercialmente.

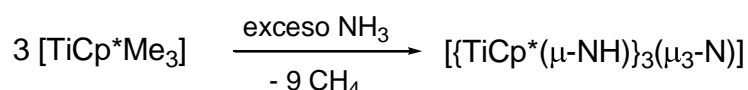
| Reactivo | Casa comercial | Observaciones |
|---|-----------------------|--|
| NH ₃ | Air Liquide (N-47) | 99.999% (Cilindro con manorreductor) |
| [LiN(SiMe ₃) ₂] | Aldrich | ≥ 95% |
| MX (M = Cu, Ag, Au), (X = Cl, I) CuBr | Aldrich | CuCl 99.99%, CuI 99.999%, CuBr 99.999%, AgX 99.999%, AuX 99.9% |
| [{Cu(O ₃ SCF ₃) ₂ ·C ₇ H ₈ }] | Aldrich | 99.99% |
| [Ag(O ₃ SCF ₃)] | Aldrich | 99.95% |
| [Cu(C≡CPh)] | Strem | 97% |
| PPh ₃ | Aldrich | 99% |
| dppm | Aldrich | 97% |
| dppe | Aldrich | 99% |
| CNAr | Aldrich | >98% |
| CNtBu | Aldrich | 98% |
| py | Aldrich | Destilada y secada con CaH ₂ |
| PhC≡CH | Aldrich | 98% |

Tabla 5.7. Reactivos de partida sintetizados.

| Reactivo | Observaciones | Referencia |
|--|------------------|------------|
| [LiCp] | sólido | 165 |
| [Li(C≡CSiMe ₃)] | solido | 166 |
| [Li(C≡CPh)] | sólido | 167 |
| [{CuN(SiMe ₃) ₂ }] ₄ | sólido sublimado | 119 |
| [TiCp*Me ₃] | sólido | 168 |
| [TiCp*(NMe ₂) ₃] | sólido | 169 |

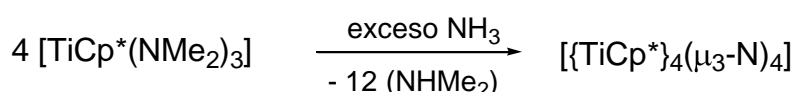
5.5. DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES

5.5.1. Síntesis de [{TiCp*(μ-NH)}₃(μ₃-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 [TiCp*Me₃] disueltos en 50 mL de tolueno, se sustituye la atmósfera de argón por amoníaco a -78 °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).

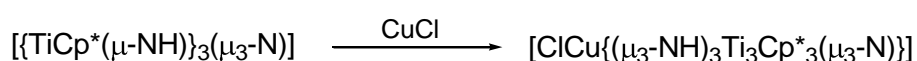
5.5.2. Síntesis de [{TiCp*}₄(μ₃-N)₄] (2)



Una ampolla con llave de alto vacío (J. Young) de 150 mL de capacidad contiene 1.20 g (4.25 mmol) de [TiCp*(NMe₂)₃] disueltos en 40

mL de tolueno. A -78 °C se sustituye la atmósfera de argón por amoníaco y la disolución se mantiene sin agitación a 110 °C en un baño de aceite de silicona durante 24 h. Pasado ese tiempo se deja enfriar lentamente y tras decantar la disolución sobrenadante se obtienen 0.50 g del complejo **2** como un sólido cristalino verde oscuro (68%).

5.5.3. Síntesis de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**3**)



En un Schlenk de 100 mL se adicionan el complejo **1** (0.70 g, 1.15 mmol), CuCl (0.11 g, 1.11 mmol) y tolueno (40 mL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 18 h para dar una disolución roja oscura. Después de filtrar, el disolvente se elimina a presión reducida y el sólido resultante se lava con 15 mL de hexano y se seca a vacío. De esta forma se obtiene el derivado **3** como un sólido rojo oscuro (0.56 g, 72%).

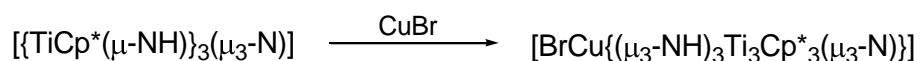
E.M.: m/z (% abundancia) [asignación]: 706 (1) [M]⁺, 671 (4) [M-Cl]⁺

Análisis elemental (%) para C₃₀H₄₈ClCuN₄Ti₃ (M = 707.34)

teórico: C 50.94, H 6.84, N 7.92

experimental: C 50.89, H 6.71, N 7.66

5.5.4. Síntesis de [BrCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**4**)



Se introducen 0.30 g (0.49 mmol) de **1**, 0.07 g (0.49 mmol) de CuBr, 30 mL de tolueno y un núcleo magnético en un Schlenk de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación durante 5 h. Se filtra y la disolución

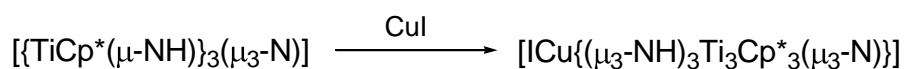
obtenida se lleva a sequedad para dar el compuesto **4** como un sólido pulverulento rojo oscuro (0.32 g, 86%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}BrCuN_4Ti_3$ (M = 751.79)

teórico: C 47.93, H 6.44, N 7.45

experimental: C 48.51, H 6.40, N 6.94

5.5.5. Síntesis de $[ICu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**5**)



De forma análoga a la preparación del complejo **3**, el tratamiento de **1** (0.50 g, 0.82 mmol) con CuI (0.16 g, 0.84 mmol) en 30 mL de tolueno, da lugar a la obtención del derivado **5** como un sólido rojo (0.45 g, 69%).

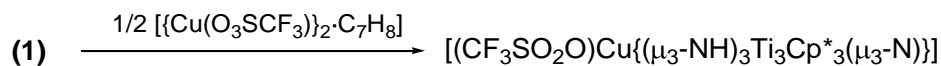
E.M.: m/z (% abundancia) [asignación]: 671 (23) [M-I]⁺, 610 (5) [M-I-Cu]⁺

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}CuIN_4Ti_3$ (M = 798.78)

teórico: C 45.11, H 6.06, N 7.01

experimental: C 45.42, H 5.77, N 6.63

5.5.6. Síntesis de $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**6**)



En un Schlenk de 100 mL se adiciona $[TiCp^*(\mu-NH)]_3(\mu_3-N)$ (**1**) (0.72 g, 1.18 mmol), $[Cu(O_3SCF_3)]_2 \cdot C_6H_5CH_3$ (0.30 g, 0.58 mmol) y 70 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agita con un imán a temperatura ambiente durante 16 h. Después de filtrar y evaporar el disolvente a presión reducida, el sólido obtenido se lava con 5 mL de tolueno y se seca

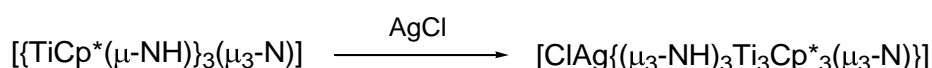
a vacío. De esta forma obtenemos 0.65 g del complejo **6**·C₇H₈ como un sólido pulverulento naranja con un rendimiento del 61%.

Análisis elemental (%) para C₃₈H₅₆CuF₃N₄O₃STi₃ (M = 913.09)

teórico: C 49.99, H 6.18, N 6.14, S 3.51

experimental: C 49.95, H 6.46, N 6.34, S 3.33

5.5.7. Síntesis de [ClAg{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**7**)



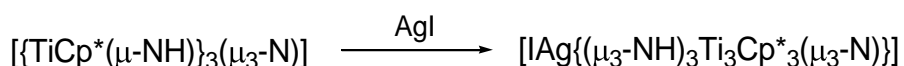
En un Schlenk de color topacio de 100 mL se mezclan 0.70 g (1.15 mmol) de **1** con 0.165 g (1.15 mmol) de AgCl. Se adicionan 80 mL de diclorometano y se agita durante 20 h. Después de filtrar, el disolvente se elimina por evaporación a vacío. El sólido naranja resultante se lava con 20 mL de hexano y se seca, obteniéndose 0.53 g del compuesto **7** (62%).

Análisis elemental (%) para C₃₀H₄₈AgClN₄Ti₃ (M = 751.66)

teórico: C 47.94, H 6.44, N 7.45

experimental: C 47.70, H 6.48, N 7.06

5.5.8. Síntesis de [IAg{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**8**)



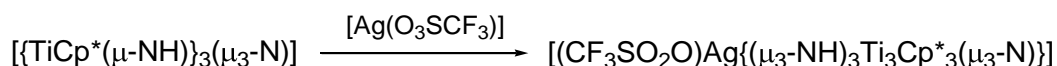
Este complejo se prepara de forma análoga a la del derivado **7**, utilizando las siguientes cantidades: 0.30 g (0.49 mmol) del compuesto **1**, 0.12 g de AgI (0.51 mmol) y 60 mL de diclorometano. Finalmente se obtiene el aducto **8** como un sólido naranja (0.25 g, 61%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}AgIN_4Ti_3$ (M = 843.11)

teórico: C 42.74, H 5.74, N 6.64

experimental: C 41.74, H 5.66, N 5.55

5.5.9. Síntesis de $[(CF_3SO_2O)Ag\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (9)



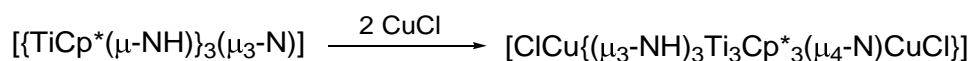
Utilizando un procedimiento similar a los anteriores, se emplean 0.70 g (1.15 mmol) del complejo **1**, 0.30 g (1.17 mmol) de $[Ag(O_3SCF_3)]$ y 80 mL de diclorometano, para obtener 0.82 g (82%) del compuesto **9** como un sólido pulverulento amarillo anaranjado.

Análisis elemental (%) para $C_{31}H_{48}AgF_3N_4O_3STi_3$ (M = 865.28)

teórico: C 43.03, H 5.59, N 6.48, S 3.70

experimental: C 43.39, H 5.46, N 6.73, S 3.23

5.5.10. Síntesis de $[ClCu\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_4-N)CuCl]$ (10)



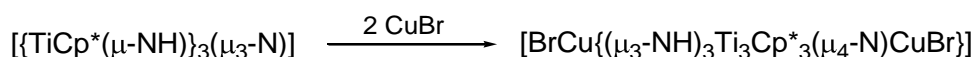
En un Schlenk de 100 mL se mezclan 0.30 g (0.49 mmol) de **1** y 0.10 g (1.01 mmol) de CuCl en 40 mL de tolueno. Se agita durante 24 h; la disolución obtenida se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido resultante se lava con 10 mL de hexano y se seca a vacío para dar **10**·C₇H₈ como un sólido rojo oscuro (0.27 g, 61%).

Análisis elemental (%) para $C_{37}H_{56}Cl_2Cu_2N_4Ti_3$ (M = 898.48)

teórico: C 49.46 H 6.28, N 6.23

experimental: C 49.48, H 6.04, N 6.24

5.5.11. Síntesis de $[BrCu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_4-N)CuBr\}]$ (**11**)



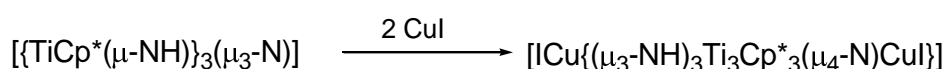
De forma similar a la preparación anterior, el tratamiento de **1** (0.30 g, 0.49 mmol) con 0.14 g (0.99 mmol) de CuBr en 50 mL de tolueno durante 3 días, da lugar a la obtención del compuesto **11** como un sólido rojo oscuro (0.26 g, 59%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}Br_2Cu_2N_4Ti_3$ (M = 895.24)

teórico: C, 40.25 H 5.40, N 6.26

experimental: C 40.28, H 5.33, N 6.18

5.5.12. Síntesis de $[ICu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_4-N)CuI\}]$ (**12**)



Mediante un tratamiento similar a los anteriores, la agitación de **1** (0.30 g, 0.49 mmol) con 0.19 g de CuI (1.00 mmol) en 50 mL de tolueno durante 4 días produjo un sólido rojo. El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de este sólido en $CDCl_3$ como disolvente, revela una mezcla en proporción 60:40 de los complejos **5** y **12**. La mezcla se disolvió en 10 ml de tolueno y se enfrió a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 días, obteniéndose monocristales rojos del compuesto $\mathbf{12} \cdot 3C_7H_8$ (0.095 g, 15%).

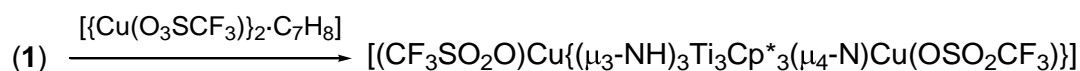
Una vez aislados estos cristales pierden disolvente en pocos minutos a temperatura ambiente, de acuerdo con los datos de RMN-¹H.

Análisis elemental (%) para C₃₀H₄₈Cu₂I₂N₄Ti₃ (M = 989.23)

teórico: C 36.42, H 4.89, N 5.66

experimental: C 36.78, H 5.13, N 5.51

5.5.13. Síntesis de [(CF₃SO₂O)Cu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₄-N)Cu(OSO₂CF₃)}] (**13**)



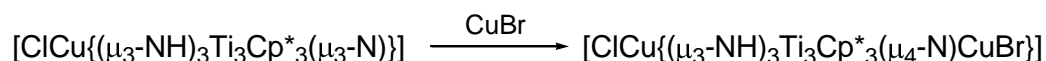
Sobre una suspensión de [$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$] (0.255 g, 0.49 mmol) en tolueno (10 mL) se adiciona una disolución de [$\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})$] (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol) en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene con agitación 3 días. Posteriormente se filtra y se evapora el disolvente. El sólido naranja resultante se lava con 5 mL de hexano y se seca a vacío. De esta forma se obtienen 0.33 g del complejo **13** (65%).

Análisis elemental (%) para C₃₂H₄₈Cu₂F₆N₄O₆S₂Ti₃ (M = 1033.56)

teórico: C 37.19, H 4.68, N 5.42, S 6.20

experimental: C 37.53, H 4.67, N 5.06, S 6.03

5.5.14. Síntesis de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₄-N)CuBr}] (**14**)



Se adicionan 0.20 g (0.28 mmol) de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**3**) y 0.04 g (0.28 mmol) de CuBr a un Schlenk que contiene 50 mL de tolueno y un agitador magnético. Después de agitar a temperatura ambiente

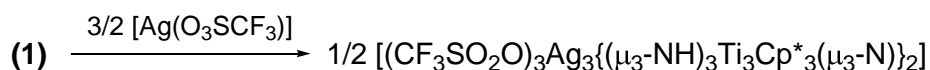
durante 18 horas, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido marrón resultante se lava con 5 mL de hexano y se seca a vacío para dar 0.13 g del compuesto **14** (54%).

Análisis elemental (%) para $C_{30}H_{48}BrClCu_2N_4Ti_3$ (M = 850.79)

teórico: C 42.35, H 5.69, N 6.58

experimental: C 42.30, H 5.34, N 5.68

5.5.15. Síntesis de $[(CF_3SO_2O)_3Ag_3\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**15**)



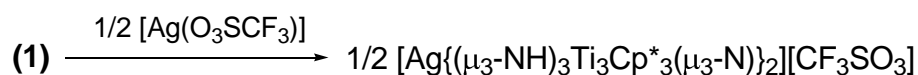
En un Schlenk de color topacio se añaden 0.30 g (0.49 mmol) de $[TiCp^*(\mu-NH)_3(\mu_3-N)]$ (**1**), 0.25 g (0.98 mmol) de $[Ag(O_3SCF_3)]$ y 70 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agita durante 3 días. La disolución se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida para obtener el derivado **15**·C₇H₈ como un sólido pulverulento naranja (0.30 g, 59%).

Análisis elemental (%) para $C_{70}H_{104}Ag_3F_9N_8O_9S_3Ti_6$ (M = 2079.63)

teórico: C 40.43, H 5.04, N 5.39, S 4.63

experimental: C 40.34, H 4.87, N 5.42, S 4.55

5.5.16. Síntesis de $[Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2][CF_3SO_3]$ (**16**)



Se adicionan en un Schlenk de color topacio 0.30 g (0.49 mmol) de $[TiCp^*(\mu-NH)_3(\mu_3-N)]$ (**1**), 0.063 g (0.24 mmol) de $[Ag(O_3SCF_3)]$ y 60 mL de diclorometano. Después de permanecer 20 h en agitación, la disolución se

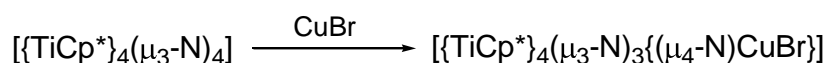
filtra y el disolvente se elimina a presión reducida. A continuación, se lava el sólido amarillo resultante con 10 mL de tolueno y se seca a vacío para dar el compuesto **16** (0.18 g, 51%).

Análisis elemental (%) para $C_{61}H_{96}AgF_3N_8O_3STi_6$ (M = 1473.61)

teórico: C 49.72, H 6.57, N 7.60, S 2.18

experimental: C 49.46, H 6.36, N 7.31, S 2.00

5.5.17. Síntesis de $\{TiCp^*\}_4(\mu_3-N)_3\{(\mu_4-N)CuBr\}$ (**17**)



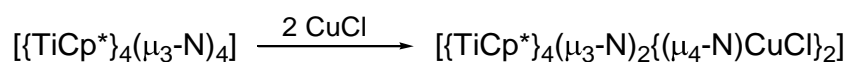
En un Schlenk de 100 mL se mezclan 0.30 g (0.38 mmol) del producto de partida **2** y 0.06 g (0.42 mmol) de CuBr con 40 mL de tolueno y se agita con un imán durante 5 días. Pasado este tiempo se filtra la disolución y se lleva a sequedad. El sólido marrón resultante se disuelve en 10 mL de tolueno y, después de filtrar, la disolución se enfría a -25 °C durante 7 días para dar cristales marrones del complejo **17**·C₇H₈ (0.20 g, 51%).

Análisis elemental (%) para $C_{47}H_{68}BrCuN_4Ti_4$ (M = 1024.00)

teórico: C 55.13, H 6.69, N 5.47

experimental: C 55.31, H 6.62, N 5.21

5.5.18. Síntesis de $\{TiCp^*\}_4(\mu_3-N)_2\{(\mu_4-N)CuCl\}_2$ (**18**)



Se utiliza un procedimiento análogo al anterior con 0.30 g (0.38 mmol) del compuesto **2**, 0.08 g (0.81 mmol) de CuCl, 30 mL de tolueno y

agitación magnética durante 3 días para obtener 0.20 g de cristales marrones del producto **18**·C₇H₈ (49%).

Análisis elemental (%) para C₄₇H₆₈Cl₂Cu₂N₄Ti₄ (M = 1078.55)

teórico: C 52.34, H 6.35, N 5.20

experimental: C 52.45, H 6.53, N 5.07

5.5.19. Síntesis de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})\{(\mu_4\text{-N})\text{CuOSO}_2\text{CF}_3\}_3]$ (**19**)



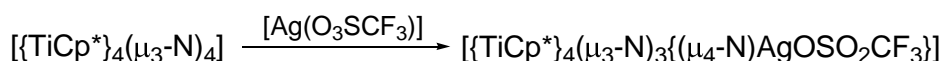
En un Schlenk de 100 mL con imán se mezclan 0.20 g de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) (0.25 mmol) y 0.20 g de $[\{\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$ (0.39 mmol) con 30 mL de tolueno y se agita durante 3 días. Transcurrido ese tiempo se filtra y la disolución se lleva a sequedad. El sólido marrón obtenido se lava con 10 mL de hexano y se seca a vacío, caracterizándose como **19** (0.27 g, 75%).

Análisis elemental (%) para C₄₃H₆₀Cu₃F₉N₄O₉S₃Ti₄ (M = 1426.25)

teórico: C 36.21, H 4.24, N 3.93, S 6.74

experimental: C 36.64, H 4.41, N 3.70, S 6.65

5.5.20. Síntesis de $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{AgOSO}_2\text{CF}_3\}]$ (**20**)



De forma análoga a la preparación del compuesto **17**, se hacen reaccionar 0.20 g (0.25 mmol) del compuesto **2** con 0.07 g (0.27 mmol) de $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ en 60 mL de tolueno para dar el complejo **20** como un sólido marrón pulverulento (0.15 g, 58%).

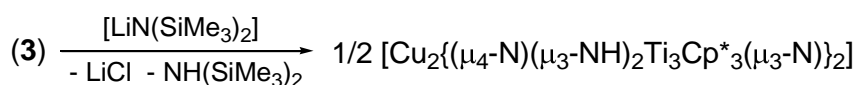
Análisis elemental (%) para $C_{41}H_{60}AgF_3N_4O_3STi_4$ (M = 1045.35)

teórico: C 47.11, H 5.78, N 5.36, S 3.07

experimental: C 46.89, H 5.65, N 5.08, S 2.86

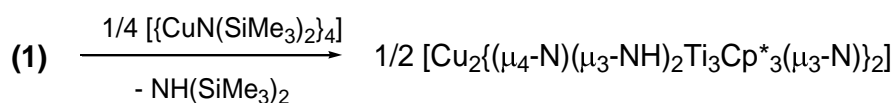
5.5.21. Síntesis de $[Cu_2\{(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**21**)

Método A



Sobre una disolución de $[ClCu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**3**) (0.20 g, 0.28 mmol) en 15 mL de tolueno se añade lentamente otra disolución de $[LiN(SiMe_3)_2]$ (0.047 g, 0.28 mmol) en 5 mL de tolueno. El sistema se deja en reposo a temperatura ambiente durante 6 días para dar el complejo **21** como cristales rojos de gran tamaño y un sólido blanco fino. La disolución se decanta y los cristales se lavan varias veces con tolueno (4 × 5 mL) para eliminar el sólido blanco. Finalmente se caracteriza el compuesto **21**·2C₇H₈ con un rendimiento del 52% (0.11 g).

Método B



En una ampolla de vidrio de 100 mL de capacidad se añaden $[TiCp^*(\mu-NH)]_3(\mu_3-N)$ (**1**) (0.30 g, 0.49 mmol), $[CuN(SiMe_3)_2]_4$ (0.11 g, 0.12 mmol) y tolueno (30 mL). La ampolla, una vez enfriada con nitrógeno líquido, se sella a la llama y la mezcla se calienta en un autoclave a 150 °C durante 6 días. Transcurrido ese tiempo se deja enfriar hasta que alcanza

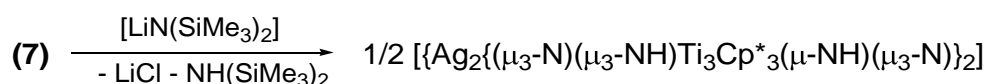
la temperatura ambiente, obteniéndose 0.27 g de cristales rojos que se aíslan decantando la disolución y se caracterizan como **21**·2C₇H₈ (73%).

Análisis elemental (%) para C₇₄H₁₁₀Cu₂N₈Ti₆ (M = 1526.03)

teórico: C 58.24, H 7.26, N 7.34

experimental: C 58.19, H 7.13, N 7.12

5.5.22. Síntesis de [Ag₂{(μ₃-N)(μ₃-NH)Ti₃Cp*₃(μ-NH)(μ₃-N)}₂] (**22**)



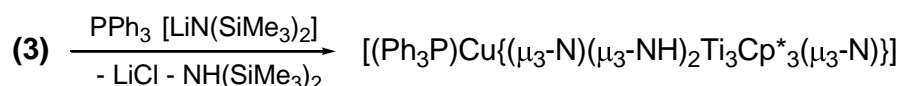
El procedimiento es análogo al descrito como *Método A* para preparar el complejo **21**. Se añade una disolución de [LiN(SiMe₃)₂] (0.018 g, 0.11 mmol) en 5 mL de tolueno sobre otra disolución de [ClAg{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**7**) (0.08 g, 0.11 mmol) en 20 mL de tolueno. Después de 3 días sin agitación se obtienen cristales rojos que se caracterizan como el derivado **22**·C₇H₈ (0.035 g, 42%).

Análisis elemental (%) para C₆₇H₁₀₂Ag₂N₈Ti₆ (M = 1522.54)

teórico: C 52.85, H 6.75, N 7.36

experimental: C 53.44, H 6.05, N 6.36

5.5.23. Síntesis de [(Ph₃P)Cu{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**23**)



En un Schlenk de 100 mL se añaden 0.30 g (0.42 mmol) de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**3**), 0.11 g (0.42 mmol) de PPh₃ y 15 mL de tolueno. Se mantiene con agitación durante 10 minutos. Posteriormente se adiciona

una disolución de $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (0.070 g, 0.42 mmol) en 5 mL de tolueno y el sistema se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. Transcurrido este tiempo se filtra para separar el LiCl y se eliminan a vacío el disolvente y la amina $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ que se forma en la reacción. Finalmente se obtienen 0.34 g (87%) de un sólido naranja pulverulento que se caracteriza como el complejo **23**.

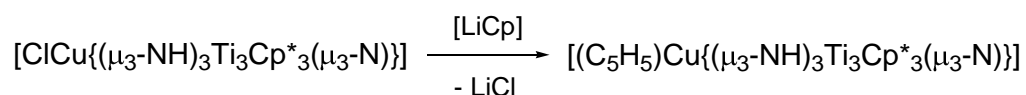
E.M.: m/z (% abundancia) [asignación]: 671 (3) $[\text{M}-\text{PPh}_3]^+$, 608 (1) $[\text{M}-\text{PPh}_3-\text{Cu}]^+$, 536 (2) $[\text{M}-\text{PPh}_3-\text{C}_5\text{Me}_5]^+$, 400 (3) $[\text{M}-\text{PPh}_3-2\text{C}_5\text{Me}_5]^+$, 262 (89) $[\text{PPh}_3]^+$, 183 (100) $[\text{PPh}_2]^+$, 108 (40) $[\text{PPh}]^+$

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{CuN}_4\text{PTi}_3$ (M = 933.17)

teórico: C 61.78, H 6.70, N 6.00

experimental: C 61.62, H 6.54, N 5.36

5.5.24. Síntesis de $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**24**)



Se introducen 0.50 g (0.71 mmol) de $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**), 0.050 g (0.69 mmol) de $[\text{LiCp}]$ y 20 mL de tolueno en un Schlenk con un imán. El sistema se mantiene con agitación magnética durante 30 minutos a temperatura ambiente, tras lo cual se eliminan los componentes volátiles a vacío. El sólido marrón obtenido se extrae con 10 mL de tolueno, se filtra esta disolución y se concentra hasta la mitad de su volumen. A continuación se añaden 15 mL de hexano y la mezcla resultante se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 días. Después de este tiempo se

aíslan los cristales marrón oscuro resultantes y se secan a vacío para dar el complejo **24** con un rendimiento del 22% (0.11 g).

Análisis elemental (%) para $C_{35}H_{53}CuN_4Ti_3$ (M = 736.98)

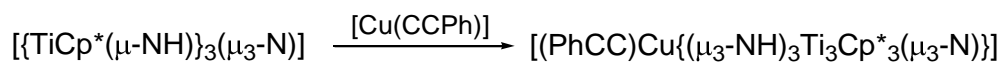
teórico: C 57.04, H 7.25, N 7.60

experimental: C 56.69, H 7.09, N 6.72

5.5.25. Obtención de $[(Me_3SiCC)Cu\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**25**)

La reacción entre 0.30 g (0.42 mmol) de $[ClCu\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**3**) y 0.044 g (0.42 mmol) de $[Li(CCSiMe_3)]$ en 15 mL de tolueno se mantuvo en agitación durante 30 minutos, se filtró rápidamente y se llevó a sequedad. El sólido obtenido se disolvió parcialmente con 5 mL de hexano y la disolución se enfrió a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 días, lo que originó la formación de algunos monocristales rojos del complejo **25** adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X. Como ya se comentó en el apartado 4.A.1 (pág. 117), todos los intentos de aislar el aducto **25** puro en mayor cantidad para poder caracterizarlo fueron infructuosos.

5.5.26. Síntesis de $[(PhCC)Cu\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]$ (**26**)



Se pesan 0.30 g (0.49 mmol) de $[TiCp^*(\mu-NH)]_3(\mu_3-N)$ (**1**) y 0.080 g (0.49 mmol) de $[Cu(CCPH)]$ y se adicionan a un Schlenk con 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después de filtrar y eliminar los componentes volátiles a presión reducida, el sólido resultante se lava con 5 mL de hexano y se seca

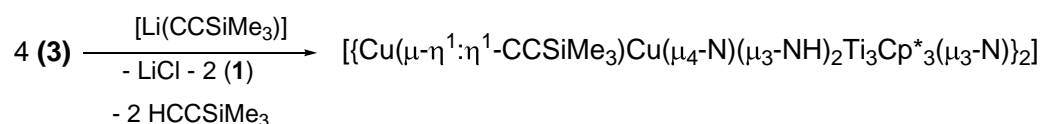
a vacío. De esta forma se obtienen 0.26 g del compuesto **26** como un sólido rojo oscuro (68%).

Análisis elemental (%) para $C_{38}H_{53}CuN_4Ti_3$ (M = 773.01)

teórico: C 59.04, H 6.91, N 7.25

experimental: C 59.57, H 6.45, N 6.77

5.5.27. Síntesis de $[Cu(\mu-\eta^1:\eta^1-CCSiMe_3)Cu(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2$ (**27**)



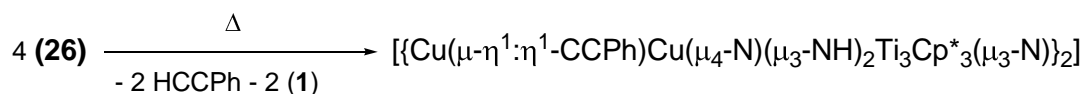
En una ampolla de 25 mL con llave de alto vacío (J. Young), se adicionan 0.30 g (0.42 mmol) de $[ClCu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**3**) y 0.044 g (0.42 mmol) de $[Li(CCSiMe_3)]$ sobre 20 mL de tolueno. La mezcla resultante se calienta a 110 °C durante 2 días. Transcurrido ese tiempo, la disolución se filtra y se concentra hasta 5 mL. Después de permanecer a temperatura ambiente durante una semana, en la disolución aparecen cristales rojos oscuros del complejo **27** (0.060 g, 17%).

Análisis elemental (%) para $C_{70}H_{112}Cu_4N_8Si_2Ti_6$ (M = 1663.27)

teórico: C 50.55, H 6.79, N 6.74

experimental: C 50.57, H 6.93, N 6.72

5.5.28. Síntesis de $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-CCPh})\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**28**)



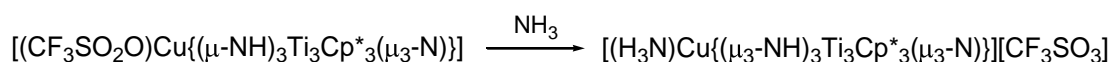
Se añaden 0.30 g (0.49 mmol) de $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) y 0.08 g (0.49 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CCPh})]$ en un Schlenk con un imán agitador y 20 mL de tolueno. El sistema se mantiene con agitación magnética durante 3 horas y se obtiene una disolución roja oscura del compuesto **26**. Después de filtrar y concentrar hasta la mitad de su volumen (10 mL), se transfiere la disolución a una ampolla de 25 mL con llave de alto vacío (J. Young) y se calienta a 110 °C durante 3 días. Pasado ese tiempo y cuando la disolución ha alcanzado temperatura ambiente, se enfría a -25 °C para dar cristales rojos oscuros que se aíslan y caracterizan como el derivado **28**·2C₇H₈ (0.15 g, 65%).

Análisis elemental (%) para C₉₀H₁₂₀Cu₄N₈Ti₆ (M = 1855.38)

teórico: C 58.26, H 6.52, N 6.04

experimental: C 58.33, H 6.68, N 6.32

5.5.29. Síntesis de $[(\text{H}_3\text{N})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**29**)



En una ampolla de 100 mL con llave de alto vacío (J. Young) se introducen 0.15 g (0.16 mmol) del compuesto **6**·C₇H₈ y 20 mL de tolueno. Se sustituye la atmósfera de argón por NH₃ a -78 °C y cuando el sistema alcanza la temperatura ambiente, se mantiene con agitación 16 horas. Transcurrido ese tiempo la disolución se lleva a sequedad. El sólido

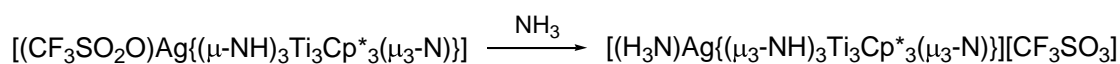
naranja obtenido se lava con 5 mL de tolueno, se seca a presión reducida y conseguimos así 0.10 g del complejo **29** (77%).

Análisis elemental (%) para $C_{31}H_{51}CuF_3N_5O_3STi_3$ (M = 837.98)

teórico: C 44.43, H 6.13, N 8.36, S 3.83

experimental: C 44.13, H 5.77, N 7.92, S 3.42

5.5.30. Síntesis de $[(H_3N)Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ (**30**)



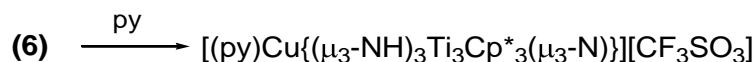
El procedimiento que se sigue es análogo al descrito en la preparación del derivado **29**. En una ampolla de color topacio se hacen reaccionar 0.15 g (0.17 mmol) del complejo **9** con NH_3 en 20 mL de tolueno y se obtienen 0.08 g (50%) del complejo **30**·½ C_7H_8 como un sólido pulverulento naranja.

Análisis elemental (%) para $C_{34.5}H_{55}AgF_3N_5O_3STi_3$ (M = 928.38)

teórico: C 44.64, H 5.97, N 7.54, S 3.45

experimental: C 44.65, H 5.86, N 7.28, S 3.34

5.5.31. Síntesis de $[(py)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ (**31**)



En un Schlenk de 50 mL se mezclan 0.20 g (0.22 mmol) de $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]\cdot C_7H_8$ (**6**)· C_7H_8 , 0.020 g (0.25 mmol) de piridina y 20 mL de tolueno. La suspensión se agita durante 16 h a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente a presión

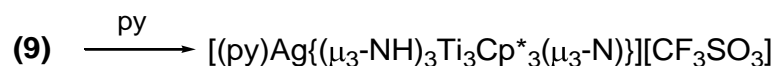
reducida, el sólido naranja obtenido se lava con 5 mL de tolueno y se identifica como el complejo $\mathbf{31} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_7\text{H}_8$ (0.17 g, 81%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{39.5}\text{H}_{57}\text{CuF}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{STi}_3$ (M = 946.12)

teórico: C 50.14, H 6.07, N 7.40, S 3.39

experimental: C 50.19, H 5.84, N 6.99, S 2.87

5.5.32. Síntesis de $[(\text{py})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**32**)



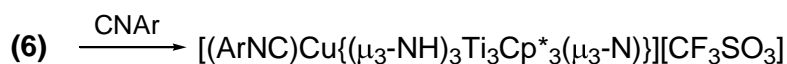
La síntesis de este complejo es similar a la del derivado **31**. En un Schlenk de color topacio se añaden 0.20 g (0.23 mmol) de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**), 0.020 g (0.25 mmol) de piridina y 20 mL de tolueno. Al final se consigue un sólido verde que se caracteriza como el compuesto $\mathbf{32} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_7\text{H}_8$ (0.18 g, 78%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{39.5}\text{H}_{57}\text{AgF}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{STi}_3$ (M = 990.45)

teórico: C 47.90, H 5.80, N 7.07, S 3.24

experimental: C 47.88, H 5.69, N 6.59, S 3.25

5.5.33. Síntesis de $[(\text{ArNC})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**33**)



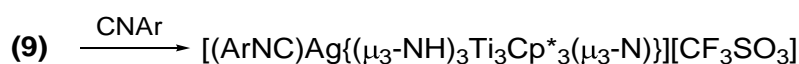
El procedimiento es similar al descrito en la preparación del complejo **31**. En este caso se parte de 0.15 g (0.16 mmol) de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**6**) $\cdot \text{C}_7\text{H}_8$, 0.022 g (0.017 mmol) de 2,6-dimetilfenilisocianuro y 20 mL de tolueno para obtener 0.14 g del compuesto $\mathbf{33} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_7\text{H}_8$ como un sólido verde (88%).

Análisis elemental (%) para $C_{43.5}H_{61}CuF_3N_5O_3STi_3$ (M = 998.20)

teórico: C 52.34, H 6.16, N 7.02, S 3.21

experimental: C 52.26, H 6.27, N 6.26, S 2.94

5.5.34. Síntesis de $[(ArNC)Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ (**34**)



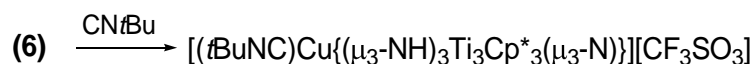
En un Schlenk de color topacio de 50 mL se añaden $[(CF_3SO_2O)Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**9**) (0.25 g, 0.29 mmol), 2,6-dimetilfenilisocianuro (0.040 g, 0.30 mmol) y 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agita durante 20 h a temperatura ambiente. El disolvente se evapora a presión reducida y el sólido verde obtenido se lava con 15 mL de hexano y se caracteriza como el derivado $34 \cdot \frac{1}{2}C_7H_8$ (0.21 g, 70%).

Análisis elemental (%) para $C_{43.5}H_{61}AgF_3N_5O_3STi_3$ (M = 1042.52)

teórico: C 50.12, H 5.90, N 6.72, S 3.08

experimental: C 49.44, H 5.58, N 6.46, S 2.64

5.5.35. Síntesis de $[(tBuNC)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ (**35**)



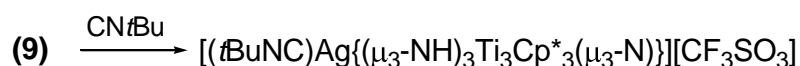
De manera análoga a las preparaciones anteriores, el tratamiento de $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}] \cdot C_7H_8$ (**6**) $\cdot C_7H_8$ (0.30 g, 0.33 mmol) con *tert*-butilisocianuro (0.032 g, 0.38 mmol) en tolueno (20 mL) da lugar al complejo $35 \cdot \frac{1}{2}C_7H_8$ como un sólido verde que se lava con 10 mL de hexano y se seca a vacío (0.28 g, 90%).

Análisis elemental (%) para $C_{39.5}H_{61}CuF_3N_5O_3STi_3$ (M = 950.15)

teórico: C 49.93, H 6.47, N 7.37, S 3.37

experimental: C 49.52, H 6.61, N 7.34, S 3.05

4.5.36. Síntesis de $[(t\text{BuNC})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36**)



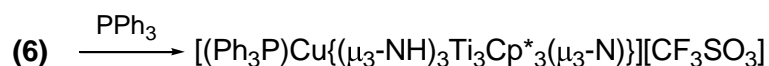
La preparación de este complejo es similar a la del derivado **34**. Para ello, se hacen reaccionar 0.30 g (0.35 mmol) de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**) con 0.032 g (0.38 mmol) de $\text{CN}t\text{Bu}$ en 20 mL de tolueno. Al final, el sólido verde que se obtiene se lava con 5 mL de hexano, se seca a vacío y se identifica como el derivado $\mathbf{36} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (0.26 g, 74%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{39.5}\text{H}_{61}\text{AgF}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{STi}_3$ (M = 994.48)

teórico: C 47.71, H 6.18, N 7.04, S 3.22

experimental: C 46.94, H 6.34, N 6.84, S 2.97

5.5.37. Síntesis de $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**37**)



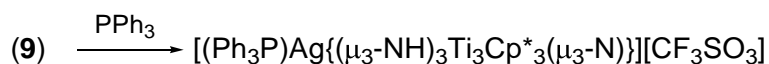
En un Schlenk de 100 mL se adiciona $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**6**) $\cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (0.20 g, 0.22 mmol), trifenilfosfano (0.060 g, 0.23 mmol) y 20 mL de tolueno, y se pone a agitar durante 20 h. Después de ese tiempo, la suspensión resultante se lleva a sequedad. El sólido amarillo obtenido se lava con 5 mL de tolueno, se seca a vacío y se caracteriza como el complejo **37** (0.18 g, 75%).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{49}\text{H}_{63}\text{CuF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{PSTi}_3$ (M = 1083.24)

teórico: C 54.33, H 5.86, N 5.17, S 2.96

experimental: C 54.17, H 6.11, N 4.92, S 3.01

5.5.38. Síntesis de $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**38**)



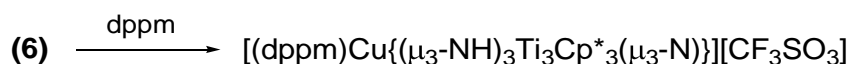
La síntesis de este complejo es similar a la del derivado **37**. Se emplean 0.15 g (0.17 mmol) de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**), 0.050 g (0.19 mmol) de PPh_3 y 20 mL de tolueno en un Schlenk de color topacio. El sólido que se obtiene es de color amarillo y se identifica como el compuesto **38**· $\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ con un 60% de rendimiento (0.12 g).

Análisis elemental (%) para $\text{C}_{52.5}\text{H}_{67}\text{AgF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{PSTi}_3$ (M = 1173.64)

teórico: C 53.73, H 5.75, N 4.77, S 2.73

experimental: C 53.61, H 5.41, N 4.47, S 2.44

5.5.39. Síntesis de $[(\text{dppm})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**39**)



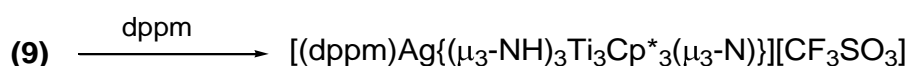
El procedimiento de obtención de este compuesto es análogo al descrito para el derivado **37**. Así, la reacción de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (**6**)· C_7H_8 (0.30 g, 0.33 mmol) con $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (0.13 g, 0.34 mmol) en 40 ml de tolueno se mantiene con agitación magnética durante 2 días. Después de evaporar el disolvente a presión reducida, el producto obtenido se lava con 10 mL de tolueno y se seca a vacío para dar un sólido pulverulento amarillo que se identifica como el complejo **39**· $\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ con un 80% de rendimiento (0.33 g).

Análisis elemental (%) para $C_{59.5}H_{74}CuF_3N_4O_3P_2STi_3$ (M = 1251.42)

teórico: C 57.11, H 5.96, N 4.48, S 2.56

experimental: C 57.09, H 5.82, N 4.22, S 2.44

5.5.40. Síntesis de $[(dppm)Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ (**40**)



En un Schlenk de color topacio de 100 mL se introducen 0.15 g (0.17 mmol) de $[(CF_3SO_2O)Ag\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**9**), 0.067 g (0.17 mmol) de $Ph_2PCH_2PPh_2$ y 15 mL de tolueno. La mezcla se agita durante 18 h, se lleva a sequedad y el sólido obtenido se lava con 10 mL de hexano, para finalmente identificarlo como el complejo **40** (0.16 g, 76%).

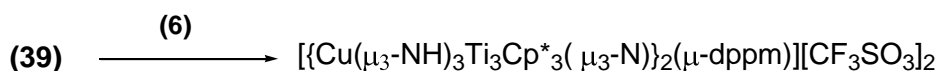
Análisis elemental (%) para $C_{56}H_{70}AgF_3N_4O_3P_2STi_3$ (M = 1249.67)

teórico: C 53.82, H 5.64, N 4.48, S 2.56

experimental: C 53.93, H 5.56, N 4.76, S 2.42

5.5.41. Reacción del complejo **39** con $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**6**)

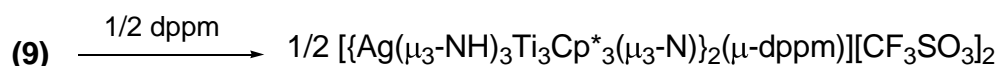
Experiencia en tubo de RMN



En un tubo de RMN de 5 mm se introducen $[(dppm)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ (**39**) (0.008 g, 0.006 mmol), $[(CF_3SO_2O)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]\cdot C_7H_8$ (**6**) $\cdot C_7H_8$ (0.006 g, 0.006 mmol) y *cloroformo-d*₁ (1 mL). Después de 10 minutos a temperatura ambiente se identifican por RMN de protón las señales correspondientes al complejo $[Cu(\mu_3-$

$(\text{NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-dppm})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**41**) (la conversión respecto al aducto **39** inicial es del 60%) junto con otras resonancias pertenecientes a los reactivos de partida. A continuación se adicionan 0.002 g (0.002 mmol) más del compuesto **6** con lo que se consigue la desaparición del complejo **39** y los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales correspondientes al producto **41** y aquellas debidas al exceso del compuesto **6**.

5.5.42. Síntesis de $[\{\text{Ag}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})_2(\mu\text{-dppm})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**42**)



Las condiciones de trabajo son idénticas a las de la preparación del complejo **40**, excepto las siguientes cantidades y proporciones: 0.20 g (0.23 mmol) de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**9**), 0.045 g (0.12 mmol) de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ y 15 mL de tolueno. Así se obtiene el compuesto **42**· C_7H_8 como un sólido amarillo con un 60% de rendimiento (0.15 g).

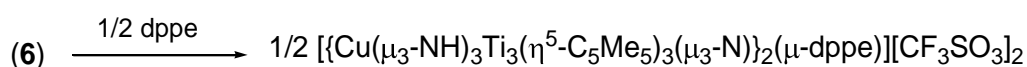
Análisis elemental (%) para $\text{C}_{94}\text{H}_{126}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Ti}_6$ (M = 2207.09)

teórico: C 51.15, H 5.75, N 5.08, S 2.90

experimental: C 50.81, H 5.78, N 4.79, S 2.67

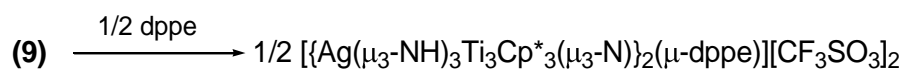
5.5.43. Reacción del complejo $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**6**) con $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.

Experiencia en tubo de RMN



Se introducen 0.009 g (0.010 mmol) de $[(CF_3SO_2O)Cu\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}] \cdot C_7H_8$ (**6**) $\cdot C_7H_8$, 0.002 g (0.005 mmol) de $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ y 1 mL de $CDCl_3$, en un tubo de RMN de 5 mm. Pasados 10 minutos a temperatura ambiente se identifican las señales del compuesto $[Cu(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2(\mu-dppe)[CF_3SO_3]_2$ (**43**) (la conversión respecto a **6** es del 75%) junto con aquellas de los productos de partida. Se adicionan 0.003 g (0.003 mmol) más del compuesto **6** y entonces el espectro muestra únicamente las señales del complejo **43** junto con las correspondientes al exceso del derivado **6**.

5.5.44. Síntesis de $[Ag(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)]_2(\mu-dppe)[CF_3SO_3]_2$ (**44**)



El procedimiento es similar al descrito en la preparación del complejo **40** y se emplean 0.15 g (0.17 mmol) del compuesto $[(CF_3SO_2O)Ag\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**9**), 0.035 g (0.09 mmol) de $PPh_2CH_2CH_2PPh_2$ y 15 mL de tolueno. El resultado es un sólido naranja que se identifica como el complejo **44** $\cdot C_7H_8$ (0.14 g, 74%).

Análisis elemental (%) para $C_{95}H_{128}Ag_2F_6N_8O_6P_2S_2Ti_6$ (M = 2221.11)

teórico: C 51.37, H 5.81, N 5.04, S 2.89

experimental: C 51.56, H 5.62, N 5.32, S 2.79

CONCLUSIONES

Un análisis global del trabajo de investigación presentado en esta Memoria permite establecer las siguientes conclusiones.

1. El complejo organometálico $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) utiliza sus grupos imido para coordinarse a haluros y triflatos de cobre(I) o plata(I). Así, el metaloligando tridentado origina compuestos de tipo azaheterometalocubano que son especialmente estables con cobre.

2. Estos aductos y el complejo $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) pueden actuar también como bases de Lewis a través de los ligandos nitruro ($\mu_3\text{-N}$) e incorporar diversos derivados de cobre(I), en un comportamiento químico sin precedentes para sistemas polinucleares de titanio.

3. Estudios teóricos (DFT) confirman la preferencia del metaloligando **1** para coordinarse a través de los grupos imido basales, justifican la participación del nitruro apical en la incorporación adicional de derivados metálicos adecuados y señalan que, en el metalocubano **2**, estos centros básicos son capaces de actuar de forma bastante independiente.

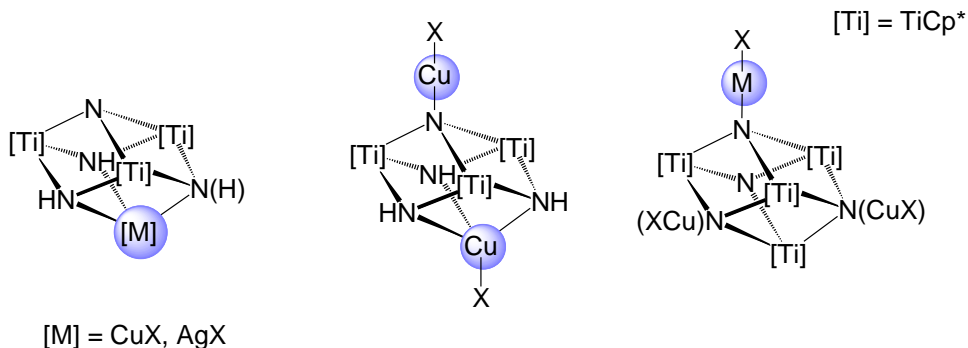
4. La reacción del ligando preorganizado **1** con $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ en distintas proporciones pone de manifiesto aspectos destacados de la química de plata como el entorno lineal y las interacciones metalofílicas, que en el clúster trinuclear $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_3\text{Ag}_3\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ conducen a un nuevo modo de coordinación del metaloligando **1**.

5. Los aductos del metaloligando **1** con cloruro de cobre o plata experimentan procesos de metátesis con derivados de litio (LiR) y, dependiendo de la basicidad del grupo R utilizado, se produce la deprotonación más o menos controlada de uno de los grupos imido del sistema metalocubano, para dar nitruros mixtos moleculares que contienen titanio y cobre o plata.

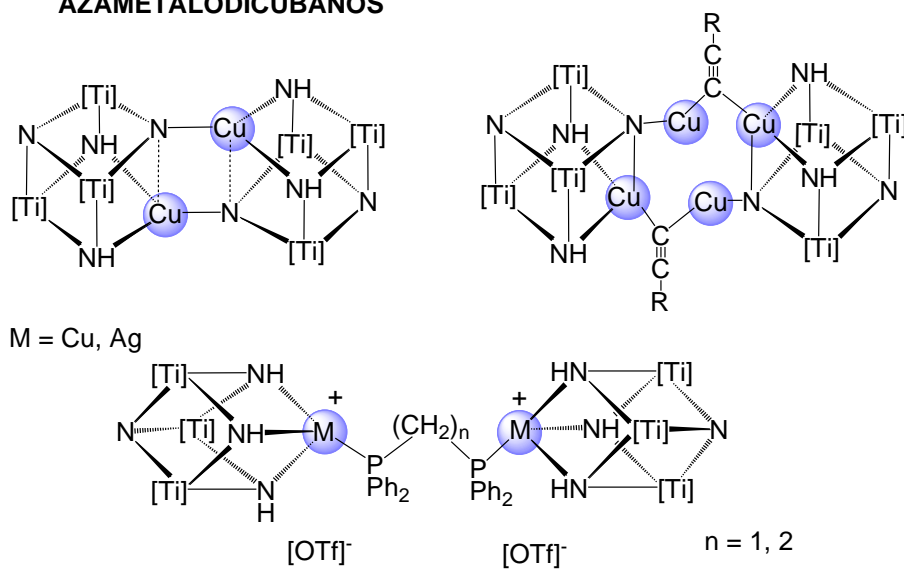
6. Ligandos como el amoníaco, la piridina, los isocianuros y los fosfanos pueden desplazar el oxoanión triflato de los aductos que lo contienen, para dar compuestos iónicos donde el catión es un azaheterometalocubano de titanio y cobre o plata. Cuando se utilizan bisfosfanos, es posible la construcción de sistemas constituidos por dos cubos unidos a través de estos ligandos bidentados.

7. Como se muestra a continuación, las posibilidades de coordinación de nuestros derivados polinucleares de titanio y, en concreto, la disposición abierta del complejo **1** permite la incorporación de derivados del grupo 11 y origina sistemas con gran diversidad estructural.

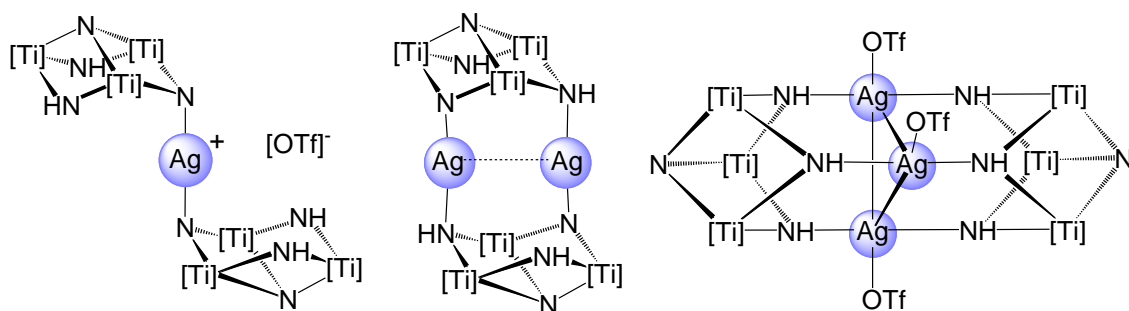
AZAMETALOCUBANOS



AZAMETALODICUBANOS



ESTRUCTURAS ABIERTAS DE CUBO INCOMPLETO



**MOLECULAR NITRIDES CONTAINING TITANIUM
AND GROUP 11 ELEMENTS**

Summary

Chapters 1-2. Introduction

Chapters 3 - 5. Results and methodology

Conclusions

Chapters 1-2. Introduction

The chemistry of transition-metal nitrido complexes has attracted much attention in the past few decades.^[1,2] Nitrido complexes of group 6-8 metals usually bear the nitrido ligands as a terminal functionality $[M]\equiv N$, and their bonding and reactivity have been extensively studied.^[1,3] In contrast, complexes of the early transition metals (groups 4 and 5) form singular polynuclear structures with μ_n -N nitrido ligands bridging two or more metal centers.^[2,47] Polynuclear nitrido complexes might be of particular interest as building blocks in the synthesis of metal nitride materials.^[18] Species with μ_n -nitrido groups are also proposed as intermediates in dinitrogen fixation and activation.^[15-17] Furthermore, these aggregates have also caught the interest of theoretical chemists.^[14]

A review of the literature shows the lack of systematic studies on the rational construction and reactivity of these interesting and quite often unpredictable polynuclear systems. For instance, while Roesky and co-workers reported the synthesis of a trinuclear imido-nitrido complex $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) by treatment of $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$ with ammonia,^[19] the analogous reaction of $[\text{TiCp}^*(\text{NMe}_2)_3]$ with NH_3 gave the organometallic cube-type nitrido derivative $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**).^[27,29]

The crystal structure of **1** revealed an incomplete cube-type $[\text{Ti}_3(\mu\text{-NH})_3(\mu_3\text{-N})]$ core and our research group has intensively investigated the incorporation of different metal complex fragments to the missed vertex to produce heterometallic cube-type nitrido complexes. Thus, we have reported the coordination of **1** by the basal NH imido groups to transition or main-group metals to give the adducts $[\text{L}_n\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-$

N)}}.^[41,42,44] These adducts can undergo activation of the N-H bonds of the organometallic ligand **1**, with elimination of organic molecules LH, and formation of complexes with nitrido groups bridging the metal centers.^[40,46,50,51] In this way, our group has developed a rational strategy for the synthesis of a family of polynuclear nitrido complexes with cube-type structures (azaheterometallocubanes) and, on **Chapter 1**, we have reviewed the most representative examples of this type of compounds.

On the other hand, the structure of complex **1** reveals a cyclic [Ti₃(μ-NH)₃] system with three NH electron-donor imido groups and shows a strong resemblance to other well-known tridentate nitrogen-based ligands in coordination chemistry as tris(pyrazolyl)borates,^[58] tris(pyrazolyl)methanes,^[36,37] 1,4,7-triazacyclononanes,^[35] and especially 1,3,5-triazacyclohexanes.^[34] On **Chapter 2**, we have carried out a comparison of the electronic and steric properties between complex **1** and those organic systems, and summarized some of the most relevant examples of derivatives of group 11 elements (copper, silver and gold) with such ligands.

In view of these precedents and as a logical continuation of our endeavor in the synthesis of new heterometallic nitrido complexes, in this Thesis, we describe the extension of our studies through the incorporation of group 11 elements into the preorganized structure of complex **1**.

Chapter 3. Titanium azaheterometallo-cubanes with group 11 elements

Treatment of $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) with one equivalent of anhydrous copper and silver(I) derivatives $[\text{MX}]$ or a half equivalent of copper(I) trifluoromethanesulfonate $[\{\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$ in toluene or dichloromethane at room temperature gave the cube-type adducts $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**3**), Br (**4**), I (**5**), OSO_2CF_3 (**6**); $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**7**), I (**8**), OSO_2CF_3 (**9**)).

However, the reaction of **1** with two equivalents of copper(I) halides or one equivalent of $[\{\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$ in toluene at room temperature for 1-3 days afforded complexes $[\text{XCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})(\text{CuX})\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**10**), Br (**11**), I (**12**), OSO_2CF_3 (**13**)) via incorporation of an additional $[\text{CuX}]$ moiety at the $\mu_3\text{-N}$ nitrido apical group. The direct reaction of CuBr with $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**) in toluene at room temperature led to the analogous complex $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_4\text{-N})(\text{CuBr})\}]$ (**14**).

NMR experiments in chloroform- d_1 shows that $[\text{ClAg}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**7**) does not incorporate additional AgCl fragments, but it reacts with CuCl to give complex **3** by means of exchange of the $[\text{MX}]$ fragment at the basal position. In the same way, the reaction of **1** with excess (1.5 equivalents) of $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ in toluene at room temperature, in the absence of light, led to the trinuclear silver(I) cluster $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_3\text{Ag}_3\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**15**) without participation of the $\mu_3\text{-N}$ ligands. The structure of **15** shows a triangular silver cluster in which each face is capped by one metalloligand **1** acting in the unprecedented

$\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ bridging mode. When the ratio of the metalloligand to $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ was 1:0.5 the ionic complex $[\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**16**) was obtained.

Since the μ_3 -nitrido ligand of the trinuclear complex **1** can act as two-electron donor Lewis base, we have also investigated the possibility of forming adducts with the cube-type titanium nitrido complex $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**). The reaction of **2** with CuBr (≥ 1 equiv) in toluene at room temperature afforded the incorporation of one $[\text{CuBr}]$ fragment to give the complex $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{CuBr}\}]$ (**17**). An analogous treatment of **2** with CuCl (≥ 2 equiv) produced the complex $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_2\{(\mu_4\text{-N})\text{CuCl}\}_2]$ (**18**). When **2** was treated with $[\{\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$ (≥ 1.5 equiv), compound $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})\{(\mu_4\text{-N})\text{CuOSO}_2\text{CF}_3\}_3]$ (**19**) was obtained.

On the other hand, complex **2** does not react with AgCl in chloroform- d_1 even at high temperatures but the treatment of **2** with silver(I) trifluoromethanesulfonate (≥ 1 equiv) in toluene at room temperature gave the adduct $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_3\{(\mu_4\text{-N})\text{AgOSO}_2\text{CF}_3\}]$ (**20**). No further incorporation of $[\text{AgOSO}_2\text{CF}_3]$ fragments was observed in NMR experiments.

Finally, DFT calculations performed by the research group of Josep María Poblet (Department de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona) have been carried out to understand the nature and strength of the interactions of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1'**) and $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2'**) model complexes with copper or silver $[\text{MX}]$ fragments, and in this Thesis we include some concluding remarks.^[117] Although coordination through the three basal NH imido groups is

thermodynamically preferred in the case of **1'**, in both complexes the μ_3 -nitrido groups can act as two-electron donor bases towards the appropriate Lewis acids.

Chapter 4. Reactivity of the Titanium azaheterometallocubanes with group 11 elements

A. Titanium azaheterometallocubanes with copper or silver halides

Treatment of the chloride derivatives $[\text{ClM}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (M = Cu (**3**), Ag (**7**)) with lithium bis(trimethylsilyl)amide in toluene at room temperature led to bis(trimethylsilyl)amine and the precipitation of huge red crystals of complexes $[\text{Cu}_2\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**21**·2C₇H₈) or $[\text{Ag}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})(\mu_3\text{-N})\}_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (**22**·C₇H₈), together with a fine powder of LiCl. Complex **21** can be obtained in higher yield through the reaction of **1** with $[\{\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ (0.25 equiv) in toluene at 150 °C. While compound **21** exhibits an edge-linked double-cube structure, complex **22** consists of two $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$ cores linked by two silver atoms in a linear geometry.

The reaction of **21** with triphenylphosphane (2 equiv) in benzene-*d*₆ at 80 °C gave an orange solution where the single-cube complex $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**23**) is characterized by NMR spectroscopy. In a preparative scale reaction, complex **23** was prepared in good yield by the direct reaction of a toluene solution of **3** and triphenylphosphane with $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$.

On the other hand, the treatment of $[\text{ClCu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (**3**) with lithium cyclopentadienide in toluene at room temperature

afforded $[(C_5H_5)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (**24**), where the cyclopentadienyl ligand is bound to copper(I) in a $\eta^2(\pi)$ fashion. The analogous reaction of **3** with lithium acetylides $[Li(CCR)]$ gave complexes $[(RCC)Cu\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($R = SiMe_3$ (**25**), Ph (**26**)) with terminal alkynyl ligands bound to copper. Compound **26** was also obtained by treatment of $[\{TiCp^*(\mu-NH)\}_3(\mu_3-N)]$ (**1**) with $[Cu(CCPH)]$ in toluene at room temperature. The cyclopentadienyl derivative **24** decomposes in solution to give the edge-linked double-cube nitrido complex $[\{Cu(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**21**) via C_5H_6 elimination. However, solutions of the alkynyl derivatives **25** and **26** give the copper(I) acetylide-bridged double-cube nitrido compounds $[\{Cu(\mu-\eta^1:\eta^1-CCR)Cu(\mu_4-N)(\mu_3-NH)_2Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ [$R = SiMe_3$ (**27**), $R = Ph$ (**28**)], along with **1** and $RCCH$.

Part B. Titanium azaheterometallo-cubanes with copper or silver triflates

Complexes $[(CF_3SO_2O)M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ ($M = Cu$ (**6**), Ag (**9**)) react with NH_3 , pyridine (py), 2,6-dimethylphenylisocyanide (CNAr), *tert*-butylisocyanide (CNtBu) or triphenylphosphane in toluene at room temperature to afford the ionic adducts $[(L)M\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}][CF_3SO_3]$ ($L = NH_3$, $M = Cu$ (**29**), Ag (**30**); $L = py$, $M = Cu$ (**31**), Ag (**32**); $L = CNAr$, $M = Cu$ (**33**), Ag (**34**); $L = CNtBu$, $M = Cu$ (**35**), Ag (**36**); $L = PPh_3$, $M = Cu$ (**37**), Ag (**38**)). However, no more than the starting materials were recovered on the reactions of complexes **6** and **9** with other potential ligands such as COD, $PhC\equiv CH$, $MeC\equiv N$ and THF.

The reactions of compounds **6** and **9** with bisphosphanes $Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2$ ($n = 1, 2$) in different molar ratios have been also studied. Treatment of **6** and **9** with one equivalent of

methylenebis(diphenylphosphane) (dppm) in toluene at room temperature led to the expected adducts $[(\text{dppm})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (M = Cu (**39**), Ag (**40**)), where the dppm ligand is bound to the group 11 metal in a monodentate fashion. The analogous reaction of **9** with a half equivalent of dppm gave the bisphosphane-bridged double-cube complex $[\{\text{Ag}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2(\mu\text{-dppm})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**42**) in a pure form. However, the treatment of the copper derivative **6** with 0.5 equiv of dppm gave a solid containing a mixture of complexes $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2(\mu\text{-dppm})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**41**), **6** and **39**, according to NMR spectroscopy in chloroform- d_1 .

Similarly, the treatment of the silver compound **9** with a half equivalent of ethane-1,2-diylbis(diphenylphosphane) (dppe) afforded the double-cube complex $[\{\text{Ag}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2(\mu\text{-dppe})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**44**), but the reaction of the copper derivative **9** with dppe gave a solid containing a mixture of $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2(\mu\text{-dppe})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**43**) (ca. 75%) and the starting reagents, according to ^1H NMR spectroscopy in chloroform- d_1 . Fortunately, crystallization in dichloromethane/hexane at room temperature gave suitable crystals for X-ray diffraction of **43** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, although in low yield.

The experimental procedures for the synthesis of the complexes are described in **Chapter 5**. 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, NMR spectroscopy (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), mass spectrometry and microanalysis (C, H, N, S). In addition, complexes **7**, **11** - **13**, **15** - **19**, **21**, **22**, **24**, **25**, **27** - **30**, **35**, **39**, **40** and **43** were also characterized by X-ray single crystal structure determinations, carried out by Dra. Marta Elena González Mosquera, Dr. Avelino Martín and Dr. Adrián Pérez Redondo at the Universidad de Alcalá.

Conclusions

1. The preorganized complex $[\{\text{TiCp}^*(\mu\text{-NH})\}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**1**) is capable of acting as a tridentate ligand through the basal NH groups to halide and triflate copper(I) or silver(I) derivatives to give azaheterometallobutane compounds.

2. These copper adducts and the tetranuclear cube-type nitrido derivative $[\{\text{TiCp}^*\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$ (**2**) can also act as Lewis bases through the $\mu_3\text{-N}$ nitrido groups to incorporate copper(I) derivatives. This behavior has not precedent in the chemistry of polynuclear titanium systems.

3. Theoretical calculations (DFT) carried out on these systems confirmed several aspects experimentally observed, such as the preference of the metalloligand **1** for its coordination through the three basal NH imido groups, the potential participation of the nitrido apical group on the incorporation of appropriate metal derivatives, and also they revealed that the $\mu_3\text{-N}$ basic centers on the metallobutane **2** are able to act in a somewhat independent manner.

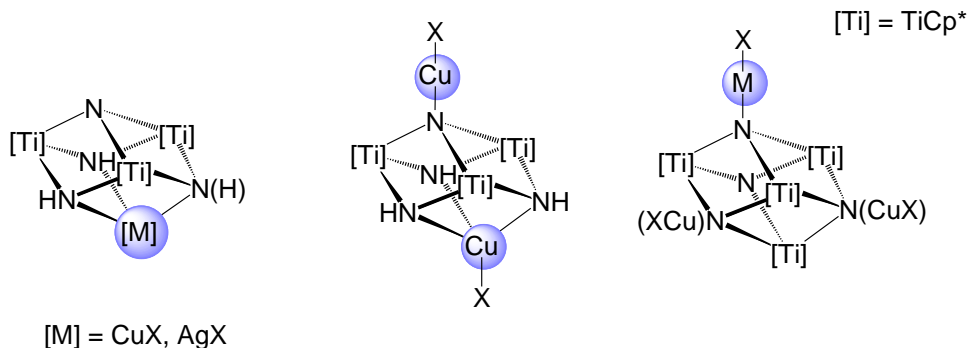
4. The complexes obtained in the treatment of the metalloligand **1** with $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ in different molar ratios revealed some important characteristics of the structural chemistry of silver(I) such as the preference for the linear geometry and the existence of metallophilic interactions, which afforded a new coordination mode of the metalloligand **1** in the trinuclear cluster $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_3\text{Ag}_3\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$.

5. Adducts of the metalloligand **1** with copper or silver chloride react with lithium derivatives (LiR) and, depending on the basicity of the R group, the resultant heterocubane systems undergo the controlled deprotonation of one imido (NH) group to afford molecular nitrido compounds containing titanium and copper or silver.

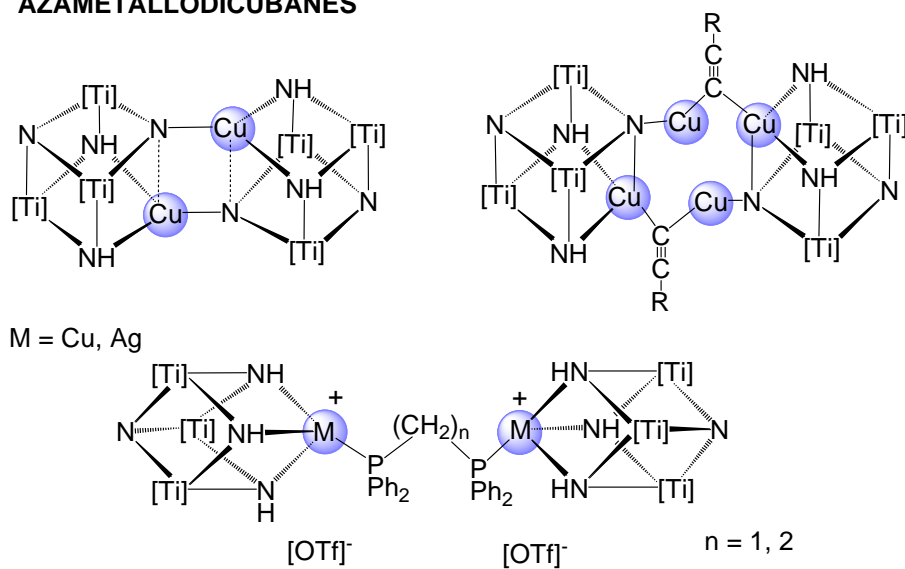
6. Ligands such as ammonia, pyridine, isocyanides and phosphanes are able to displace the triflate oxoanion in complexes $[(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})\text{M}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ to give ionic compounds where the cation is an azaheterometallocubane containing titanium and copper or silver. When bisphosphanes are used in these reactions, it is possible to build systems with two cubes connected through these bidentate ligands.

7. As depicted below, the coordinating possibilities of our titanium polynuclear derivatives and, in particular, the open arrangement of complex **1**, allow the incorporation of group 11 derivatives and give rise to systems with a large structural diversity.

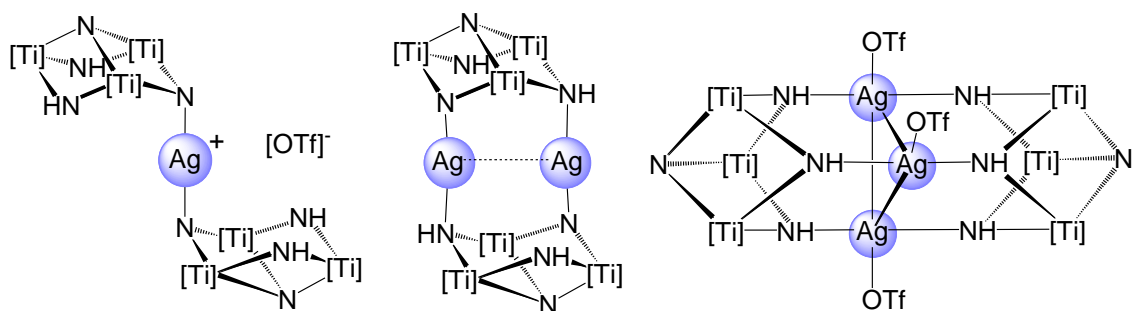
AZAMETALLOCUBANES



AZAMETALLODICUBANES



OPEN CUBE-TYPE COMPOUNDS



BIBLIOGRAFÍA

-
1. W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
 2. (a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413-426. (b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955-978. (c) K. Dehnicke, F. Weller, J. Strähle, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 125-135.
 3. R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83-124.
 4. S. Romo, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J.-M. Poblet, *Dalton Trans.* **2008**, 5166-5172.
 5. (a) P. A. Shapley, Z.-Y. Own, J. C. Huffmann, *Organometallics* **1986**, *5*, 1269-1271. (b) R. W. Marshman, P. A. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8369-8378. (c) C. M. Lutz, S. R. Wilson, P. A. Shapley, *Organometallics* **2005**, *24*, 3350-3353.
 6. J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073-2074.
 7. (a) S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9752-9753. (b) T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1059-1071. (c) A. G. Maestri, K. S. Cherry, J. J. Toboni, S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7459-7460. (d) S. B. Seymore, S. N. Brown, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 462-469. (e) B. K. Bennett, E. Saganic, S. Lovell, W. Kaminsky, A. Samuel, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4127-4134.
 8. (a) J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 705-707. (b) R. Dantona, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 733-735. (c) S. Ritter, R.

Hübener, U. Abram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2047-2048. (d) U. Abram, E. Schulz Lang, S. Abram, J. Wegmann, J. R. Dilworth, R. Kirmse, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 623-630. (e) L. H. Doerrer, A. J. Graham, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3941-3946. (f) U. Abram, B. Schmidt-Brücken, A. Hagenbach, M. Hecht, R. Kirmse, A. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 838-852.

9. E. L. Sceats, J. S. Figueroa, C. C. Cummins, N. M. Loening, P. Van der Wel, R. G. Griffin, *Polyhedron* **2004**, 23, 2751-2768.

10. (a) J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 828-837. (b) S. Schwarz, E. Niquet, A. Santos Saez, M. Cots Pascual, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2479-2484. (c) D. Morrogh, M. Galceran Mestres, E. Niquet, C. F. Barboza da Silva, A. Santos Saez, S. Schwarz, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1113-1118. (d) D. Morrogh, S. Schwarz, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 801-806.

11. S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8071-8075.

12. D. J. Mindiola, K. Meyer, J.-P. F. Cherry, T. A. Baker, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, 19, 1622-1624.

13. (a) A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, *Acta Crystallogr. C* **2007**, 63, m401-m404. (b) A.-M. Fuller, W. Clegg, R. W. Harrington, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, *Chem. Commun.* **2008**, 5776-5778.

14. (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.
- 15.** (a) S. C. Lee, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, 100, 3595-3600. (b) S. C. Lee, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1135-1157.
- 16.** (a) N. Kuganathan, J. C. Green, H.-J. Himmel, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1253-1262. (b) H.-J. Himmel, M. Reiher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6264-6288.
- 17.** (a) S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5298-5308. (b) L. P. Spencer, B. A. MacKay, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 17094-17098. (c) M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 127-133.
- 18.** (a) S. T. Oyama (Ed.), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blakie Academic & Professional, London, **1996**. (b) M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7989-7994. (c) M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, D. Proserpio, A. Bielecki, D. B. Zax, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2468-2480.
- 19.** H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 754-755.
- 20.** G. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. Hao, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2000**, 19, 2823-2825.
- 21.** M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3854-3858.

22. G. Bai, P. Müller, H. W. Roesky, I. Usón, *Organometallics* **2000**, *19*, 4675-4677.
23. G. Bai, H. W. Roesky, P. Müller, *B. Pol. Aca. Sci-Chem.* **2002**, *50*, 1-10.
24. G. Bai, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1125-1129.
25. M. M. Banaszak Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518-1526.
26. C. Yélamos, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1996**.
27. A. Abarca, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 642-651.
28. (a) A. Berry, R. Mowery, N. H. Turner, L. Seitzman, D. Dunn, H. Ladouceur, *Thin Solid Films* **1998**, *323*, 10-17. (b) H. W. Roesky, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 777-782. (c) A. Y. Timoshkin, M. Siodmiak, A. A. Korkin, G. Frenking, *Comp. Mater. Sci.* **2003**, *27*, 109-116.
29. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2185-2186.
30. (a) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1-8. (b) R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 1-71. (c) T. Saito, *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, *44*, 45-91. (d) H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2093-2121.
31. (a) A. S. Foust, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7337-7341. (b) G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183. (c) G. Ciani, M. Moret, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 291-296.

- 32.** (a) T. Rübenstahl, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1741-1749. (b) A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2863-2866.
- 33.** C. D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, T. S. Cameron, *Organometallics* **1996**, *15*, 1758-1759.
- 34.** (a) N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1363-1368. (b) N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1145-1149. (c) M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4515-4521. (d) M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 763-768. (e) R. D. Köhn, Z. Pan, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2344-2347. (f) R. D. Köhn, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2003**, 2269-2275.
- 35.** (a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329-436. (b) S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45-53. (c) M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4607-4616. (d) S. Y. Bylikin, D. A. Robson, N. A. H. Male, L. H. Röss, P. Mountford, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 170-180. (e) C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 3136-3148.
- 36.** (a) D. L. Reger, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1-28. (b) C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525-543. (c) H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.* **2005**, 635-651.

- 37.** 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.
- 38.** E. E. Pullen, D. Rabinovich, C. D. Incarvito, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1561-1567.
- 39.** (a) L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. J. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 5-32. (b) P. J. Arnold, S. C. Davies, J. R. Dilworth, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. C. Sharpe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 736-746.
- 40.** A. Abarca, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3460-3463.
- 41.** 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.
- 42.** K. Freitag, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3645-3651.
- 43.** M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Organometallics* **2004**, *23*, 1496-1500.
- 44.** M. García-Castro, J. Gracia, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1030-1041.
- 45.** A. Martín, N. Martínez-Espada, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6901-6911.
- 46.** M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Organometallics* **2007**, *26*, 408-416.

-
47. 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.
48. M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7180-7191.
49. A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Organometallics* **2002**, *21*, 3308-3310.
50. A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2491-2498.
51. M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 647-651.
52. A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Dalton. Trans.* **2005**, 2116-2119.
53. A. Pérez-Redondo, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2007**.
54. A. Martín, N. Martínez-Espada, M. Mena, M. E. G. Mosquera, A. Pérez-Redondo, C. Yélamos, *Chem. Commun.* **2008**, 6561-6563.
55. J. J. Carbó, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3095-3098.
56. P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, J. *Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 71-83.
57. P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1998**, 1007-1008.

- 58.** a) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College, London, **1999**. b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- 59.** H. R. Bigmore, S. R. Dubberley, M. Kranenburg, S. C. Lawrence, A. J. Sealey, J. D. Selby, M. A. Zuideveld, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2006**, 436-438.
- 60.** (a) S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, *14*, 2627-2629. (b) T. Oshiki, K. Mashima, S. Kawamura, K. Tani, K. Kitaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1735-1748.
- 61.** (a) J. M. Boncella, M. L. Cajigal, A. S. Gamble, K. A. Abboud, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2071-2078. (b) A. Schorm, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947-2955.
- 62.** (a) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 110-118. (b) T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1155-1184. (c) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2005**, *101*, nº 3, 5-11.
- 63.** (a) B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 5, G. Wilkinson, R. D. Gillard (Eds.), Pergamon Press, **1987**, 533-774. (b) T. N. Sorrel, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3-68. (c) R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239-2314. (d) G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 801-824. (e) E. Kim, E. E. Chufán, K. Kamaraj, K. D. Karlin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1077-1133. (f) E. I. Solomon, R. K. Szilagyi, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419-458.

-
64. R. D. Köhn, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **2003**, 1272-1273.
65. R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 793-796.
66. (a) R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327-1333. (b) R. D. Köhn, Z. Pan, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2005**, 2793-2797.
67. (a) G. Kickelbick, D. Rutzinger, T. Gallauner, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 1157-1164. (b) R. D. Köhn, L. Tomás Laudo, Z. Pan, F. Speiser, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2009**, 4556-4568.
68. (a) R. D. Bereman, M. R. Churchill, P. M. Schaber, M. E. Winkler, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3122-3125. (b) W. F. Schwindinger, T. G. Fawcett, R. A. Lalancette, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1379-1381. (c) Y. Liu, T. Rem, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 279-282.
69. (a) J. A. Halfen, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10920-10921. (b) L. M. Berreau, J. A. Halfen, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1091-1098. (c) M. V. Baker, D. H. Brown, N. Somers, A. H. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 2161-2166.
70. (a) J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2561. (b) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563-2605. (c) E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047-1076.
71. (a) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9785-9786. (b) S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.-M. Neuhold, T. Palanché, J. A. Halfen, V. G. Young Jr., T. A.

Kaden, L. Que Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6343-6356. (c) J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161-2168.

72. C. Stockheim, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, U. Flörke, H. J. Haupt, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1991**, 1487-1490.

73. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842-1844.

74. C. Pettinari, A. Cingolani, G. G. Lobbia, F. Marchetti, D. Martini, M. Pellei, R. Pettinari, C. Santini, *Polyhedron* **2004**, *23*, 451-469.

75. N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419-531.

76. C. Santini, C. Pettinari, M. Pellei, G. G. Lobbia, A. Pifferi, M. Camalli, A. Mele, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2255-2263.

77. (a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3210-3212. (b) W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4877-4880. (c) K. Yoon, G. Parkin, *Polyhedron* **1995**, *14*, 811-821. (d) H. V. R. Dias, X. Wang, R. M. G. Rajapakse, R. L. Elsenbaumer, *Chem. Commun.* **2006**, 976-978.

78. (a) C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, C. Mealli, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7564-7565. (b) C. Mealli, C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 711-718. (c) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4889-4899.

79. (a) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4407-4408. (b) S. Kiani, J. R. Long, P. Stavropoulos, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 357-366.

-
- 80.** E. R. Humphrey, Z. Reeves, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1335-1338.
- 81.** E. R. Humphrey, N. C. Harden, L. H. Rees, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1998**, 3353-3354.
- 82.** (a) M. R. Churchill, B. G. DeBoer, F. J. Frank, J. Rotella, O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2051-2056. (b) J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3522-3527. (c) C. E. Ruggiero, S. M. Carrier, W. E. Antholine, J. W. Whitaker, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11285-11298.
- 83.** (a) H. V. R. Dias, W. Jin, H. J. Kim, H.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2317-2328. (b) H. V. R. Dias, Z. Wang, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6205-6215.
- 84.** K. Fujisawa, T. Ono, Y. Isdikawa, N. Amir, Y. Miyashita, K. Okamoto, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1698-1713.
- 85.** M. Casarin, D. Forrer, F. Garau, L. Pandolfo, C. Pettinari, A. Vittadini, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4358-4364.
- 86.** D. Martini, M. Pellei, C. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 72-82.
- 87.** D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1996**, *15*, 2029-2032.
- 88.** S. C. N. Hsu, H. H. Z. Chen, I.-J. Lin, J.-J. Liu, P.-Y. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3676-3684.
- 89.** D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1997**, *16*, 349-353.

- 90.** D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3480-3494.
- 91.** D. L. Reger, R. F. Semeniuc, B. Captain, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2995-2997.
- 92.** S. Vepachedu, R. T. Stibrany, S. Knapp, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 423-426.
- 93.** E. E. Pullen, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 194-196.
- 94.** (a) M. Kodera, Y. Tachi, T. Kita, H. Kobushi, Y. Sumi, K. Kano, M. Shiro, M. Koikawa, T. Tokii, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 226-234.
(b) M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Kano, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1193-1203.
- 95.** R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6615-6629.
- 96.** M. C. Gimeno, A. Laguna, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 6, D. E. Fenton, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), Elsevier, **2004**, 911-1145.
- 97.** A. J. Canty, N. J. Minchin, P. C. Healey, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1795-1802.
- 98.** J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, U. Herber, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1870-1875.
- 99.** P. Shi, Q. Jiang, J. Lin, Y. Zhao, L. Lin, Z. Guo, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 939-945.

-
- 100.** (a) H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3687-3694. (b) G. G. Lobbia, J. V. Hanna, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 951-958.
- 101.** H. V. R. Dias, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7814-7816.
- 102.** K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5^a Ed., John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- 103.** M. Mena, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1988**.
- 104.** R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- 105.** A. Abarca, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2002**.
- 106.** (a) G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17-33. (b) H. Bürger, K. Burezyk, A. Blaschette, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 102-119. (c) D. H. Johnston, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1045-1047. (d) W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 100-110. (e) C.-Y. Su, B.-S. Kang, C.-X. Du, Q.-C. Yang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4843-4849. (f) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 13-18.
- 107.** (a) R. Terroba, M. B. Hursthouse, M. Laguna, A. Mendia, *Polyhedron* **1999**, *18*, 807-810. (b) M. Bardají, O. Crespo, A. Laguna, A. K. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 7-16.
- 108.** U. Heinzl, R. Mattes, *Polyhedron* **1992**, *11*, 597-600.
- 109.** (a) G. A. Bowmaker, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, N. A. Vigar, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 415-421. (b) C. Nather, A. Beck, *Acta Crystallogr. E* **2004**, *60*, m1678- m1680.

- 110.** C.-Y. Su, B.-S. Kang, T.-B. Wen, Y.-X. Tong, X.-P. Yang, C. Zhang, H.-Q. Liu, J. Sun, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1577-1585.
- 111.** P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1-95.
- 112.** (a) P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 137-148. (b) G. N. Richardson, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 44-48. (c) V. Comte, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 153-158. (d) J. M. Goodwin, P.-C. Chiang, M. Brynda, K. Penkina, M. M. Olmstead, T. E. Patten, *Dalton Trans.* **2007**, 3086-3092.
- 113.** (a) A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, E. Psillakis, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1175-1176. (b) C.-Y. Su, B.-S. Kang, Q.-G. Wang y T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1831-1833. (c) V. McKee, J. Nelson, D. J. Speed, R. M. Town, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3641-3646.
- 114.** N. Wiberg (Ed.), *Holleman-Wiberg Inorganic Chemistry*, 1ª Ed. en inglés, Academic Press, New York **2001**, 1756-1759.
- 115.** M. L. Gallego, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, P. Cornago, R. M. Claramunt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4370-4381.
- 116.** A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- 117.** J. J. Carbó, N. Martínez-Espada, M. Mena, M. E. G. Mosquera, J.-M. Poblet, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11619-11631.
- 118.** N. H. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**, pág. 1194.

-
- 119.** A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3785-3791.
- 120.** El derivado $[\text{Cu}(\text{CCPh})]_x$ presenta una estructura polimérica: S. S. Y. Chui, M. F. Y. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1739-1749.
- 121.** Ejemplos de compuestos de cobre con ligandos alquinilo puente: (a) R. W. M. ten Hoedt, J. G. Noltes, G. van Koten, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1800-1806. (b) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Organometallics* **1994**, *13*, 4967-4972. (c) F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 365-370. (d) V. W.-W. Yam, W.-K. Lee, K. K. Cheung, H.-K. Lee, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2889-2891. (e) S.-M. Kuang, Z.-Z. Zhang, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1115-1119. (f) W.-H. Chan, Z.-Z. Zhang, T. C. W. Mak, C.-M. Che, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 169-172. (g) J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre, S. García-Granda, J. Holubova, L. R. Falvello, *Organometallics* **1999**, *18*, 662-669. (h) M. I. Bruce, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 681-685.
- 122.** C. Yélamos, *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Alcalá, **1993**.
- 123.** (a) C. T. Vroegop, J. H. Teuben, F. van Bolhuis, J. G. M. van der Linden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 550-552. (b) C. T. Jekel-Vroegop, *Tesis Doctoral*, Universidad de Groningen (Holanda), **1984**.
- 124.** E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*, Springer, Barcelona, **2001**.

125. (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.

126. R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89-124.

127. P. J. Pérez, M. M. Díaz-Requejo, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol 2, K. Meyer, D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree (Eds.), Elsevier, **2007**, 153-195.

128. (a) M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D. M. Grove, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **1995**, *14*, 1098-1100. (b) K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 31-38. (c) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Kohler, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* **2000**, *19*, 4016-4024. (d) W. Frosch, S. Back, H. Müller, K. Köhler, A. Driess, B. Schiemenz, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 99-109.

129. J. Manna, K. D. John, M. D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 79-154.

130. (a) F. A. Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2353-2358. (b) C. Zybill, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489-2494. (c) H. Ren, X. Zhao, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4109-4113.

131. T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3313-3314.

132. (a) C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1287-1289. (b) E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6002-

6006. (c) C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2464-2468. (d) S. Abuskhuna, J. Briody, M. McCann, M. Devereux, K. Kavanagh, J. Barreira Fontecha, V. McKee, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1249-1255. (e) R.-L. Sang, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1260-1267. (f) S. Quintal, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. J. Calhorda, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 558-566.
- 133.** (a) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3018-3025. (b) C. M. Che, S. W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296-1309.
- 134.** T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 299-304.
- 135.** I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725-5728.
- 136.** (a) H. V. R. Dias, M. Fianchini, T. R. Cundari, C. F. Campana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 556-559. (b) P. O. Oguadinma, F. Schaper, *Organometallics* **2009**, *28*, 6721-6731.
- 137.** P. Jutzi, W. Wieland, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 369-374.
- 138.** (a) M. Niemeyer, *Organometallics* **1998**, *17*, 4649-4656. (b) D. S. Laitar, C. J. N. Mathison, W. M. Davis, J. P. Sadighi, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7354-7356. (c) A. Sundararaman, R. A. Lalancette, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **2003**, *22*, 3526-3532. (d) C. W. Hamilton, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Chem. Commun.* **2004**, 1628-1629. (e) T. Osako, Y. Tachi, M. Doe, M. Shiro, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, S. Itoh, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 237-246.

- 139.** (a) 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. (b) R. Fernández, A. Grirrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, J. M. López del Amo, H.-H. Limbach, A. Lledós, F. Maseras, D. del Río, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 924-935.
- 140.** (a) D. Barr, A. J. Edwards, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 175-179. (b) D. Bentz, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3175-3178.
- 141.** (a) G. van Koten, J. G. Noltes, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 2, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Pergamon Press, **1982**, 709-763. (b) G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 3, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Pergamon Press, **1995**, 57-133.
- 142.** C. Mealli, S. S. M. C. Godinho, M. J. Calhorda, *Organometallics* **2001**, *20*, 1734-1742.
- 143.** (a) G. Smith, A. N. Reddy, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3565-3570. (b) D. R. Whitcomb, R. D. Rogers, *Polyhedron* **1997**, *16*, 863-868.
- 144.** (a) H. V. R. Dias, H.-L. Lu, J. D. Gorden, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2149-2151. (b) Effendy, G. G. Lobbia, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 146-153.

- 145.** (a) R. H. Crabtree, E. Peris Fajarnés, *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Universitat Jaume I, Castellón, **1997**, pág 117. (b) D. Astruc, *Química Organometálica*, Reverté, Barcelona, **2003**, pág 167.
- 146.** J. Teichgräber, S. Dechert, F. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5255-5263.
- 147.** D. L. Cronin, J. R. Wilkinson, L. J. Todd, *J. Magn. Res.* **1975**, *17*, 353-361.
- 148.** (a) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6386-6391. (b) R. G. Goel, P. Pilon, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2876-2879.
- 149.** C. Santini, G. Lobbia, C. Pettinari, M. Pellei, G. Valle, S. Calogero, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 890-900.
- 150.** (a) P. Peringer, M. Lusser, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 109-110. (b) P. Peringer, M. Lusser, *Polyhedron* **1987**, *6*, 655-657.
- 151.** (a) P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 581-583. (b) M. M. Olmstead, C.-L. Lee, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2712-2716. (c) P. A. W. Dean, R. S. Srivastava, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2829-26839. (d) W. Oberhauser, T. Stampfl, R. Haid, C. Langes, C. Bachmann, H. Kopacka, K.-H. Ongania, P. Brüggeller, *Polyhedron* **2001**, *20*, 727-740.
- 152.** P. Leoni, M. Pasquali, G. Pieri, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 243-255.
- 153.** R. Aroz, F. Mohr, E. Cerrada, E. R. T. Tiekink, M. Laguna, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3066-3070.

154. (a) A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *51*, 225-239. (b) P. A. W. Dean, J. J. Vittal, R. S. Srivastava, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2628-2633. (c) D. Obendorf, M. Probst, P. Peringer, H. Falk, N. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1709-1711. (d) Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1605-1609. (e) C. Pettinari, J. Ngoune, A. Marinelli, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3225-3230.

155. (a) G. Pampaloni, R. Peloso, D. Belletti, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 4278-4286. (b) B. J. Bellot, G. S. Girolami, *Organometallics* **2009**, *28*, 2046-2052.

156. (a) L. R. Falvello, I. Pascual, M. Tomás, E. P. Urriolabeitia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11894-11902. (b) Y. V. Mironov, O. A. Efremova, D. Y. Naumov, W. S. Sheldrick, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2591-2595. (c) O. A. Efremova, Y. V. Mironov, D. Y. Naumov, S. G. Kozlova, V. E. Fedorov, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1233-1238. (d) R. Curran, J. Lenehan, M. McCann, K. Kavanagh, M. Devereux, D. A. Egan, G. Clifford, K. Keane, B. S. Creaven, V. McKee, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1149-1153. (e) D. R. Whitcomb, M. Rajeswaran, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1357-1362.

157. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

158. (a) V. L. Himes, A. D. Mighell, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 211-212. (b) G. F. Kokoszka, J. Baranowski, C. Goldstein, J. Orsini, A. D. Mighell, V. L. Himes, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5627-5633. (c) M. Costas, R. Xifra, A. Llobet, M. Solà, J. Robles, T. Parella, H.

-
- Stoekli-Evans, M. Neuburger, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4456-4468. (d) L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2316-2321.
- 159.** A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
- 160.** D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Rev. Roum. Chim.* **2002**, 47, 1037-1046.
- 161.** (a) P. Manikandan, M. Subramoni, B. Varghese, P. T. Manoharan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3219-3225. (b) T. Tsubomura, N. Takahashi, K. Saito, T. Tsukuda, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 678-679.
- 162.** R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Blackie A&P an Imprint of Chapman & Hall, Londres, **1997**.
- 163.** D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^a Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, **2002**.
- 164.** (a) ADF 2005.01, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam. (b) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41-51. (c) L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322-328. (d) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, 99, 84-98. (e) C. Fonseca-Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391-403. (f) T. K. Woo, L. Cavallo, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 100, 307-313.
- 165.** R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855-3858.

166. K. Komatsu, Y. Murata, N. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T. S. M. Wan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101-6102.

167. [LiCCPh] fue preparado en hexano a partir de PhCCH y *n*-Butyllitio (Aldrich, 1.6 M en hexano).

168. M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118-1119.

169. A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, R. Serrano, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 79-84.

APÉNDICE: Selección de espectros

Espectros incluidos en el Apéndice:

[ClCu{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}] (**3**): RMN- 1 H y 13 C{ 1 H}.

[ClCu{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_4 -N)CuCl}] (**10**): RMN- 1 H y 13 C{ 1 H}.

[(CF $_3$ SO $_2$ O)Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}] (**9**): IR y RMN- 1 H.

[(CF $_3$ SO $_2$ O) $_3$ Ag $_3$ {(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (**15**): IR y RMN- 1 H.

[Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$][CF $_3$ SO $_3$] (**16**): IR y RMN- 1 H.

[Cu $_2$ {(μ_4 -N)(μ_3 -NH) $_2$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (**21**): IR.

[Ag $_2$ {(μ_3 -N)(μ_3 -NH)Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ -NH)(μ_3 -N)} $_2$] (**22**): IR.

[(Ph $_3$ P)Cu{(μ_3 -N)(μ_3 -NH) $_2$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}] (**23**): RMN- 1 H y 13 C{ 1 H}.

[(C $_5$ H $_5$)Cu{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}] (**24**): RMN- 1 H y 13 C{ 1 H}.

[(PhCC)Cu{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}] (**26**): IR.

[{Cu(μ - η^1 : η^1 -CCPh)Cu(μ_4 -N)(μ_3 -NH) $_2$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (**28**): IR.

[{Cu(μ - η^1 : η^1 -CCSiMe $_3$)Cu(μ_4 -N)(μ_3 -NH) $_2$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$] (**27**): RMN- 1 H y 13 C{ 1 H}.

[(H $_3$ N)Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}][CF $_3$ SO $_3$] (**30**): IR y RMN- 1 H.

[(ArNC)Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}][CF $_3$ SO $_3$] (**34**): IR.

[(*t*BuNC)Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}][CF $_3$ SO $_3$] (**36**): IR, RMN- 1 H y 13 C{ 1 H}.

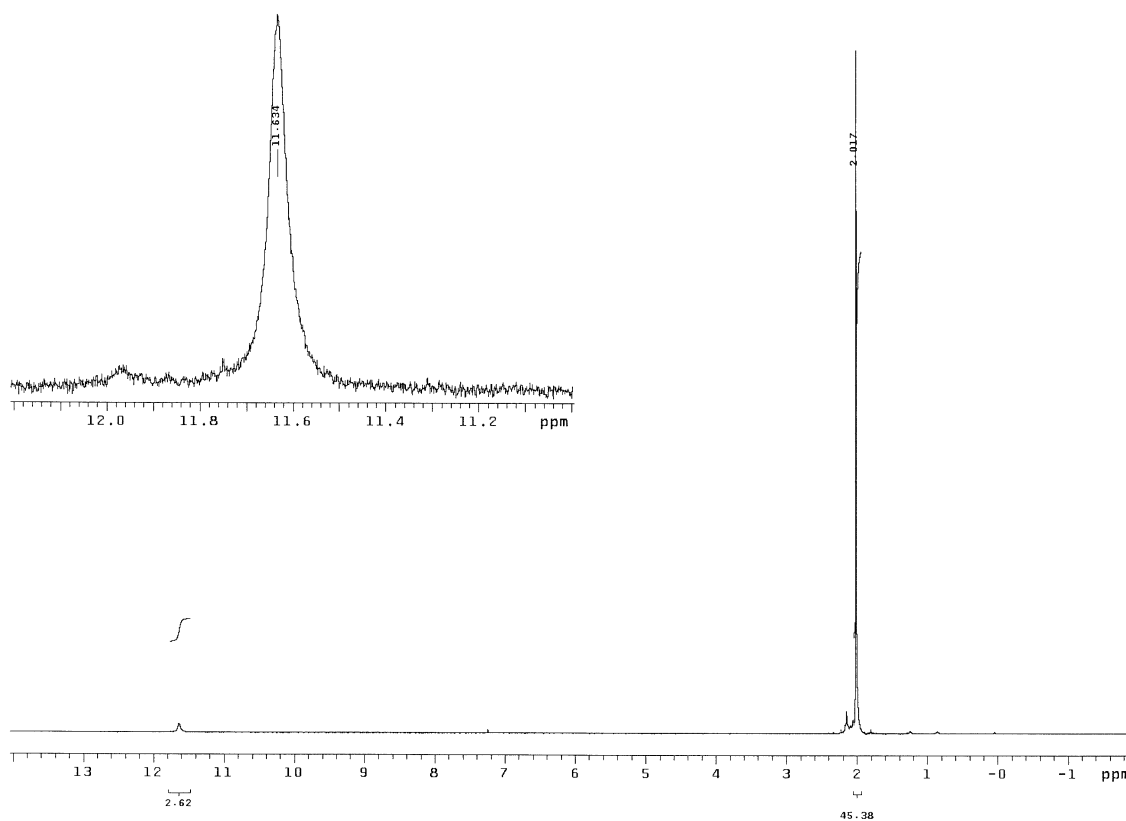
[(Ph $_3$ P)Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}][CF $_3$ SO $_3$] (**38**): RMN- 1 H y 31 P{ 1 H}.

[(dppm)Cu{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}][CF $_3$ SO $_3$] (**39**): RMN- 1 H y 31 P{ 1 H} (-55 °C).

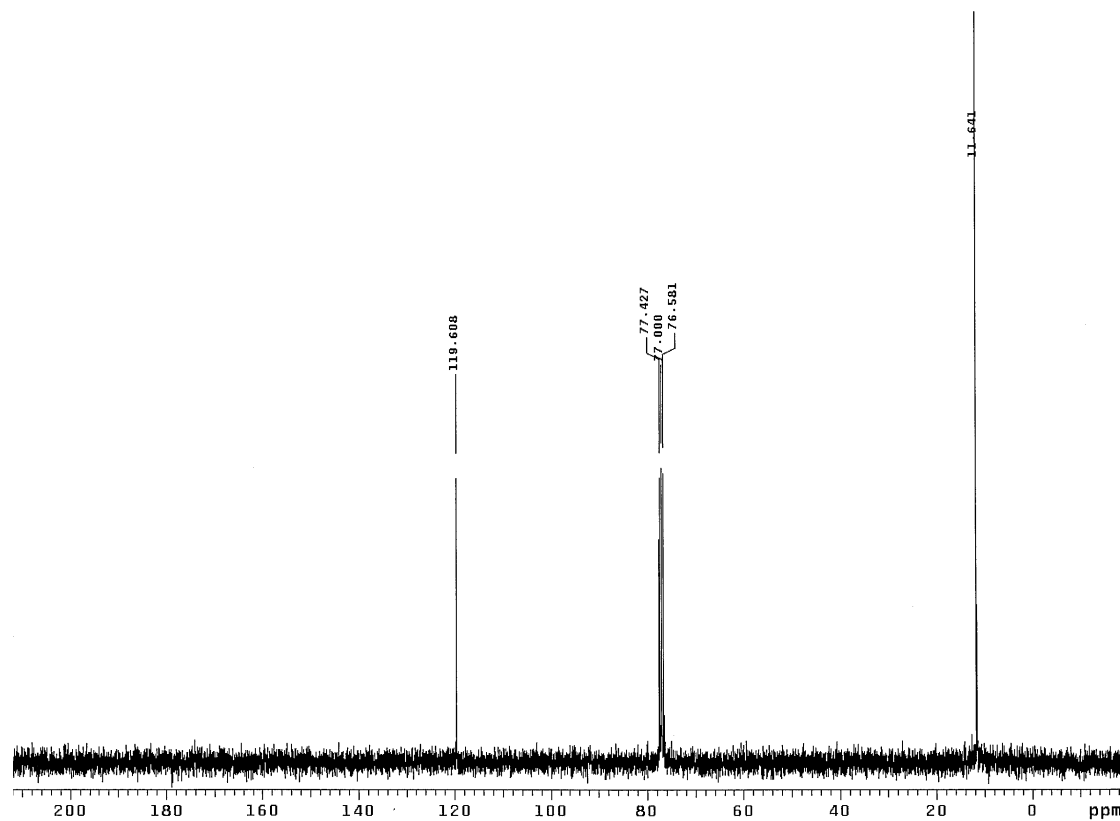
[(dppm)Ag{(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)}][CF $_3$ SO $_3$] (**40**): RMN- 1 H y 31 P{ 1 H}.

[{Ag(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$ (μ -dppm)][CF $_3$ SO $_3$] $_2$ (**42**): RMN- 1 H y 31 P{ 1 H}.

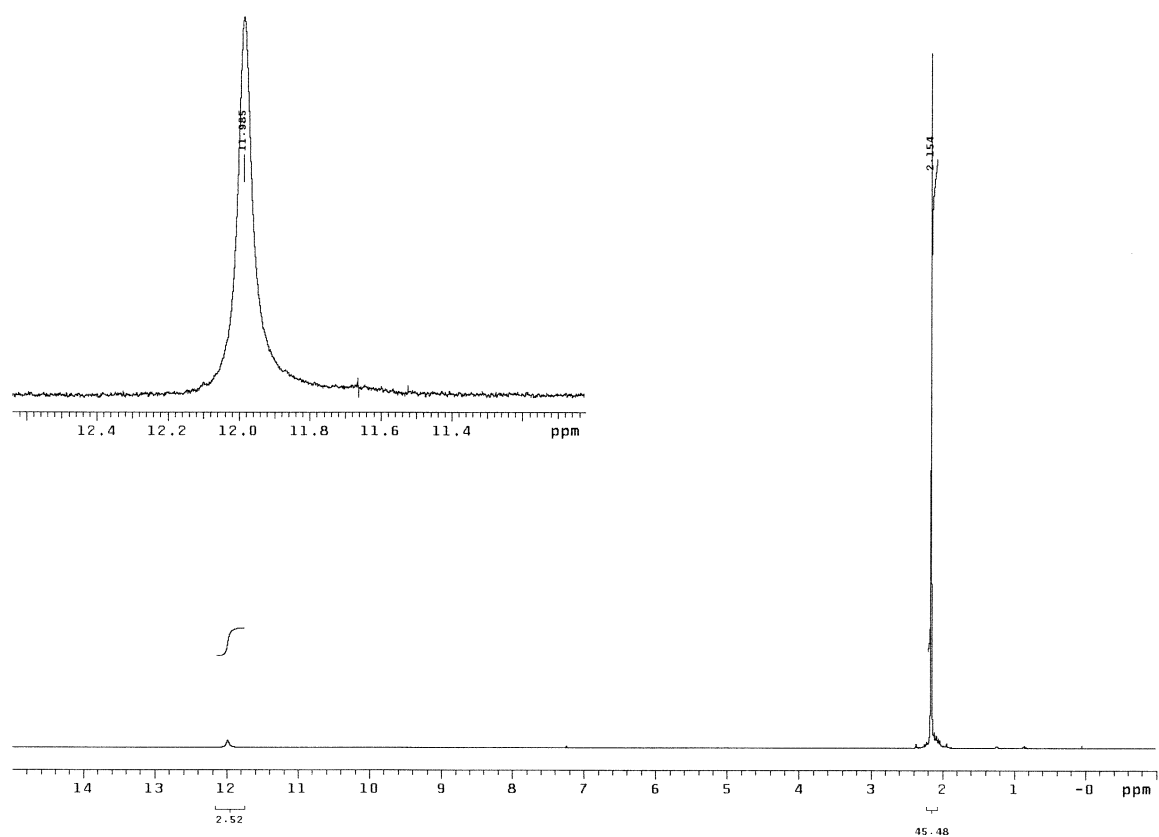
[{Ag(μ_3 -NH) $_3$ Ti $_3$ Cp* $_3$ (μ_3 -N)} $_2$ (μ -dppe)][CF $_3$ SO $_3$] $_2$ (**44**): RMN- 1 H y 31 P{ 1 H}.



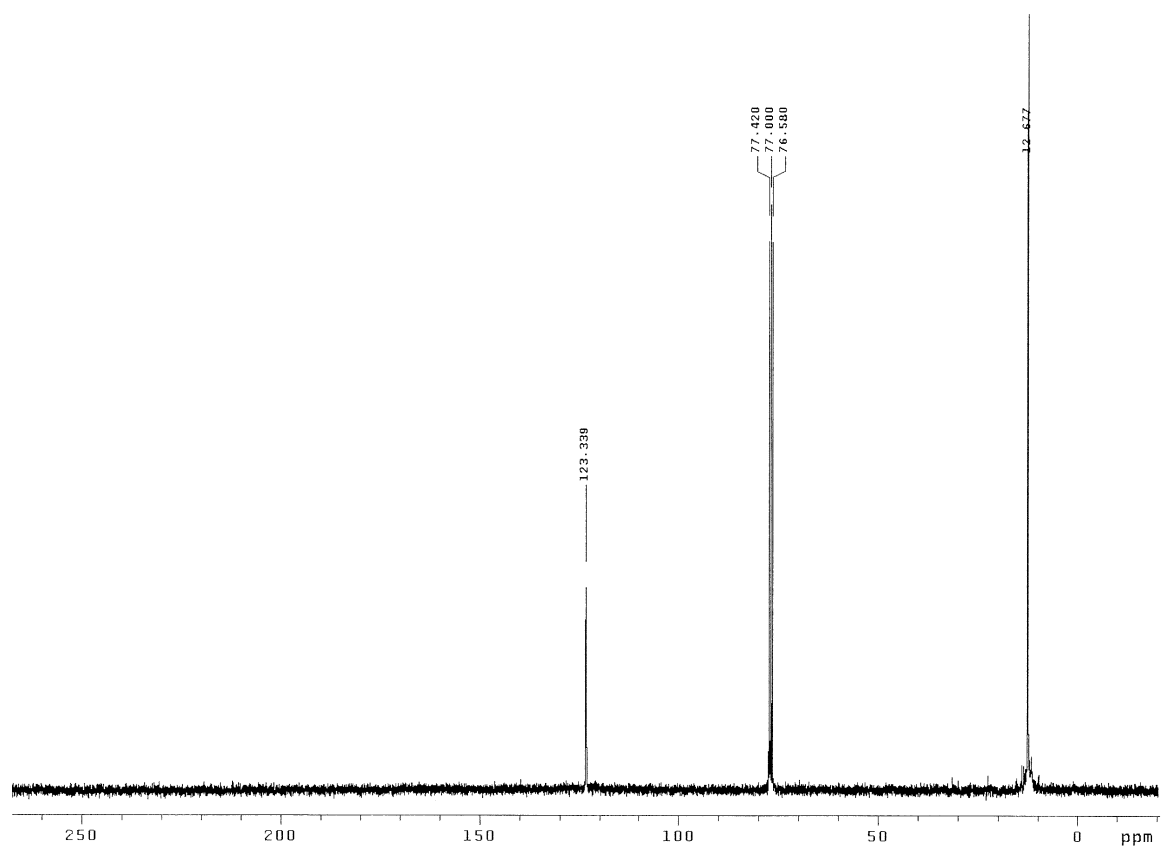
RMN-¹H (en CDCl₃) de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (3)



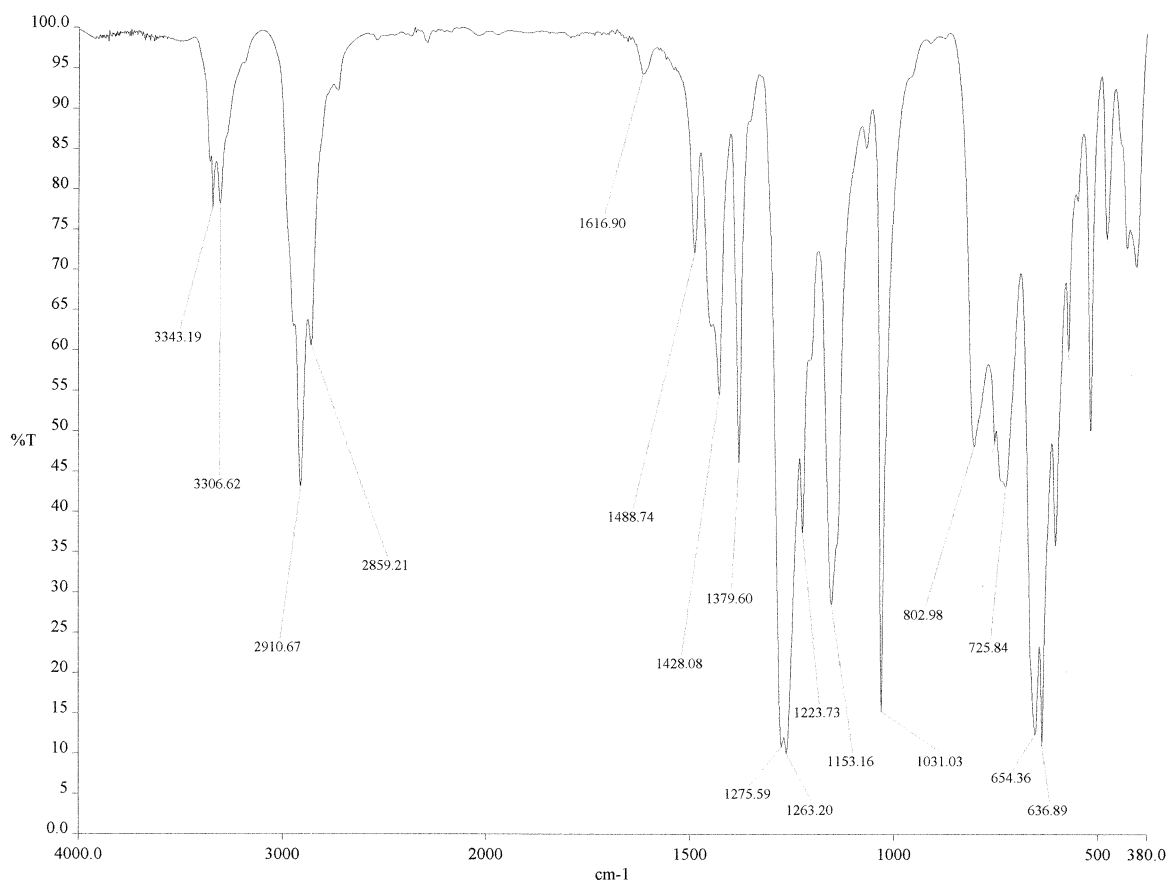
RMN-¹³C{¹H} (en CDCl₃) de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (3)



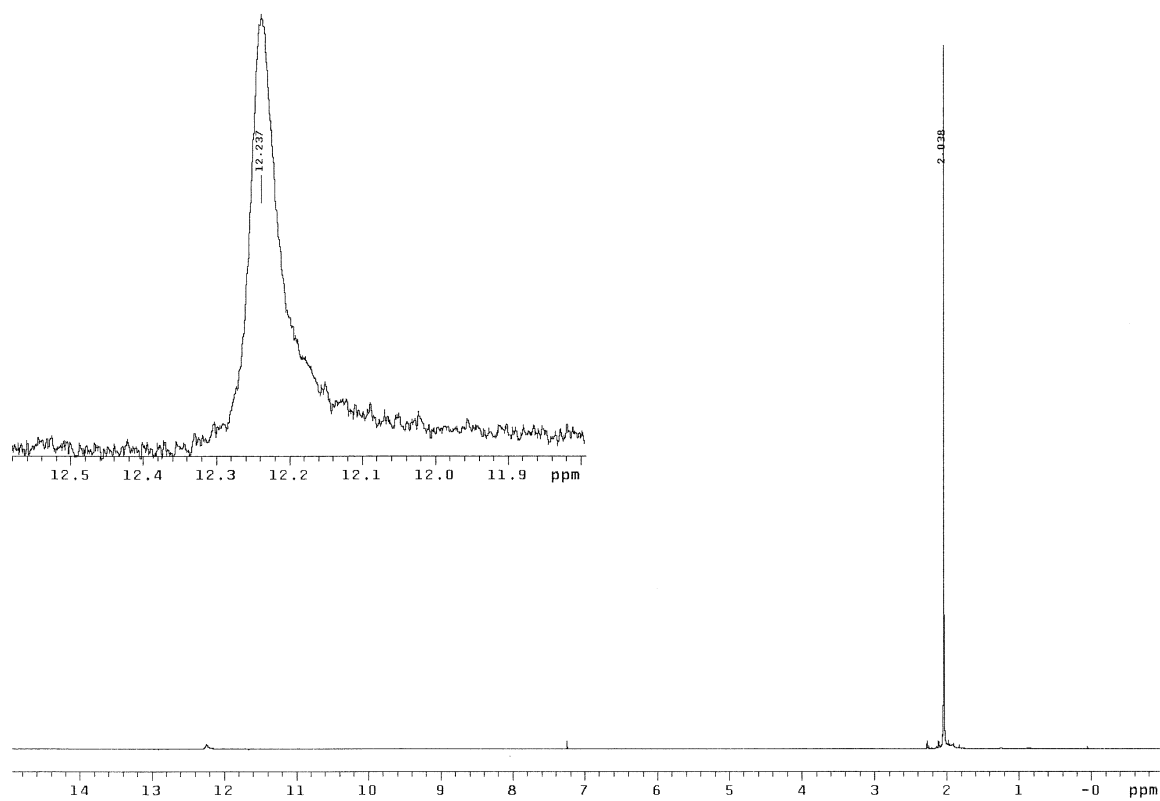
RMN-¹H (en CDCl₃) de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₄-N)CuCl}] (**10**)



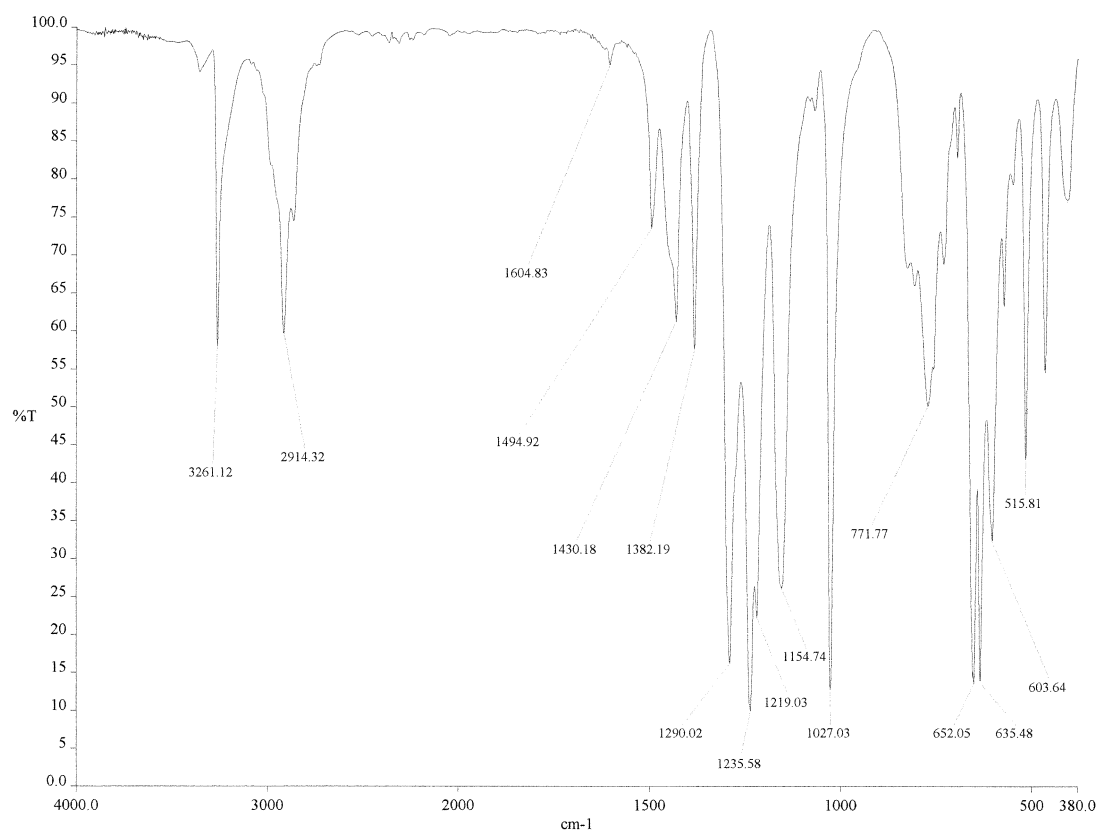
RMN-¹³C{¹H} (en CDCl₃) de [ClCu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₄-N)CuCl}] (**10**)



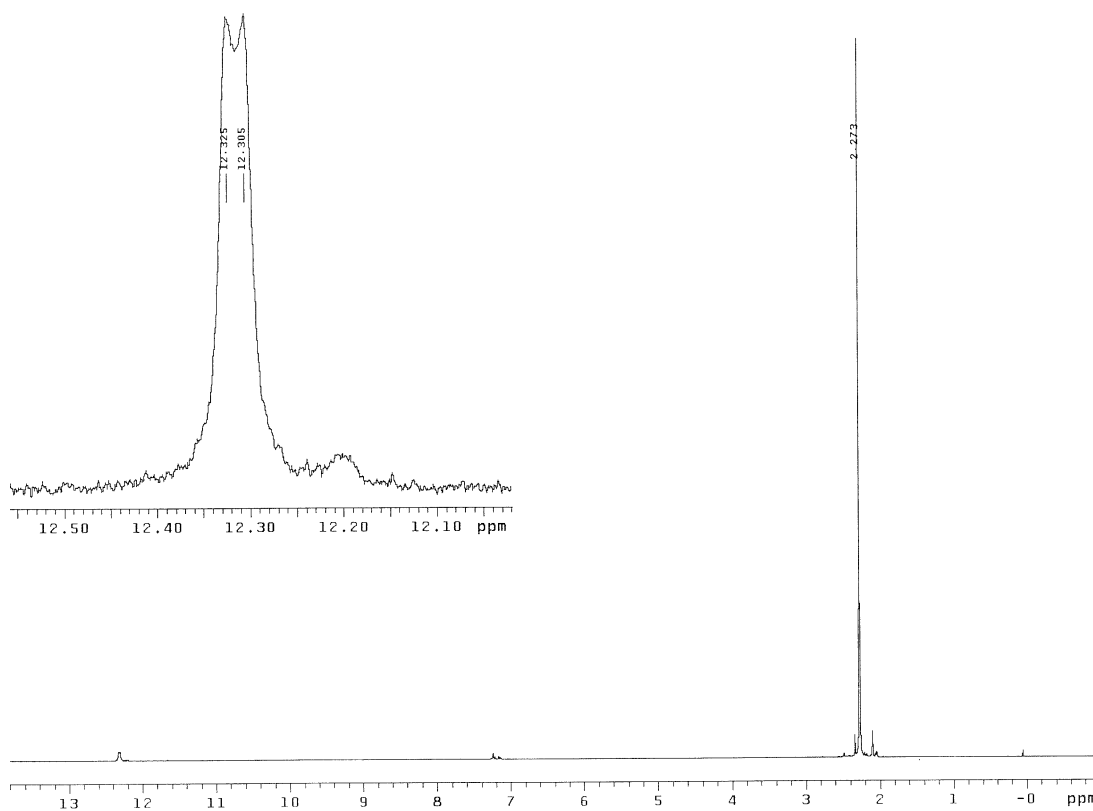
IR (en KBr) de $[(CF_3SO_2O)Ag\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (9)



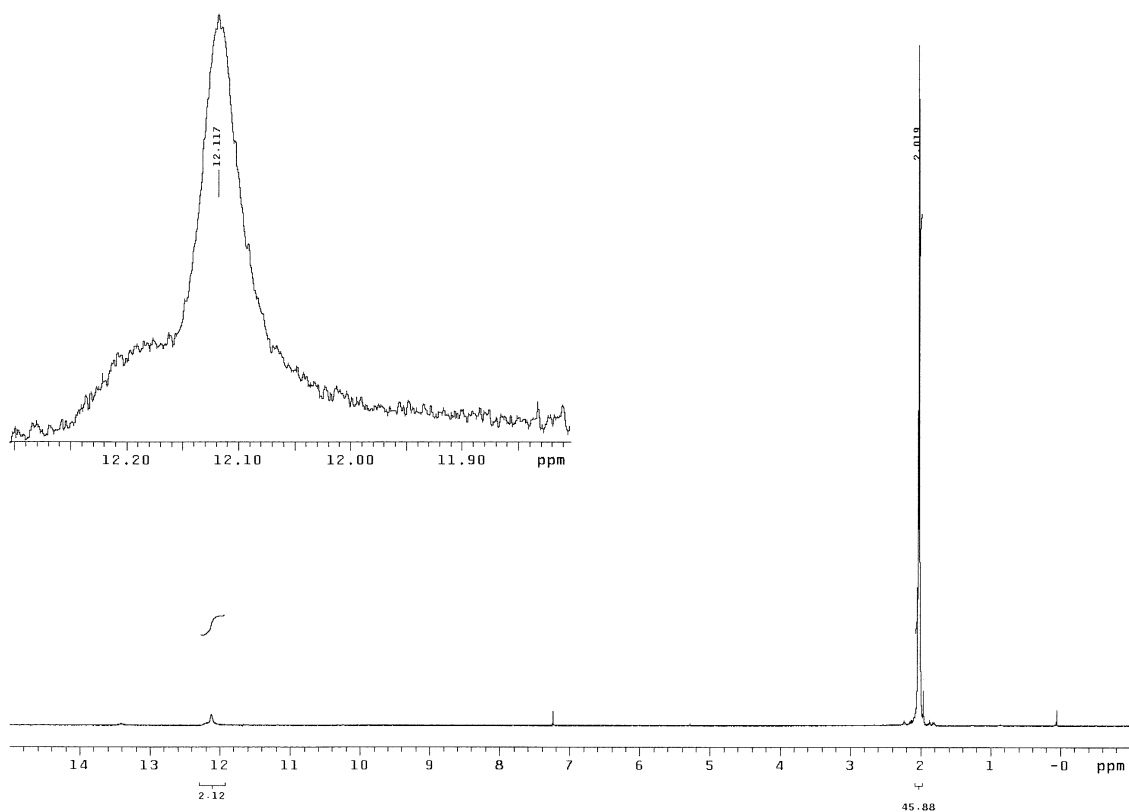
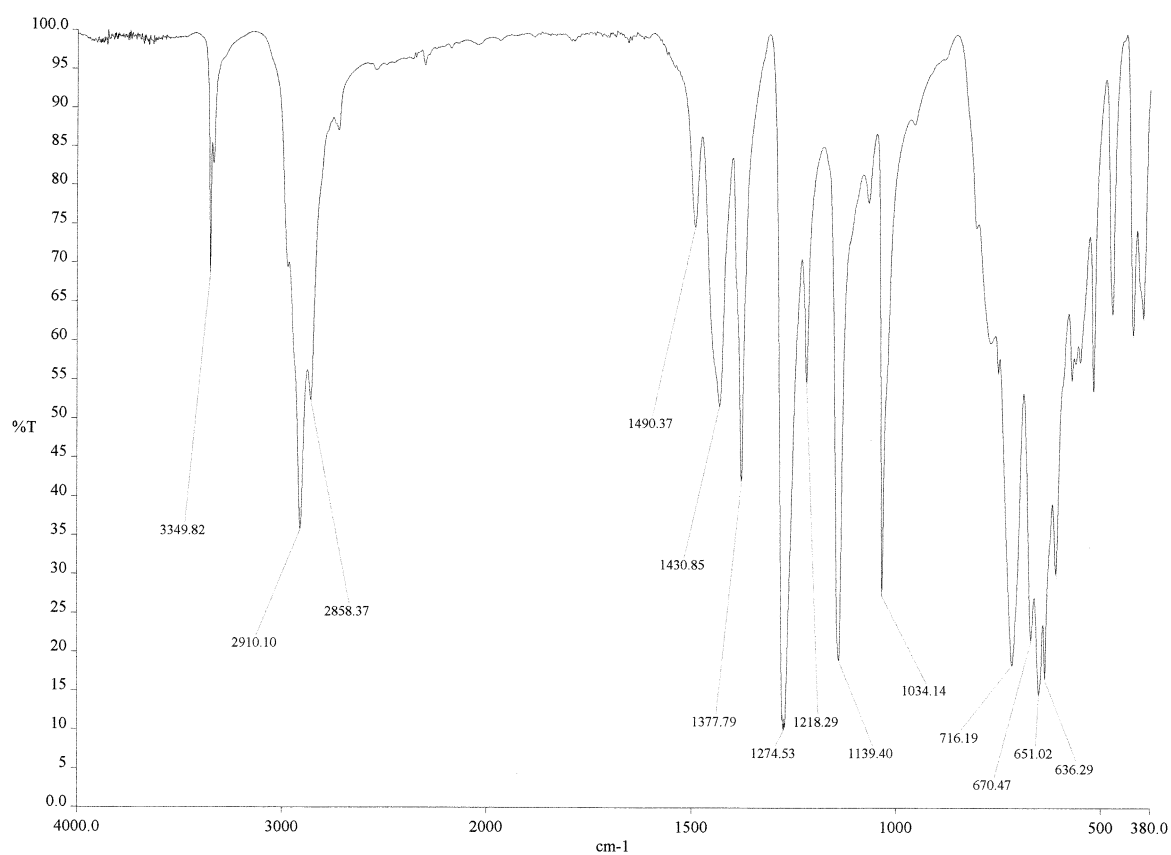
RMN-¹H (en CDCl₃) de $[(CF_3SO_2O)Ag\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}]$ (9)

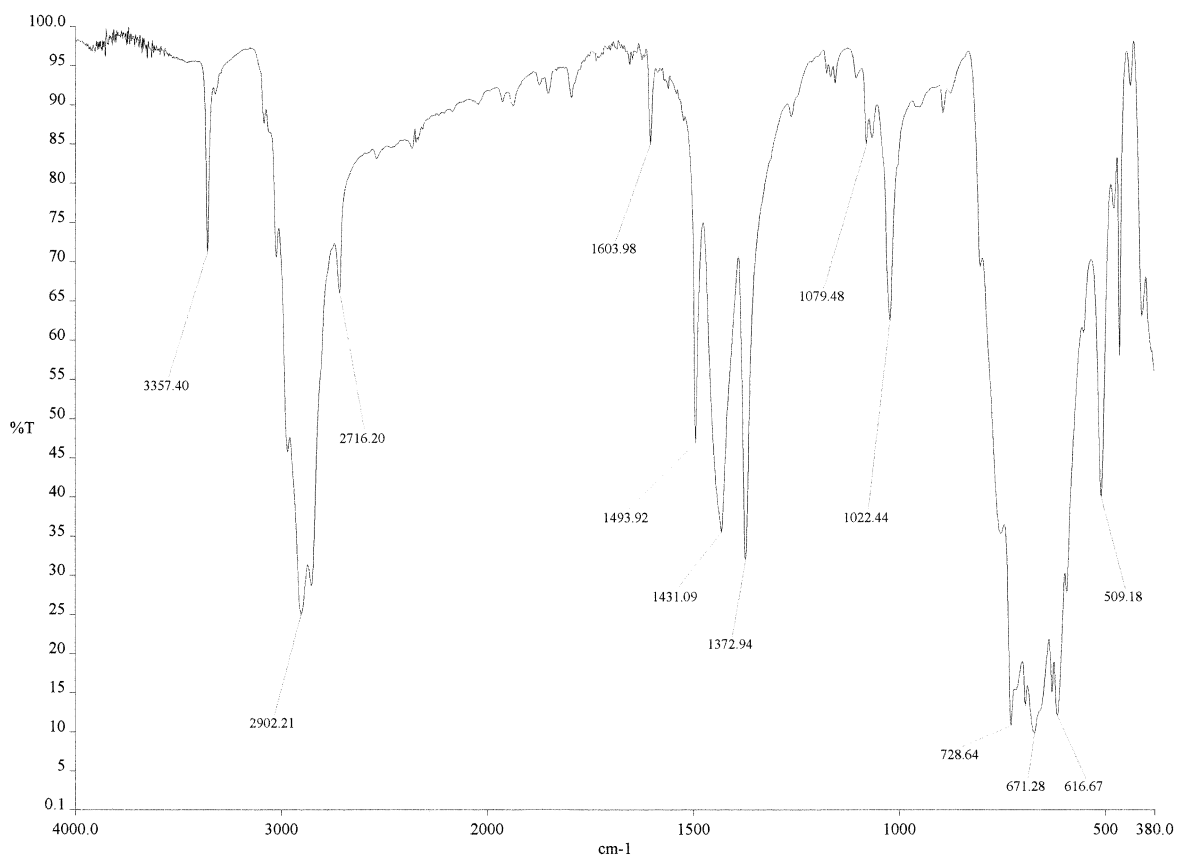


IR (en KBr) de $[(CF_3SO_2O)_3Ag_3\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**15**)

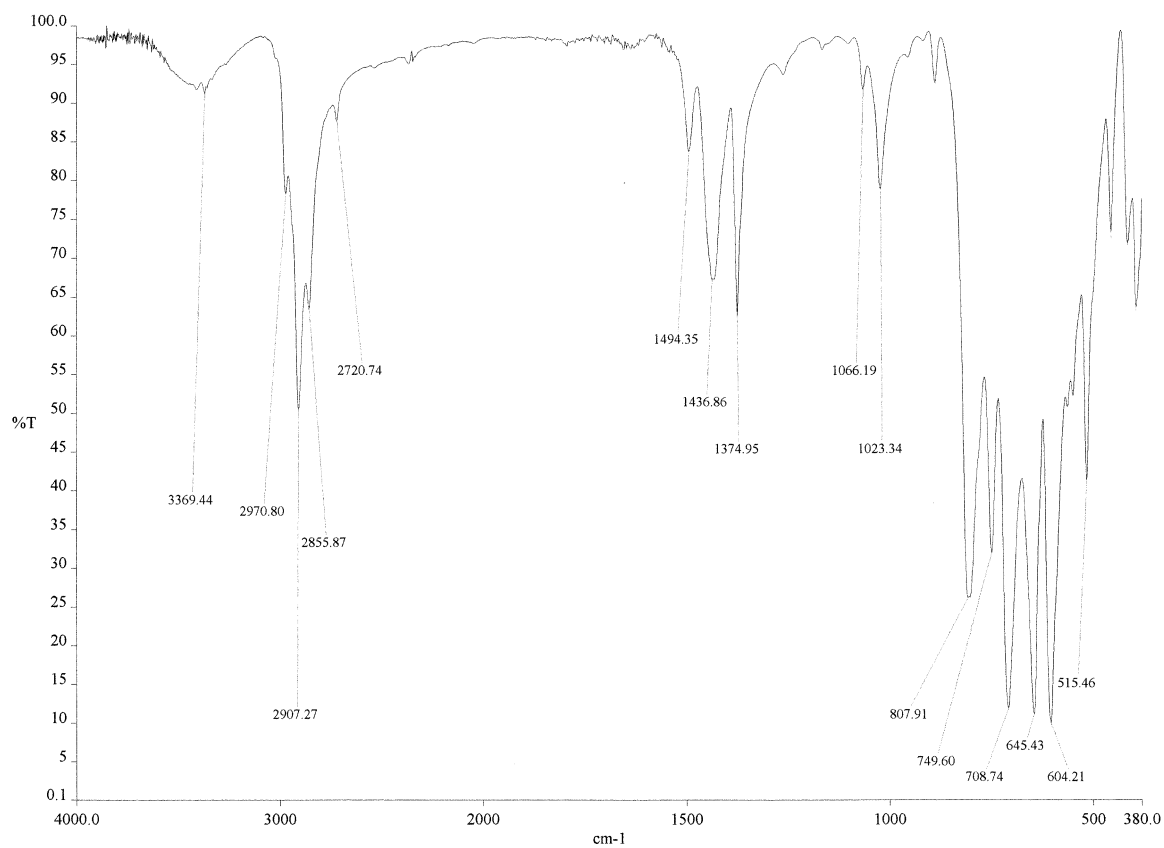


RMN- 1H (en $CDCl_3$) de $[(CF_3SO_2O)_3Ag_3\{(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2]$ (**15**)

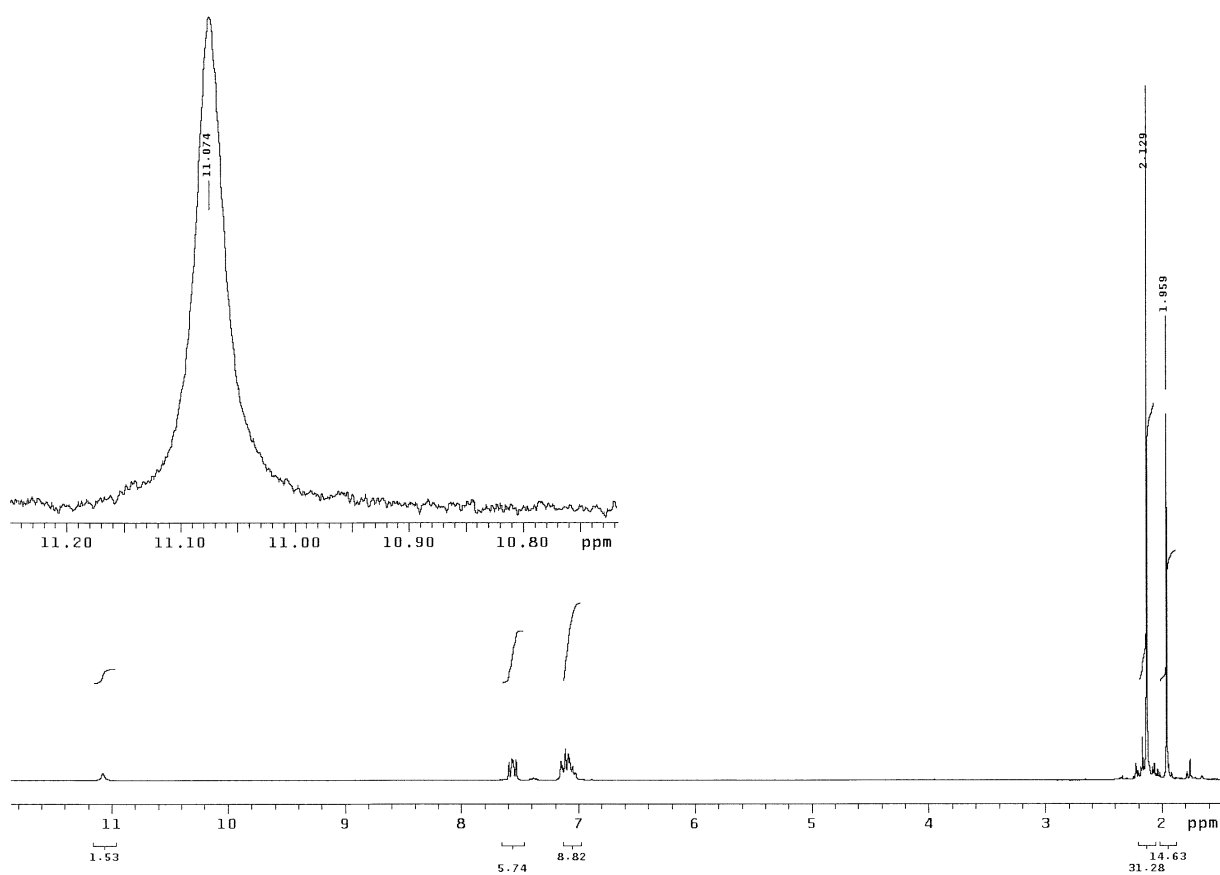




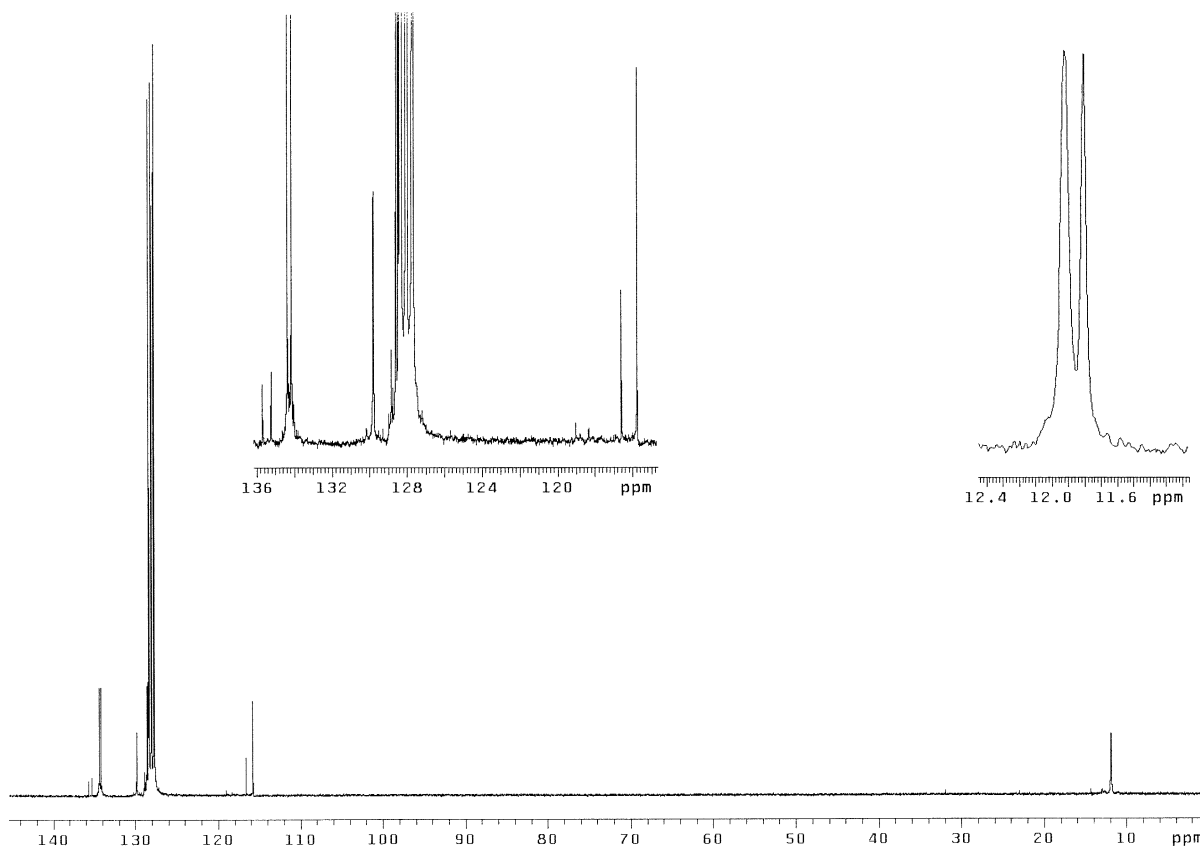
IR (en KBr) de $[\text{Cu}_2\{(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (21)



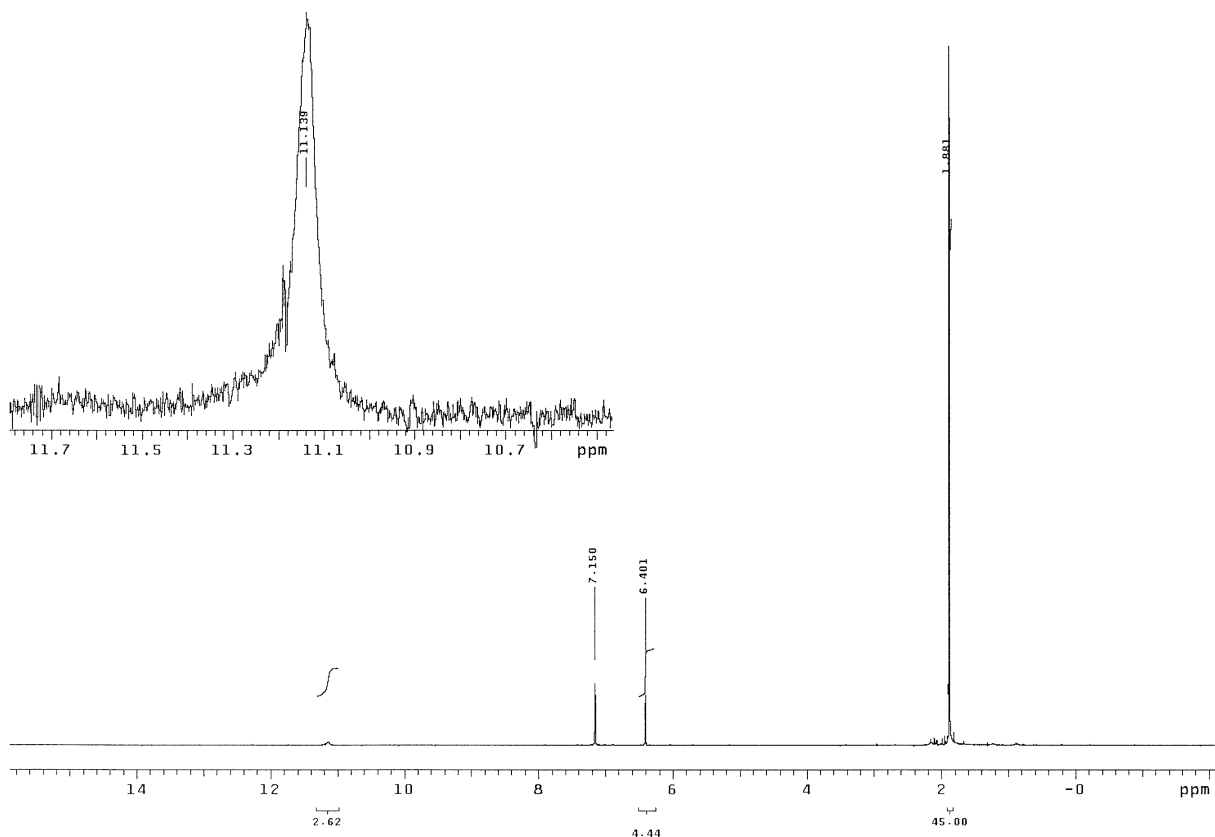
IR (en KBr) de $[\text{Ag}_2\{(\mu_3\text{-N})(\mu_3\text{-NH})\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-NH})(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (22)



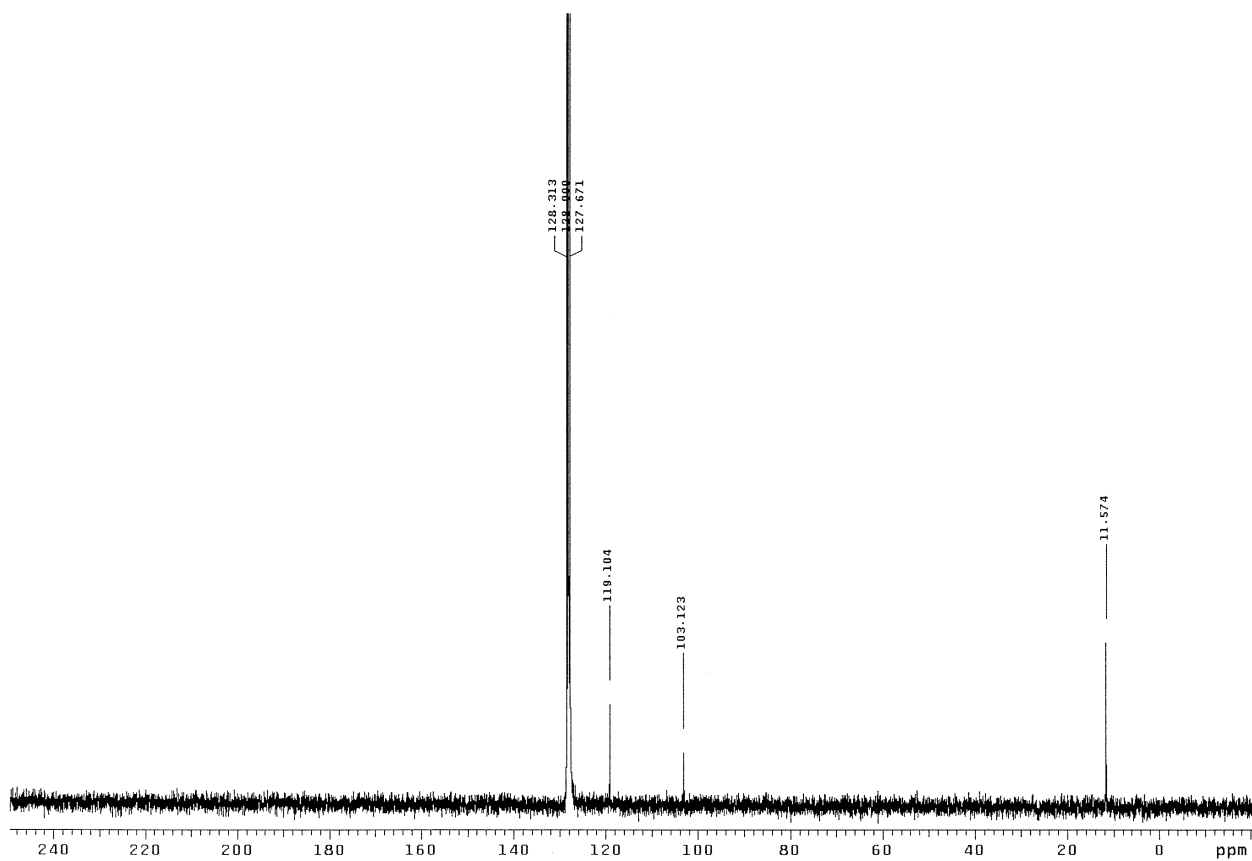
RMN-¹H (C₆D₆) de [(Ph₃P)Cu{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**23**)



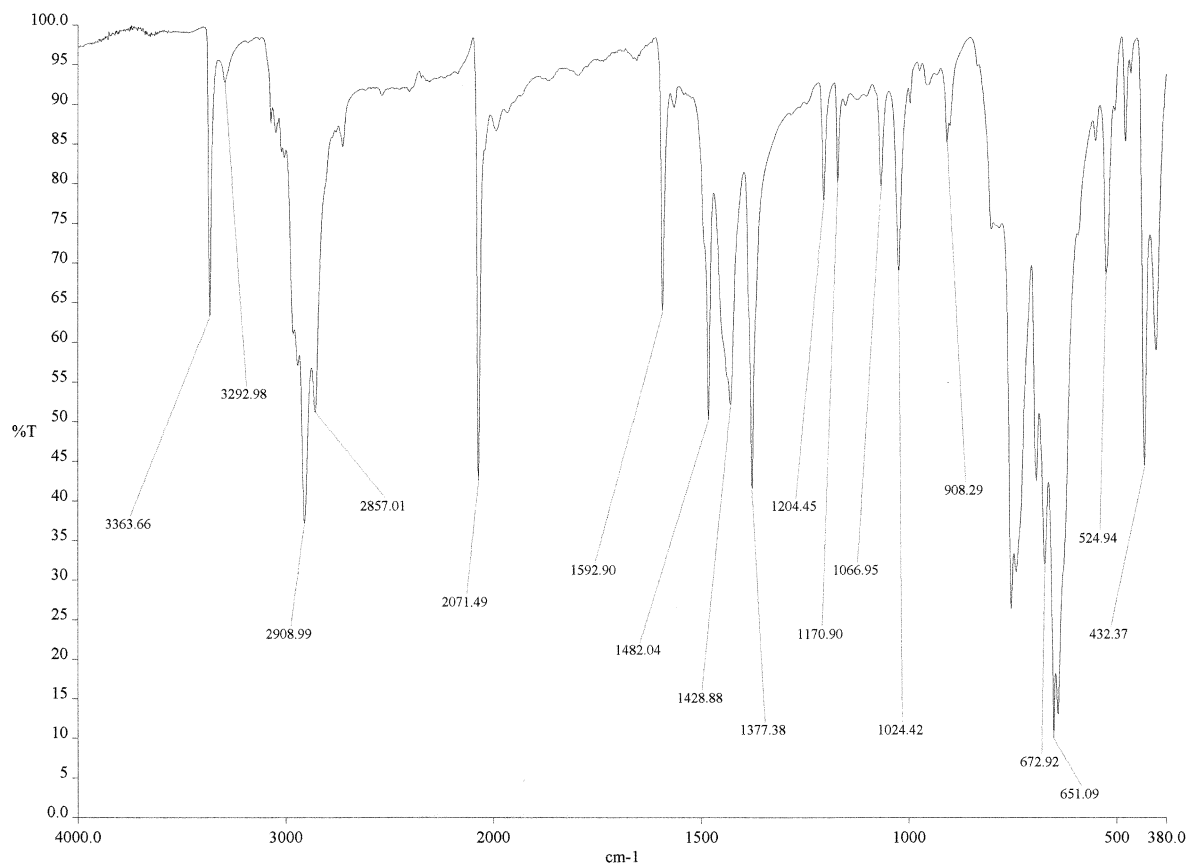
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de [(Ph₃P)Cu{(μ₃-N)(μ₃-NH)₂Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**23**)



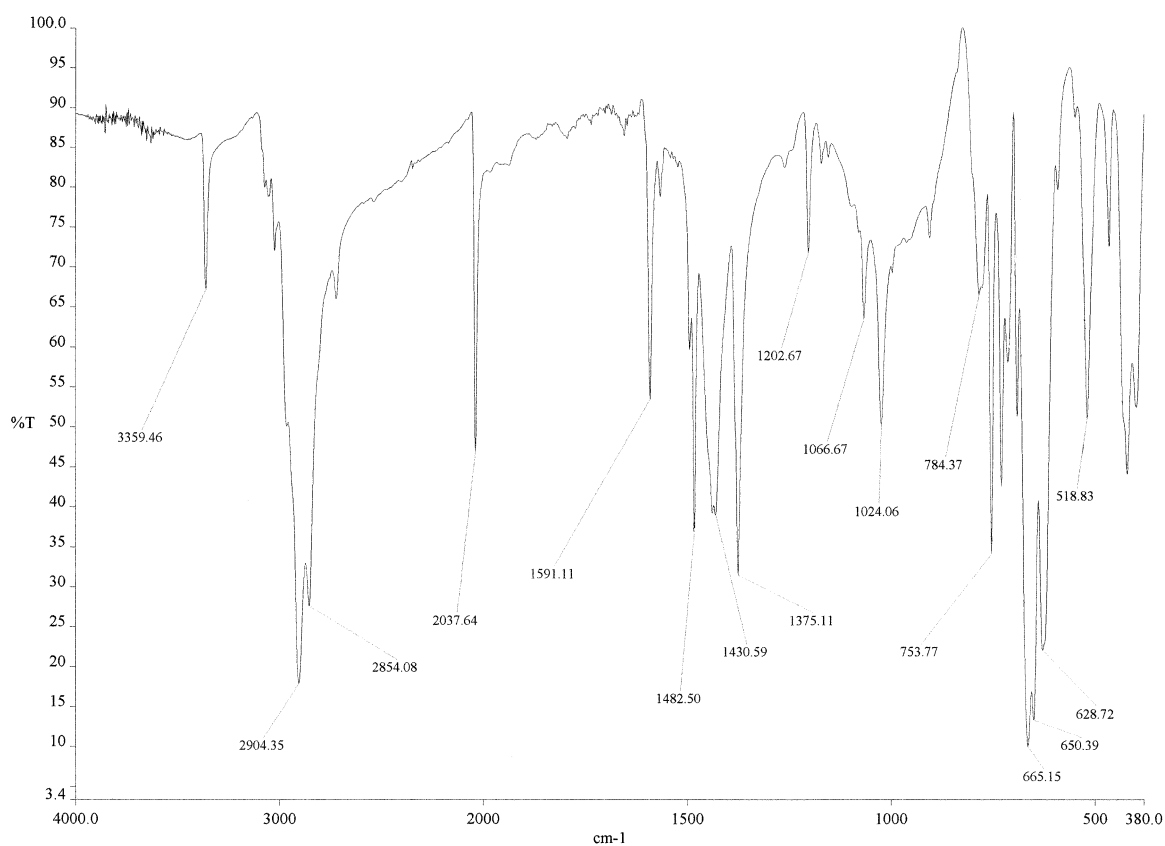
RMN-¹H (C₆D₆) de [(C₅H₅)Cu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**)



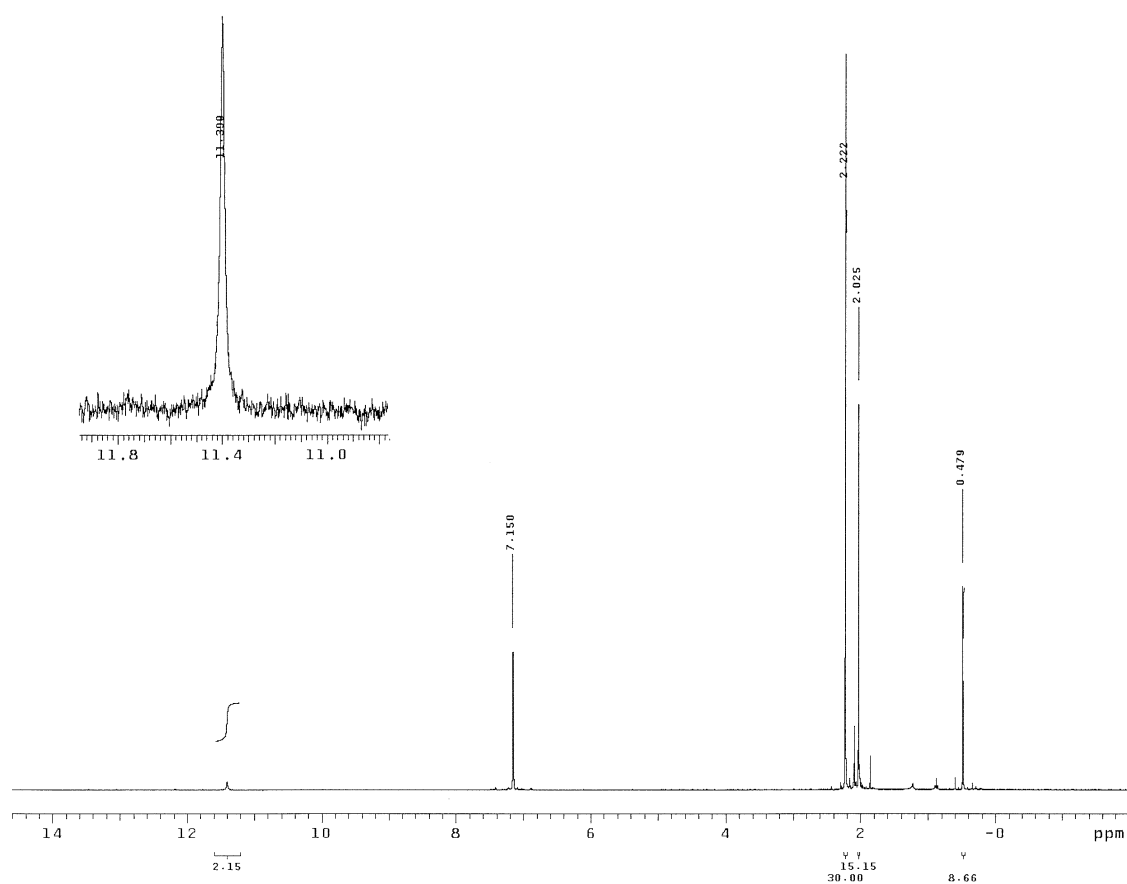
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de [(C₅H₅)Cu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}] (**24**)



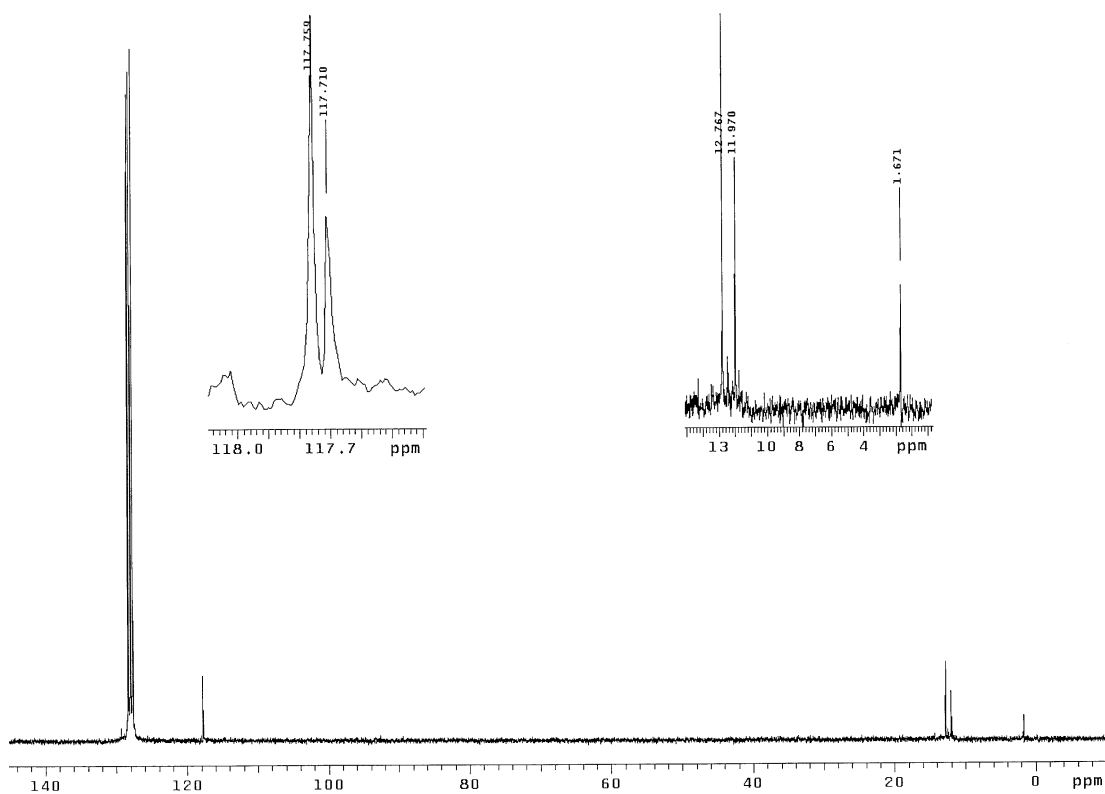
IR (en KBr) de $[(\text{PhCC})\text{Cu}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}]$ (26)



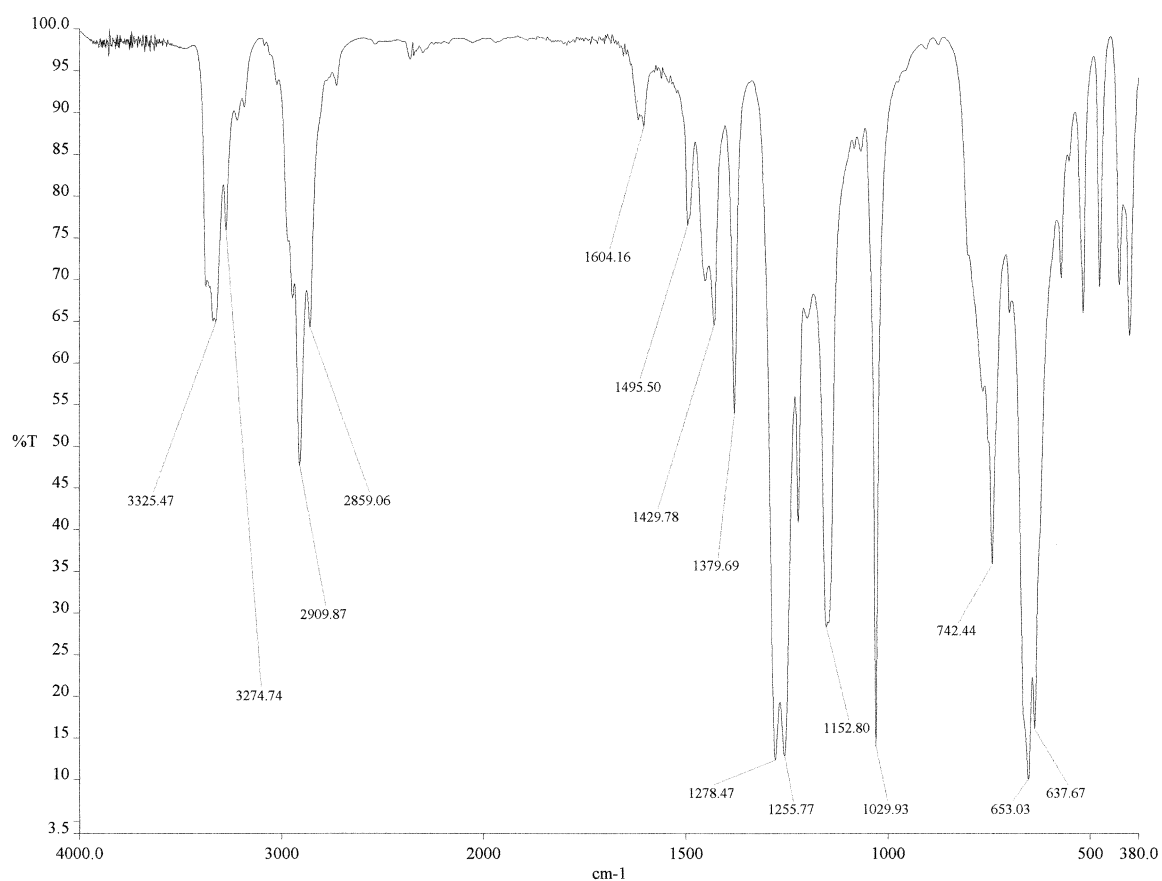
IR (en KBr) de $\{[\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-CCPh})\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})]\}_2$ (28)



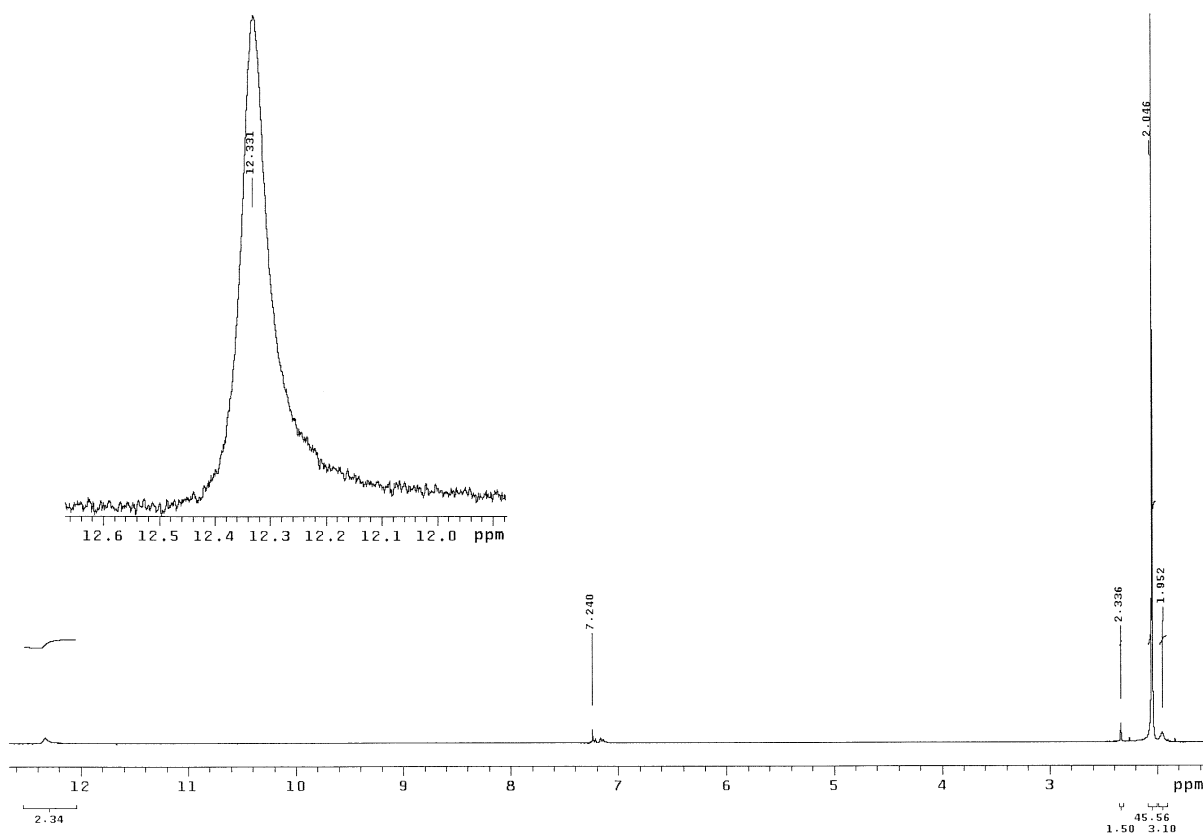
RMN-¹H (C₆D₆) de $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-CCSiMe}_3)\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**27**)



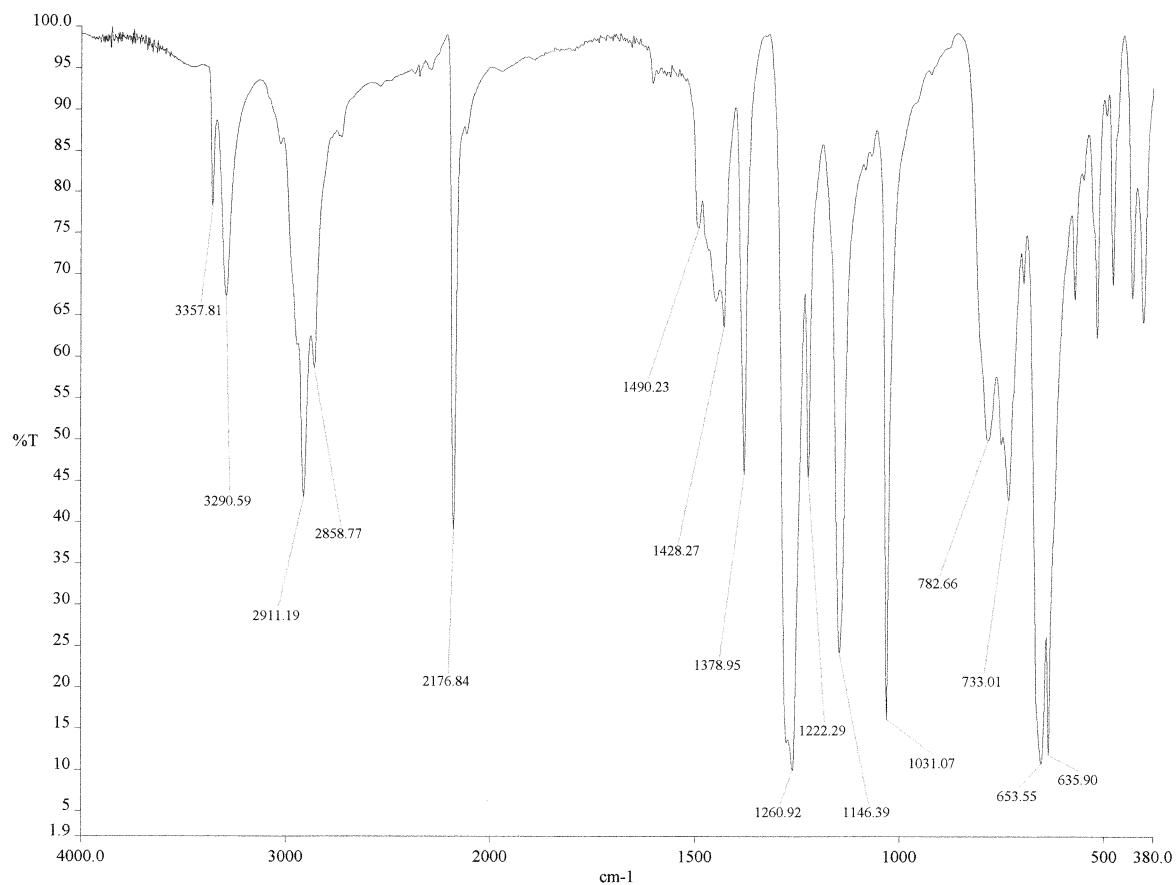
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de $[\{\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-CCSiMe}_3)\text{Cu}(\mu_4\text{-N})(\mu_3\text{-NH})_2\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}_2]$ (**27**)



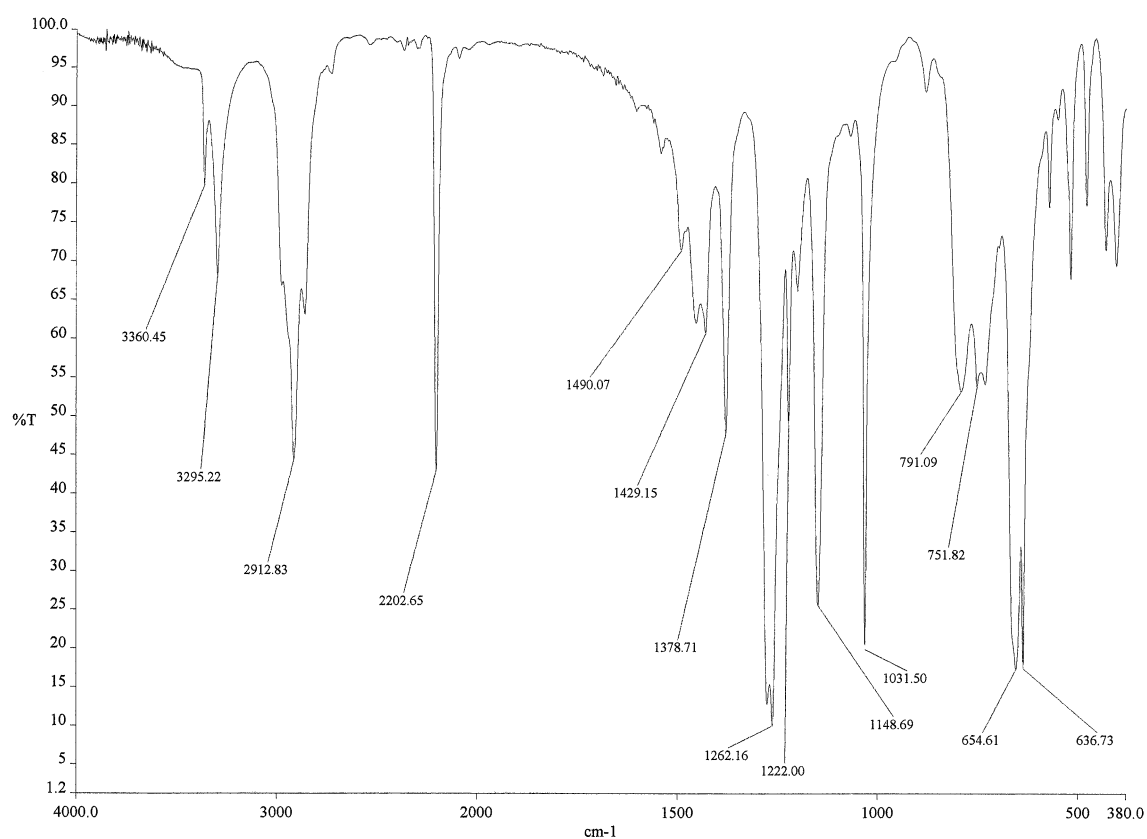
IR (en KBr) de $[(\text{H}_3\text{N})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (**30**)



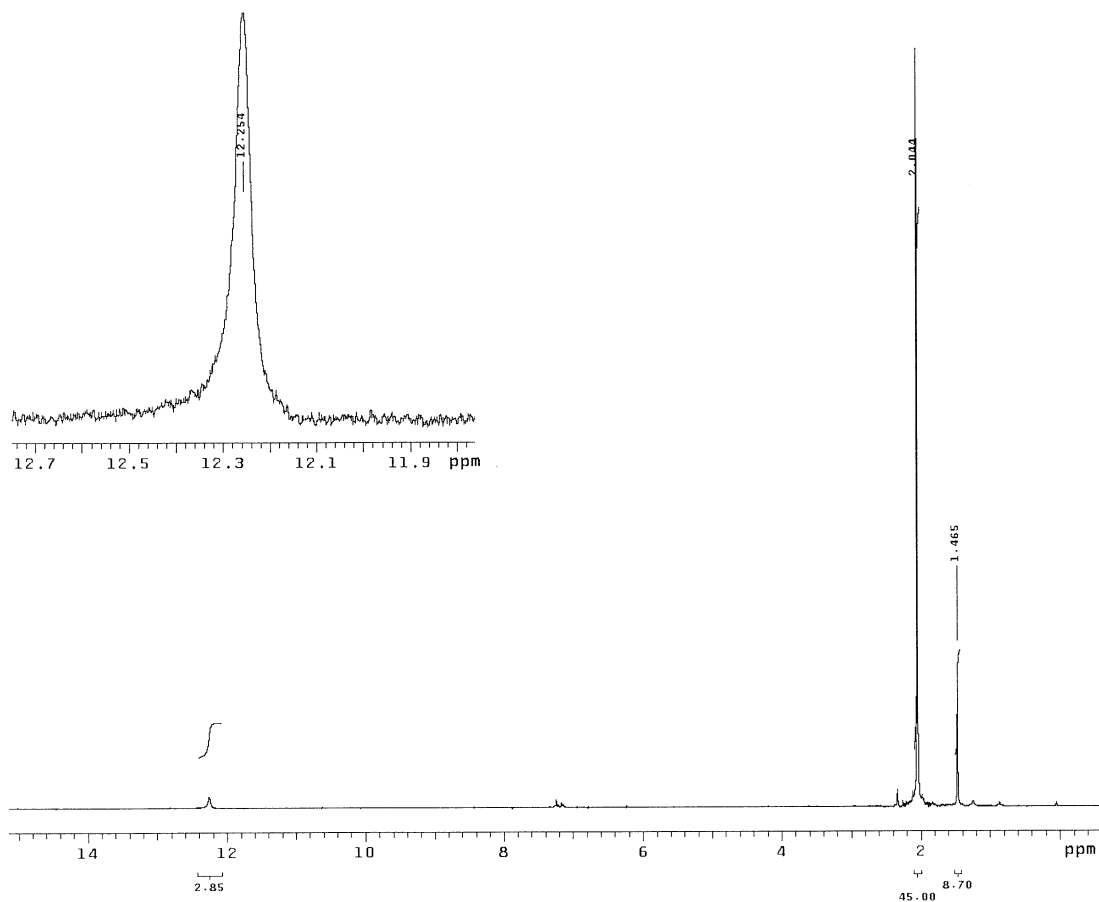
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[(\text{H}_3\text{N})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (**30**)



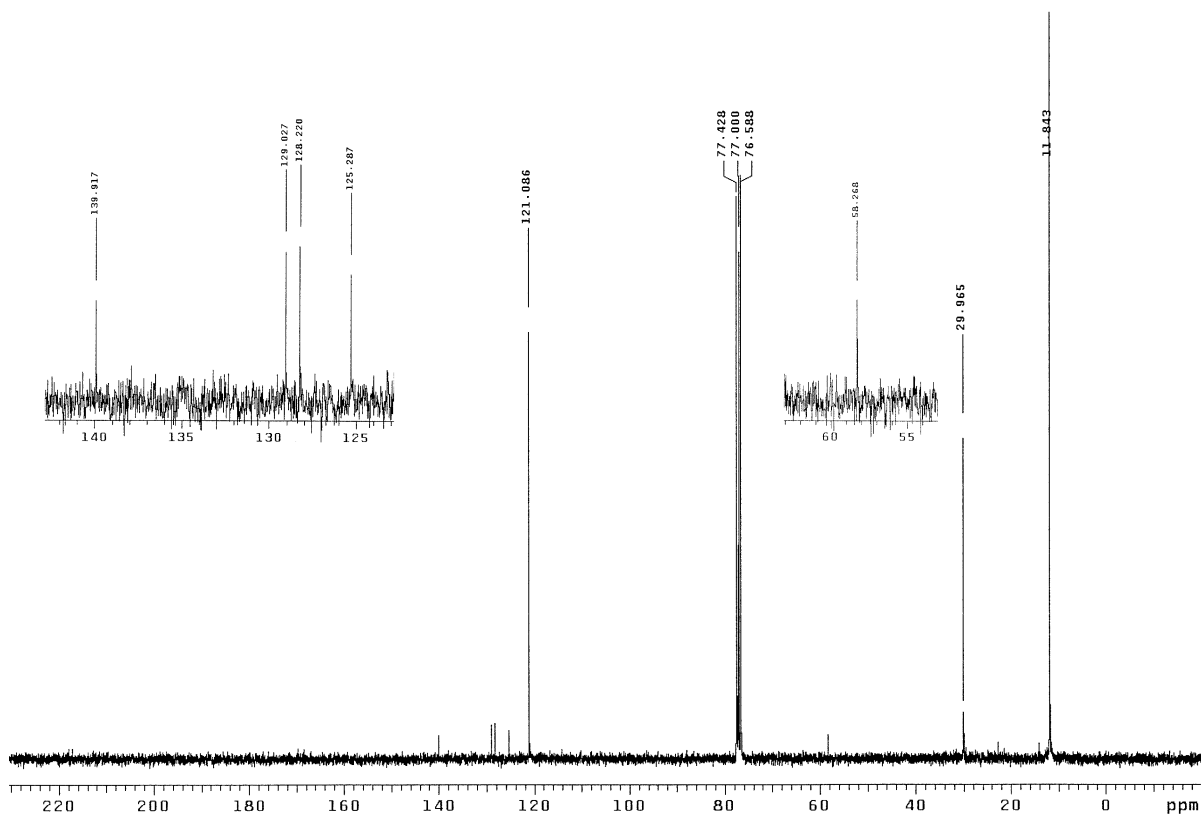
IR (en KBr) de $[(ArNC)Ag\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}\{CF_3SO_3\}]$ (**34**)



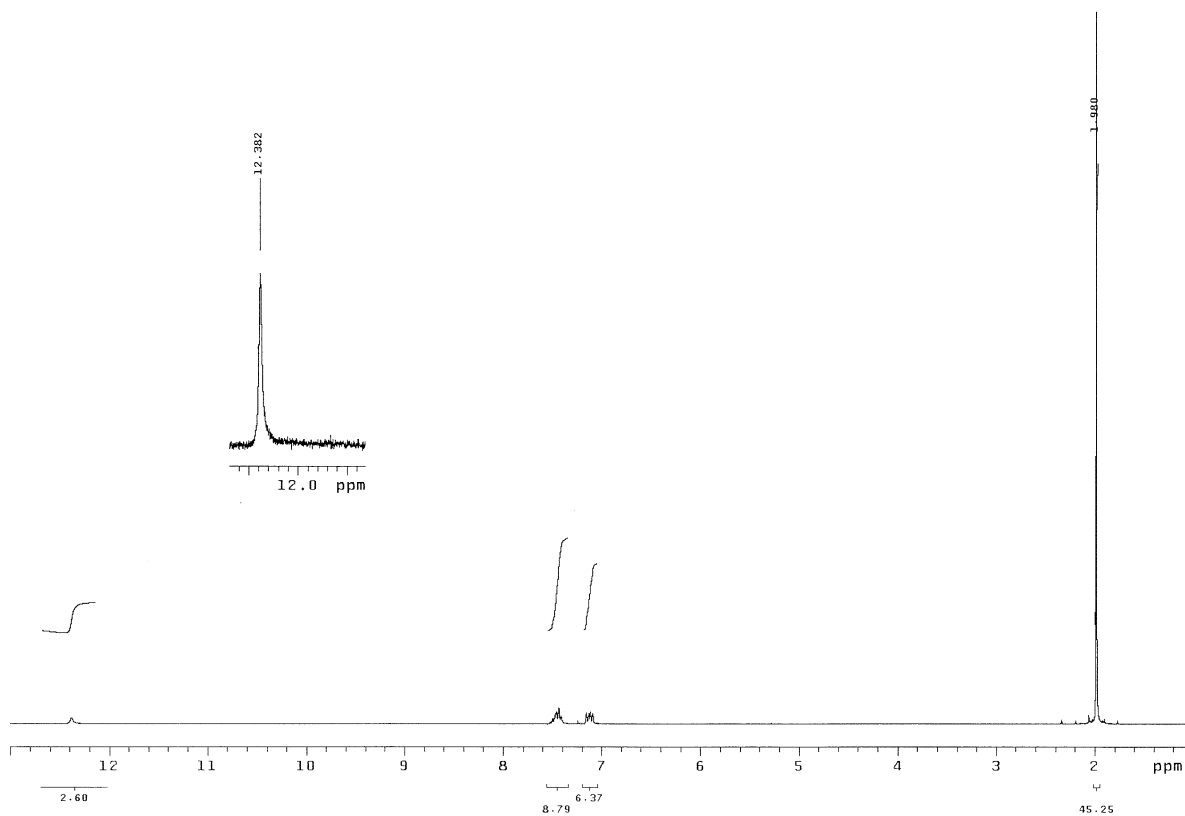
IR (en KBr) de $[(tBuNC)Ag\{\{\mu_3-NH\}_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}\}\{CF_3SO_3\}]$ (**36**)



RMN- ^1H (en CDCl_3) de $[(t\text{BuNC})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (**36**)

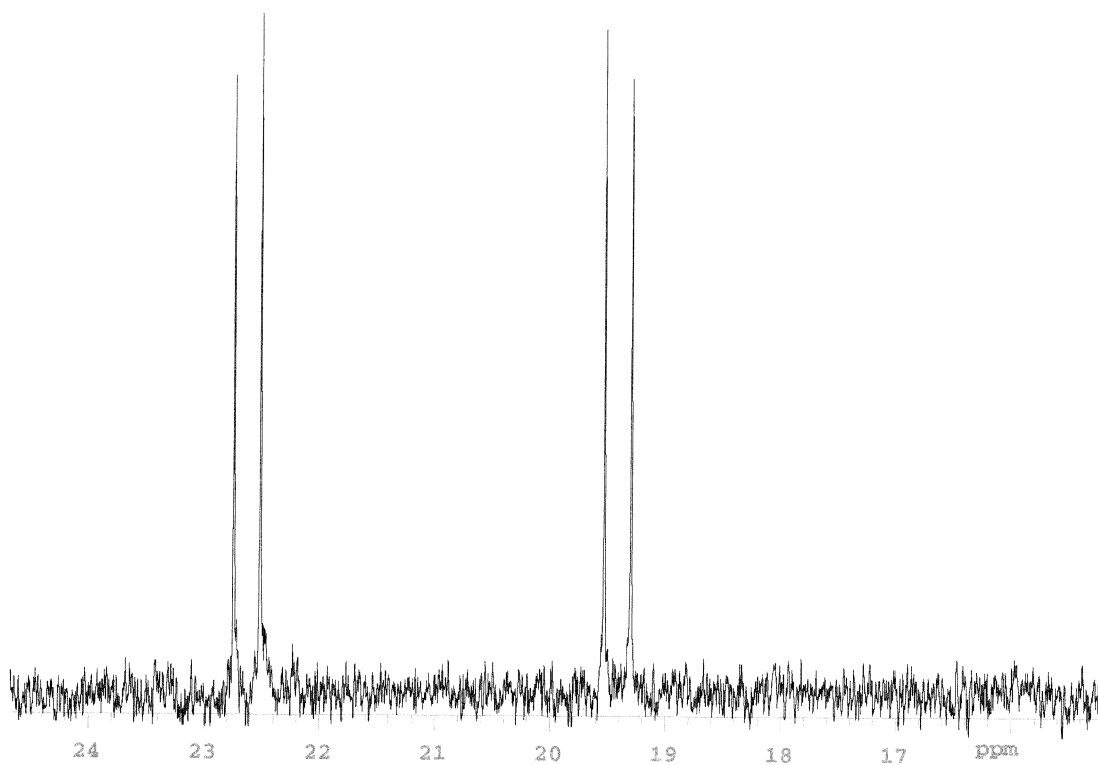


RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de $[(t\text{BuNC})\text{Ag}\{(\mu_3\text{-NH})_3\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-N})\}][\text{CF}_3\text{SO}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (**36**)

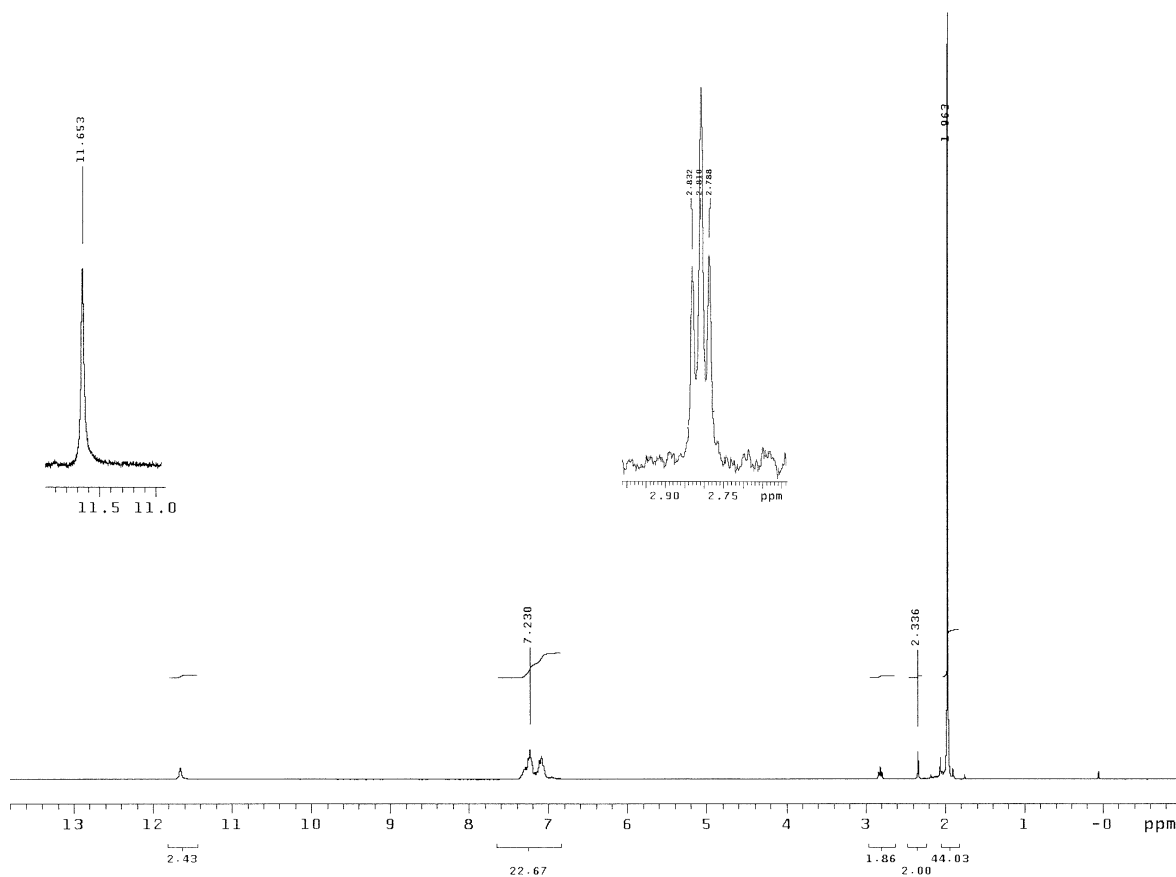


RMN-¹H (CDCl₃) de [(Ph₃P)Ag{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N))][CF₃SO₃]^{1/2}C₇H₈ (**38**)

| INDEX | FREQUENCY (PPM) | FREQUENCY (HZ) |
|-------|-----------------|----------------|
| 1 | 22.750 | 4602.068 |
| 2 | 22.518 | 4555.330 |
| 3 | 19.532 | 3951.177 |
| 4 | 19.301 | 3904.439 |

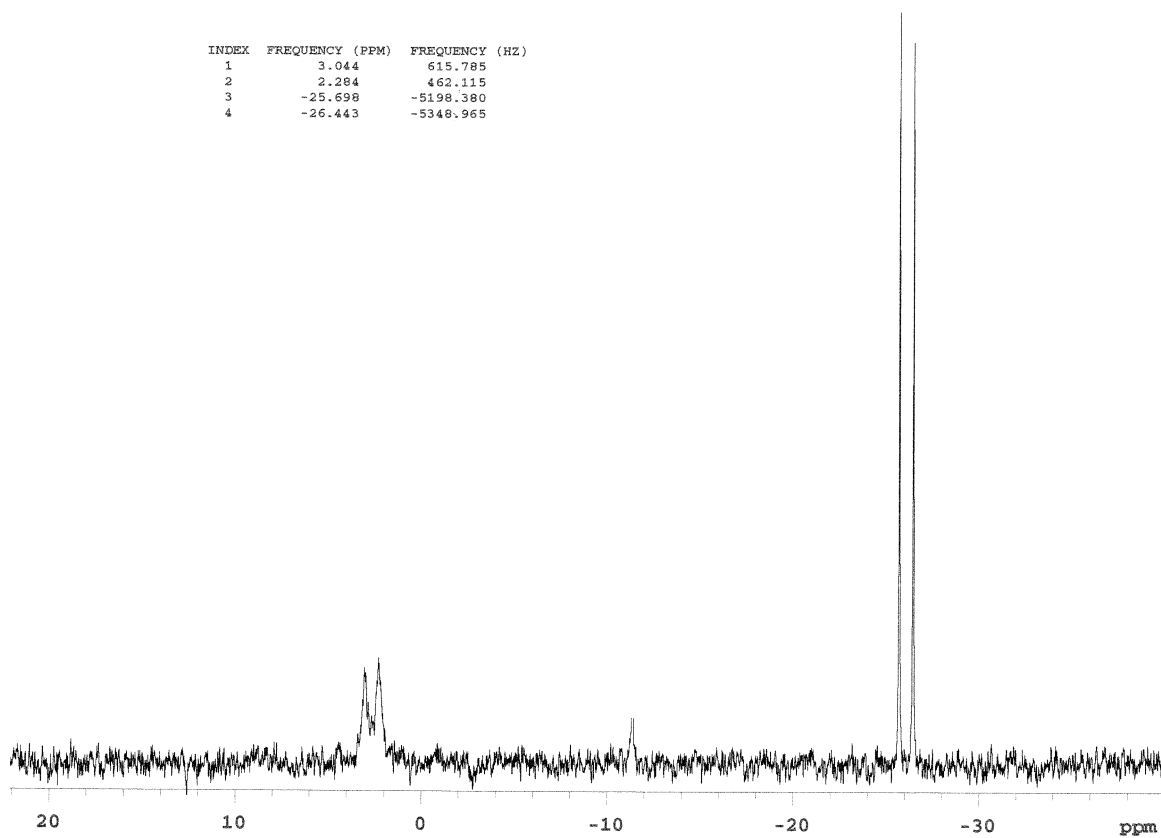


RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) de [(Ph₃P)Ag{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N))][CF₃SO₃]^{1/2}C₇H₈ (**38**)

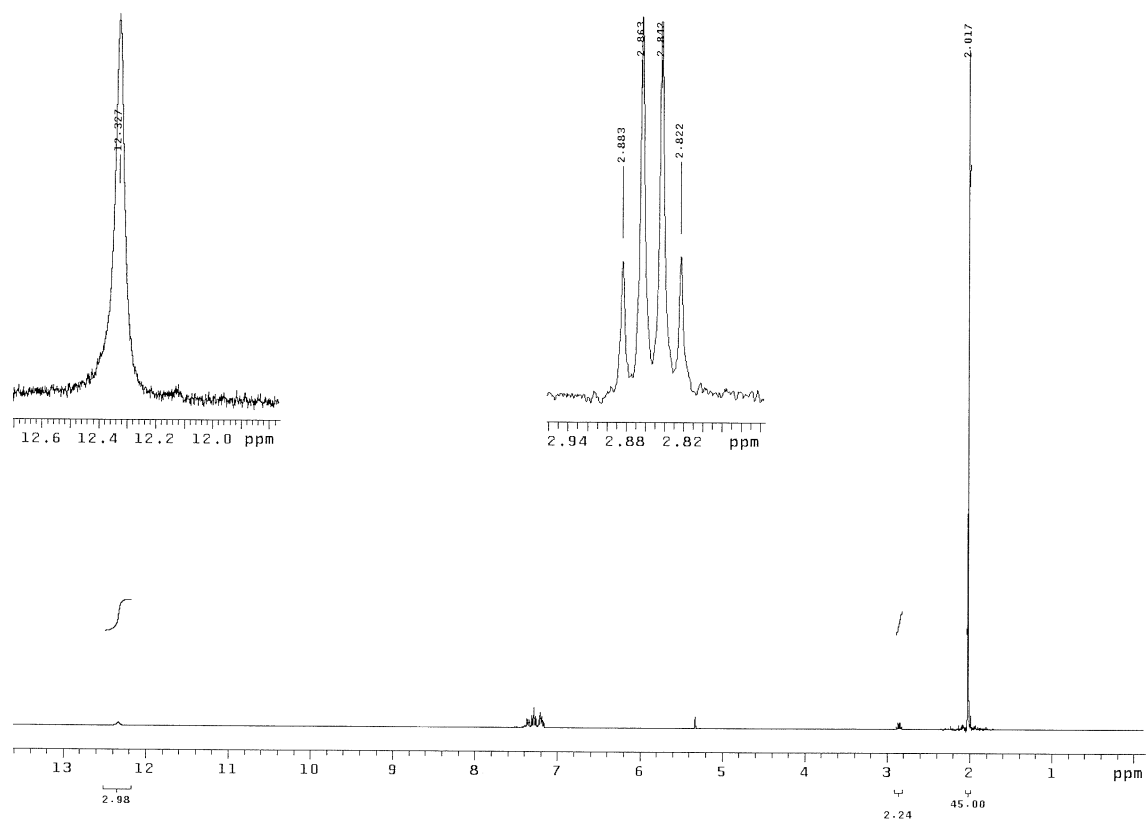


RMN-¹H (CDCl₃) de [(dppm)Cu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}][CF₃SO₃] \cdot ½C₇H₈ (**39**)

| INDEX | FREQUENCY (PPM) | FREQUENCY (HZ) |
|-------|-----------------|----------------|
| 1 | 3.044 | 615.785 |
| 2 | 2.284 | 462.115 |
| 3 | -25.698 | -5198.380 |
| 4 | -26.443 | -5348.965 |

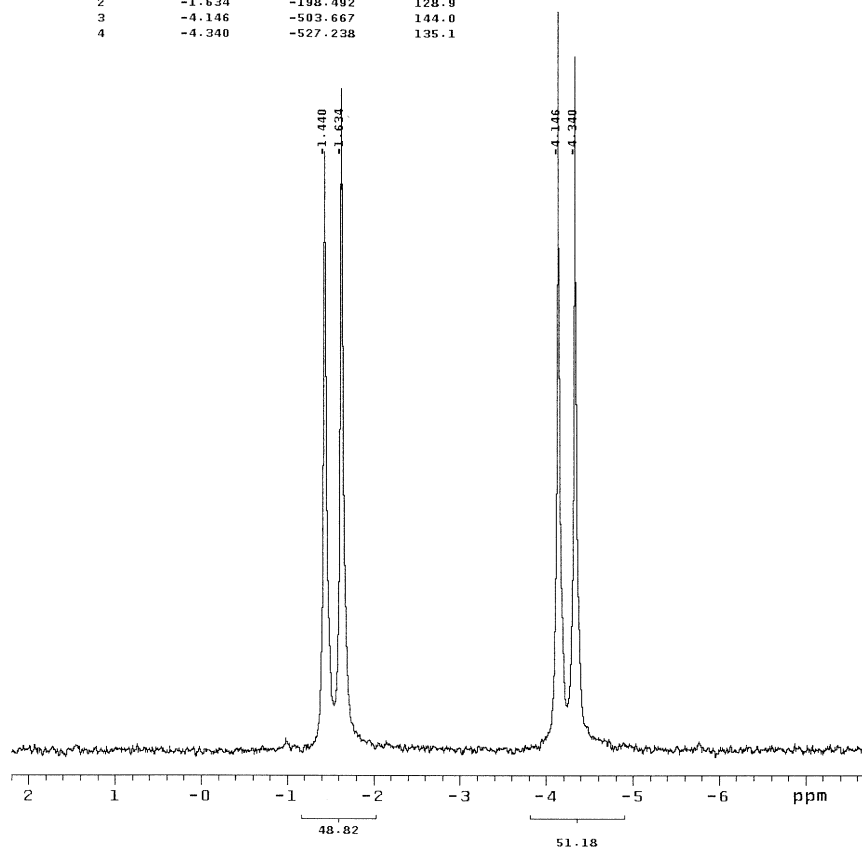


RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, -55 °C) de [(dppm)Cu{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}][CF₃SO₃] (**39**)

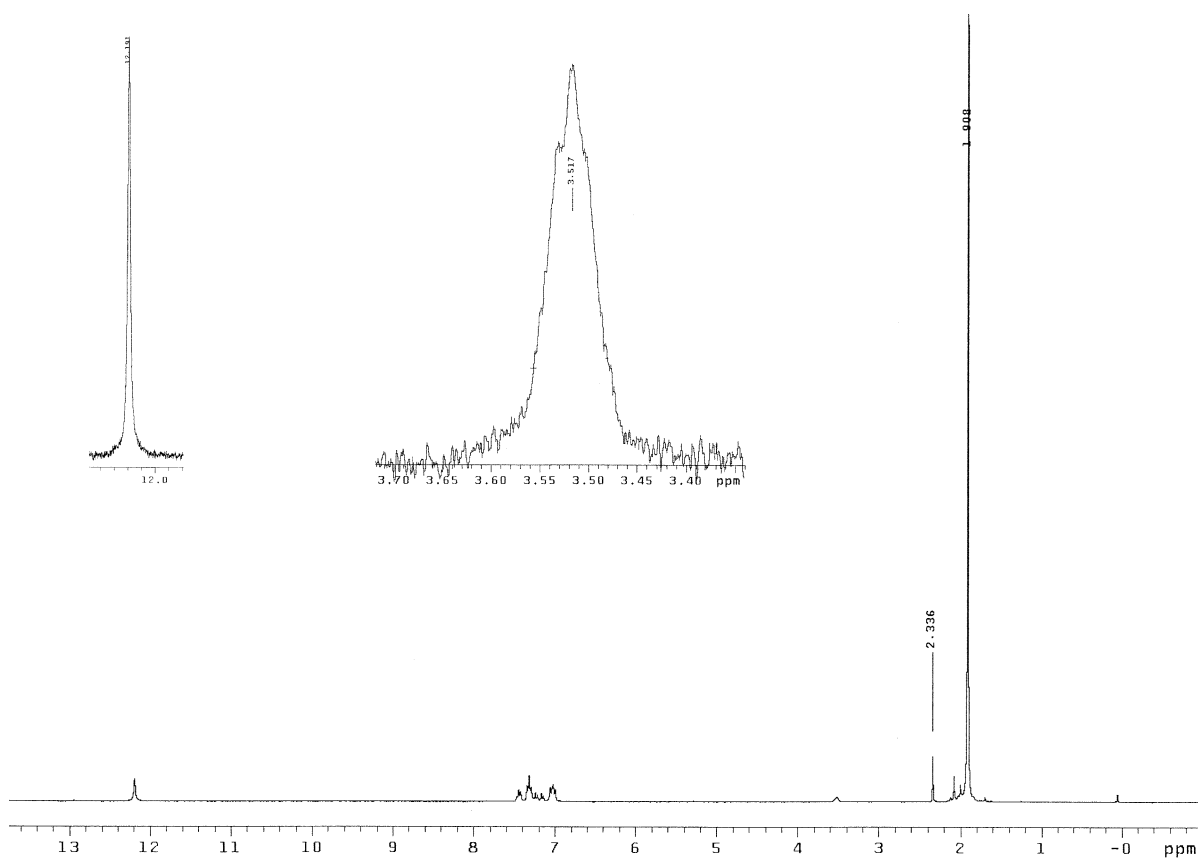


RMN-¹H (CDCl₃) de [(dppm)Ag{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}][CF₃SO₃] (**40**)

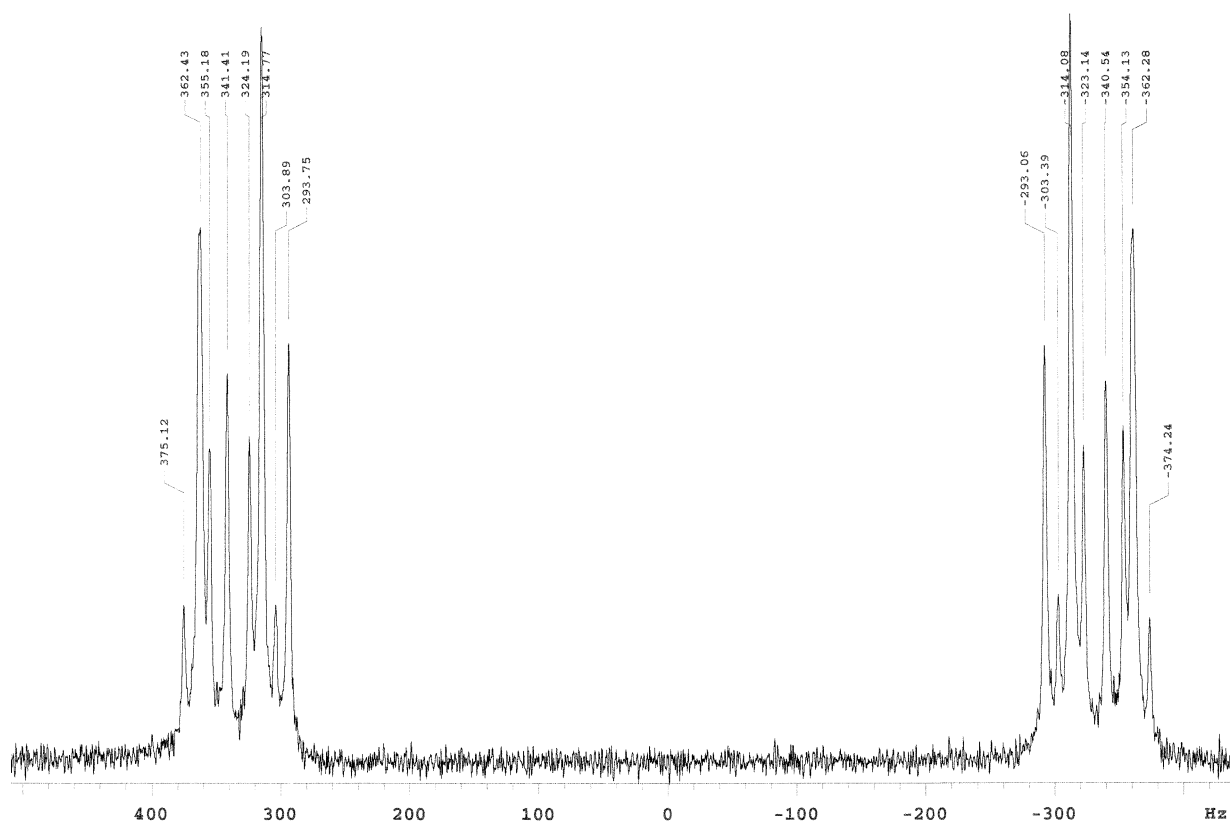
| INDEX | FREQUENCY (PPM) | FREQUENCY (HZ) | HEIGHT |
|-------|-----------------|----------------|--------|
| 1 | -1.440 | -174.921 | 116.5 |
| 2 | -1.634 | -198.492 | 128.9 |
| 3 | -4.146 | -503.667 | 144.0 |
| 4 | -4.340 | -527.238 | 135.1 |



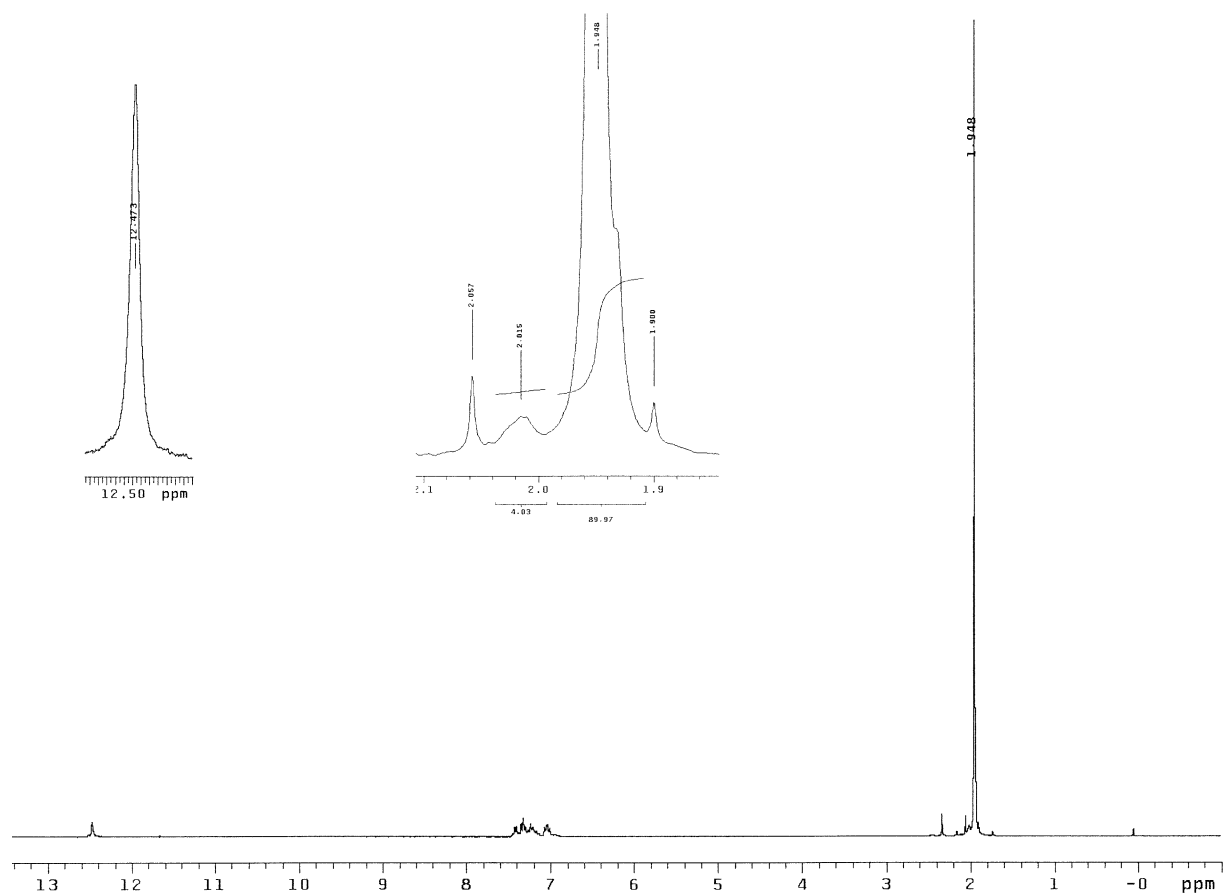
RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) de [(dppm)Ag{(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}][CF₃SO₃] (**40**)



RMN-¹H (CDCl₃) de $[\{Ag(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2(\mu-dppm)][CF_3SO_3\}_2 \cdot C_7H_8$ (**42**)

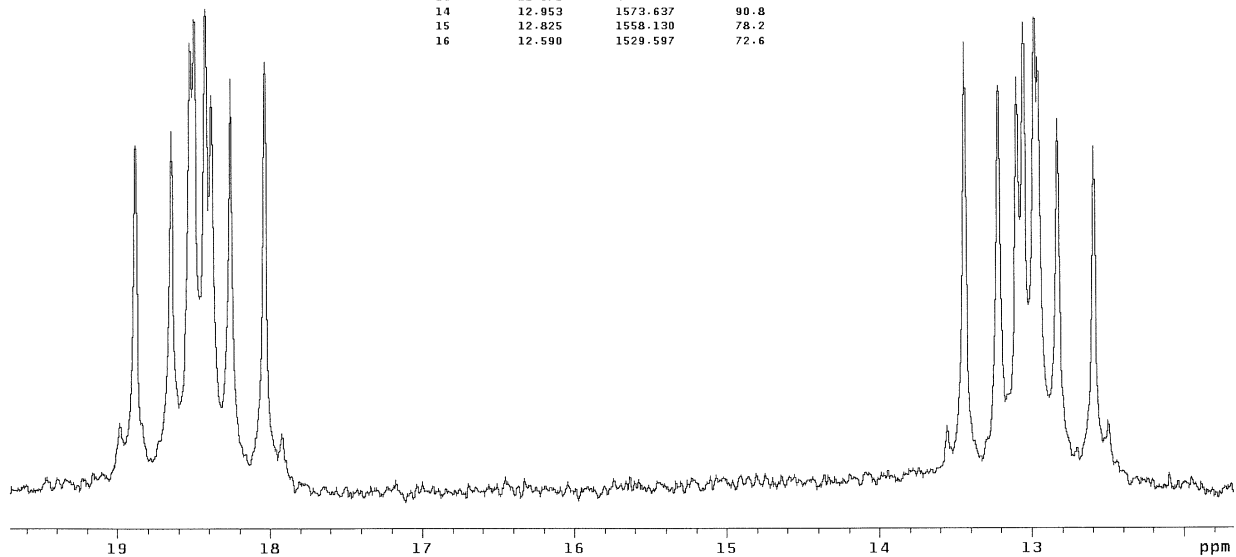


RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) de $[\{Ag(\mu_3-NH)_3Ti_3Cp^*_3(\mu_3-N)\}_2(\mu-dppm)][CF_3SO_3\}_2 \cdot C_7H_8$ (**42**)



RMN-¹H (en CDCl₃) de [{Ag(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}₂(μ-dppe)][CF₃SO₃]₂·C₇H₈ (**44**)

| INDEX | FREQUENCY (PPM) | FREQUENCY (HZ) | HEIGHT |
|-------|-----------------|----------------|--------|
| 1 | 18.880 | 2293.777 | 73.0 |
| 2 | 18.645 | 2265.245 | 75.8 |
| 3 | 18.523 | 2250.358 | 93.9 |
| 4 | 18.497 | 2247.257 | 98.6 |
| 5 | 18.421 | 2237.952 | 102.3 |
| 6 | 18.380 | 2232.990 | 83.1 |
| 7 | 18.257 | 2218.104 | 86.6 |
| 8 | 18.033 | 2190.812 | 89.9 |
| 9 | 13.438 | 1632.563 | 93.8 |
| 10 | 13.213 | 1605.271 | 85.0 |
| 11 | 13.091 | 1590.384 | 86.8 |
| 12 | 13.050 | 1585.422 | 101.1 |
| 13 | 12.978 | 1576.738 | 102.9 |
| 14 | 12.953 | 1573.637 | 90.8 |
| 15 | 12.825 | 1558.130 | 78.2 |
| 16 | 12.590 | 1529.597 | 72.6 |



RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) de [{Ag(μ₃-NH)₃Ti₃Cp*₃(μ₃-N)}₂(μ-dppe)][CF₃SO₃]₂·C₇H₈ (**44**)